

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 677**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2013 PCT/US2013/052662**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14051852**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013 E 13747923 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2900768**

54 Título: **Recubrimientos superhidrófobos duraderos**

30 Prioridad:

28.09.2012 US 201213631212
11.03.2013 US 201313793394

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2017

73 Titular/es:

UT-BATTELLE, LLC (100.0%)
P.O. Box 2008 One Bethel Valley Road, Ms-6258
Oak Ridge, TN 37831, US

72 Inventor/es:

SIMPSON, JOHN T.

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 606 677 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).

Recubrimientos superhidrófobos duraderos**DESCRIPCIÓN**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a recubrimientos superhidrófobos, y más particularmente a recubrimientos superhidrófobos que incluyen partículas que pueden unirse covalentemente a diversas superficies.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una superficie o partícula "super-hidrófoba" se define generalmente y se define en el presente documento como aquella que tiene un ángulo de contacto superior a 150 grados con una gota de agua. Los recubrimientos superhidrófobos (SH) han estado en desarrollo durante muchos años. Un motivo importante por el que los recubrimientos superhidrófobos no han sido ampliamente comercializados es debido a su falta inherente de durabilidad. Esta falta de durabilidad se produce por las propias partículas superhidrófobas, porque estas partículas no solo repelen el agua, sino que también generalmente repelen aglutinantes que podrían usarse para unir las a diversas superficies. Por tanto, con el fin de vencer las fuerzas de repulsión de los aglutinantes frecuentemente necesita añadirse una cantidad significativa de aglutinante. Un problema surge, sin embargo, debido a que en algunos casos la cantidad de aglutinante requerida para unir las partículas superhidrófobas destruye el comportamiento superhidrófobo del recubrimiento que tiene la topología superficial a escala nanométrica requerida para permitir que las partículas superhidrófobas sean superhidrófobas.

Adicionalmente, los recubrimientos superhidrófobos normalmente solo son superhidrófobos en la superficie externa del recubrimiento. Una vez la superficie externa se erosiona, la superficie ya no es superhidrófoba. Esta pérdida de superhidrofobia es debida a las partículas superhidrófobas o estructura que se eliminan de la superficie. Las partículas que están por debajo de la superficie generalmente tienen sus nanoporos y superficies nanotexturizadas obstruidos con el material de recubrimiento subyacente, haciéndolas normalmente no superhidrófobas.

30

En un proceso de pulverización de polvo electrostático estándar, el polvo de resina seco se pulveriza electrostáticamente sobre un sustrato eléctricamente conectado a tierra dado. El polvo eléctricamente cargado se adhiere al sustrato conectado a tierra por fuerzas electrostáticas. Cuando el polvo de resina seco se cura, se une bien al sustrato.

35

Un recubrimiento superhidrófobo duradero capaz de convertir una superficie en superhidrófoba sería extremadamente valioso. Las aplicaciones de tales superficies son casi infinitas. Por ejemplo, un parabrisas de coche superhidrófobo sería prácticamente impermeable al agua de lluvia; y un casco de barco superhidrófobo minimizaría la fricción entre el casco y el agua. Por tanto, existe la necesidad de fijar partículas superhidrófobas a diversas superficies de forma que el recubrimiento resultante sea duradero y retenga sus características superhidrófobas.

40

SUMARIO DE LA INVENCION

La materia de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-23 como se adjuntan.

45

Diversas realizaciones de la presente invención resuelven los problemas anteriormente identificados, proporcionando un recubrimiento superhidrófobo que puede incluir un polvo superhidrófobo con partículas superhidrófobas que tienen una topología superficial nanoestructurada tridimensional que define poros, y una resina. Las partículas superhidrófobas pueden incorporarse dentro de la resina. Según ciertas realizaciones, la resina no llena completamente los poros de las partículas superhidrófobas, de forma que se preserva la topología superficial tridimensional de las partículas superhidrófobas.

50

Las partículas superhidrófobas pueden comprender un recubrimiento hidrófobo. El recubrimiento hidrófobo puede adaptarse a la superficie de la partícula superhidrófoba para preservar la topología superficial nanoestructurada de la partícula. La partícula superhidrófoba puede comprender una partícula de tierra de diatomeas. Las partículas de tierra de diatomeas tienen una topología superficial nanoestructurada. Cuando, según diversas realizaciones, una partícula de tierra de diatomeas se recubre con un recubrimiento hidrófobo, la partícula de tierra de diatomeas puede retener su topología superficial nanoestructurada incluso después de recubrirse con el recubrimiento hidrófobo. Según diversas realizaciones, cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas pueden tener un núcleo poroso. El núcleo poroso de las partículas superhidrófobas puede ser hidrófilo. La tierra de diatomeas es un ejemplo de un núcleo poroso que es naturalmente hidrófilo. El núcleo poroso de las partículas superhidrófobas puede ser un silicato. El silicato puede grabarse para proporcionar la topología superficial nanoestructurada.

60

La resina en la que las partículas superhidrófobas se incorporan puede ser hidrófoba. Puede usarse una variedad de polímeros como resina. Como se usa en el presente documento, el término "resina" significa cualquier polímero

65

orgánico sólido o líquido sintético o que existe de forma natural y no se limita a los materiales obtenidos de exudaciones que existen de forma natural de ciertas plantas.

5 El volumen de poro de la partícula superhidrófoba puede ser inferior al 50 % relleno por la resina. El diámetro de la partícula superhidrófoba puede estar entre 0,1 - 20 μm o entre 1 y 20 μm . El diámetro de las partículas superhidrófobas puede estar entre 10 - 20 μm . Para los fines de la presente solicitud, el término "volumen de poro" se refiere a una fracción del volumen de huecos con respecto al volumen total de una partícula. El término "volumen de poro", como se usa en el presente documento, significa lo mismo que "porosidad" o "fracción de huecos". El volumen de poro puede expresarse bien como una fracción, entre 0 y 1, o bien como un porcentaje, entre el 0 y el 100 %. El volumen de poro de una partícula puede medirse por cualquier método conocido que incluye métodos directos, métodos ópticos, métodos de tomografía computerizada, métodos de imbibición, métodos de evaporación de agua, porosimetría de intrusión de mercurio, métodos de expansión de gas, termoporosimetría y métodos crioporométricos.

15 La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede ser entre 1:4 y 1:20 en volumen, entre 1:5 y 1:7 en volumen, entre 1:1 y 1:4 en volumen, o entre 1:1,5 y 1:2,5 en volumen. Por ejemplo, la relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede ser aproximadamente 1:6 en volumen o aproximadamente 1:2 en volumen.

20 Un polvo precursor para un recubrimiento superhidrófobo puede incluir un polvo superhidrófobo que tiene partículas superhidrófobas y una pluralidad de partículas de resina. Las partículas superhidrófobas tienen una topología superficial tridimensional que comprende poros. Las partículas de resina pueden incluir un material de resina, que es capaz, cuando se cura, de rodear e incorporar las partículas superhidrófobas, mientras que no rellena completamente los poros de las partículas superhidrófobas.

25 El diámetro de las partículas de resina puede ser entre 1-100 μm . Según ciertas realizaciones, el diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro de las partículas superhidrófobas, pero generalmente no superior a 20 veces el diámetro de las partículas superhidrófobas. Según ciertas realizaciones, el diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro de las partículas superhidrófobas, pero generalmente no superior a 4 veces el diámetro de las partículas superhidrófobas. El diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro promedio de las partículas superhidrófobas, pero generalmente no superior a 10 veces el diámetro de las partículas superhidrófobas. Según otras realizaciones, el diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro promedio de las partículas superhidrófobas, pero generalmente no superior a 2 veces el diámetro de las partículas superhidrófobas.

35 Un método de aplicación de un recubrimiento superhidrófobo a una superficie puede incluir las etapas de proporcionar un polvo precursor para un recubrimiento superhidrófobo. El polvo precursor puede tener una pluralidad de partículas superhidrófobas. Las partículas superhidrófobas pueden tener una topología superficial tridimensional que comprende poros. El polvo precursor también puede incluir una pluralidad de partículas de resina. Las partículas de resina pueden incluir un material de resina que es capaz, cuando se cura, de rodear e incorporar las partículas superhidrófobas dentro de la resina, pero no de llenar completamente los poros de las partículas superhidrófobas. El polvo precursor puede aplicarse a la superficie. La resina puede curarse para unir la resina a la superficie y para rodear y/o para incorporar las partículas superhidrófobas en la resina.

45 La resina puede ser hidrófoba. La partícula superhidrófoba puede incluir un material de núcleo poroso y un recubrimiento hidrófobo. El recubrimiento hidrófobo puede adaptarse a la superficie del material de núcleo poroso para preservar la topología superficial nanoestructurada. El material de núcleo poroso puede ser hidrófilo.

50 El material de núcleo poroso puede incluir un silicato. El silicato puede grabarse para proporcionar una topología superficial nanoestructurada. El material de núcleo poroso puede incluir tierra de diatomeas. El volumen de poro de la partícula superhidrófoba puede ser inferior al 50 % llenado por la resina. El diámetro de la partícula superhidrófoba puede estar entre 0,1 - 20 μm o aproximadamente 1 μm . El diámetro de las partículas superhidrófobas puede estar entre 10 - 20 μm . La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede estar entre 1:4 y 1:20 en volumen o entre 1:1 y 1:4 en volumen. La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede ser entre 1:5 y 1:7 en volumen o entre 1:1,5 y 1:2,5 en volumen. La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede ser aproximadamente 1:6 en volumen o aproximadamente 1:2 en volumen. Una capa de partículas de resina puede aplicarse a la superficie antes de aplicar el polvo precursor a la superficie. El polvo precursor puede aplicarse a la superficie por un proceso de pulverización electrostática.

60 Según diversas otras realizaciones, la presente invención proporciona cada partícula de recubrimiento con tanto superficies hidrófilas como hidrófobas.

65 Las partículas superhidrófobas según diversas realizaciones pueden emplearse como recubrimientos para diversas superficies y sustratos; en pintura resistente al agua; en epoxis resistentes al agua; en polímeros y mezclas; en productos de madera; en o sobre vendas; en o sobre recubrimientos ópticos; o en diversos tejidos, tales como los usados en ropa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 Se muestran en los dibujos realizaciones que son actualmente preferidas, entendiéndose que la invención no se limita a las disposiciones e instrumentalidades mostradas, en los que:

Figuras 1a - 1f: son fotogramas de un vídeo que demuestran la superhidrofobia de un cable de luz de aluminio recubierto según una realización de la presente invención;

10 Figura 2: es un diagrama químico de una partícula anfótera rica en silicio a modo de ejemplo con sitios superhidrófobos y reticulables (agente de acoplamiento);

Figuras 3a - 3b: son diagramas químicos de sitios superhidrófobos a modo de ejemplo;

15 Figuras 4a - 4b: son diagramas químicos de un agente de acoplamiento a modo de ejemplo;

Figura 5: es un diagrama esquemático que muestra una pluralidad de partículas superhidrófobas covalentemente unidas a la superficie de un aglutinante polimérico, que a su vez se une a un sustrato;

20 Figura 6: es un diagrama esquemático que muestra una pluralidad de partículas superhidrófobas covalentemente unidas a la superficie de un aglutinante polimérico y una pluralidad de partículas superhidrófobas incorporadas en el aglutinante polimérico, que a su vez se une a un sustrato;

25 Figura 7: es un diagrama esquemático que muestra una pluralidad de partículas superhidrófobas incorporadas en un aglutinante polimérico, que a su vez se une a un sustrato; y

Figura 8: muestra los resultados de una prueba de abrasión de Taber de tierra de diatomeas superhidrófoba (SHDE) pulverizada junto con un aglutinante sobre una placa de acero.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Según diversas realizaciones, un recubrimiento superhidrófobo puede incluir un polvo superhidrófobo con partículas superhidrófobas y una resina. Las partículas superhidrófobas pueden tener una topología superficial nanoestructurada tridimensional que define poros. Las partículas superhidrófobas pueden incorporarse dentro de la resina, de forma que al menos algunas de las partículas superhidrófobas estén completamente envueltas por o rodeadas por la resina. Como se usa en el presente documento, el término "incorporado" significa encerrar firmemente en una masa envolvente. El término "incorporado", por tanto, incluye no solo partículas que están completamente rodeadas o envueltas por la resina, sino también partículas que están solo parcialmente envueltas, encerradas o rodeadas en la resina rodeada. Según diversas realizaciones, un recubrimiento superhidrófobo puede incluir una pluralidad de partículas superhidrófobas que incluyen algunas partículas completamente incorporadas y algunas partículas parcialmente incorporadas. Las partículas completamente incorporadas residen completamente dentro de una capa de resina de forma que están rodeadas por todos los lados por la resina. Las partículas parcialmente incorporadas tienen porciones de su área superficial que sobresalen más allá de de la superficie de la capa de resina. Las partículas que sobresalen, parcialmente incorporadas, pueden conferir superhidrofobia a la superficie del recubrimiento. Las partículas completamente incorporadas permiten que el recubrimiento siga siendo superhidrófobo incluso después de que la superficie del recubrimiento se erosione o lije. Cuando la superficie del recubrimiento se erosiona o lija, algunas o todas las partículas parcialmente incorporadas pueden eliminarse, pero algunas o todas las partículas completamente incorporadas pueden estar expuestas en la superficie del recubrimiento. Las partículas expuestas pueden entonces servir para conferir superhidrofobia a la superficie del recubrimiento.

Un motivo por el que las partículas completamente incorporadas son capaces de mantener su superhidrofobia una vez se exponen a la superficie después del lijado o erosión es que, a pesar de estar completamente incorporadas dentro de la resina, la resina no llena completamente los poros o cubre completamente las partículas superhidrófobas. Como la resina no llena completamente los poros o cubre completamente las partículas superhidrófobas, se preserva la topología superficial tridimensional de las partículas superhidrófobas. La resina puede ser capaz de ser fundida y mezclada con las partículas superhidrófobas (SH) sin llenar completamente los poros de las partículas superhidrófobas y/o sin cubrir todas las superficies nanotexturizadas de las partículas superhidrófobas. Según ciertas realizaciones, las partículas superhidrófobas pueden repeler la resina para preservar un volumen de aire dentro del núcleo poroso de cada partícula superhidrófoba. El grado al que la resina llena los poros de las partículas superhidrófobas debe definirse en más detalle en lo sucesivo.

Diversas realizaciones describen cómo modificar las técnicas de recubrimiento de polvo por pulverización electrostática existentes de forma que el recubrimiento resultante esté bien unido, sea duradero y superhidrófobo (SH). Diversas realizaciones combinan resinas de polvo seco con polvo de sílice amorfa nanotexturizado

65

superhidrófobo para formar un recubrimiento bien unido que es tanto superhidrófobo en la superficie como es todavía superhidrófobo cuando la superficie externa se erosiona, por ejemplo, lijando la superficie externa.

Realizaciones adicionales se refieren a un polvo precursor que comprende partículas superhidrófobas y partículas de resina. Tales realizaciones permiten que partículas superhidrófobas, tales como sílice nanotexturizada superhidrófoba, se unan covalentemente a un aglutinante polimérico mientras que retienen el carácter superhidrófobo de la partícula. Según diversas realizaciones, una partícula superhidrófoba, tal como un polvo de sílice nanotexturizado superhidrófobo (por ejemplo, tierra de diatomeas superhidrófoba), puede unirse covalentemente a uno o más aglutinantes poliméricos, tales como poliuretano o epoxi. El aglutinante polimérico puede entonces unirse a una variedad de sustratos según métodos conocidos.

Partículas superhidrófobas

Una superficie o partícula "hidrófoba" se define generalmente y se define en el presente documento como aquella que tiene un ángulo de contacto de 90 grados a 150 grados con una gota de agua. Una superficie o partícula "superhidrófoba" se define generalmente y se define en el presente documento como aquella que tiene un ángulo de contacto superior a 150 grados con una gota de agua. El máximo ángulo de contacto posible que puede lograrse entre una gota de agua y una superficie es 180 grados.

Cada una de las partículas superhidrófobas puede comprender un recubrimiento hidrófobo. El recubrimiento hidrófobo puede adaptarse a la superficie de cada partícula superhidrófoba, para preservar la topología superficial nanoestructurada.

Cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas pueden incluir un núcleo poroso y/o un material de núcleo poroso. El núcleo poroso y/o el material de núcleo poroso pueden ser hidrófilos. El núcleo poroso y/o el material de núcleo poroso de las partículas superhidrófobas pueden ser un silicato. El silicato puede grabarse para proporcionar la topología superficial nanoestructurada. Según algunas realizaciones, la partícula superhidrófoba puede comprender una o más partículas de tierra de diatomeas. La química superficial del núcleo poroso y/o el material de núcleo poroso puede cambiarse de hidrófila a hidrófoba por la aplicación de un recubrimiento hidrófobo. El recubrimiento hidrófobo puede adaptarse a la superficie del material de núcleo poroso, para preservar la topología superficial nanoestructurada.

El diámetro de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas y/o el diámetro promedio de las partículas superhidrófobas pueden estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5, 15, 15,5, 16, 16,5, 17, 17,5, 18, 18,5, 19, 19,5, 20, 20,5, 21, 21,5, 22, 22,5, 23, 23,5, 24, 24,5 y 25 μm a una atmósfera de presión. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el diámetro de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas y/o el diámetro promedio de las partículas superhidrófobas pueden ser de 0,1 - 20 μm , de 1 - 20 μm , o de 10-20 μm .

El volumen de poro de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas y/o el volumen de poro promedio de las partículas superhidrófobas pueden estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18, 0,19, 0,2, 0,21, 0,22, 0,23, 0,24, 0,25, 0,26, 0,27, 0,28, 0,29, 0,3, 0,31, 0,32, 0,33, 0,34, 0,35, 0,36, 0,37, 0,38, 0,39, 0,4, 0,41, 0,42, 0,43, 0,44, 0,45, 0,46, 0,47, 0,48, 0,49 y 0,5 ml/g. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el volumen de poro de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas y/o el volumen de poro promedio de las partículas superhidrófobas pueden ser 0,1 - 0,3 ml/g.

El área superficial de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas y/o el área superficial promedio de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas pueden estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115 y 120 m^2/gm . Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el área superficial de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas y/o el área superficial promedio de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas pueden ser 1 - 100 m^2/gm .

Se describen en detalle polvos superhidrófobos espinodales diferencialmente grabados en la patente de EE.UU. N.º 7.258.731 a D'Urso et al., concedida el 21 de agosto de 2007, que se incorpora por este documento por referencia en su totalidad, y consiste en sílice nanoporosa y nanotexturizada (una vez el borato se ha eliminado por grabado). Tales polvos superhidrófobos espinodales diferencialmente grabados pueden emplearse como partículas superhidrófobas según diversas realizaciones.

Se describe en detalle tierra de diatomeas superhidrófoba (SHDE) en la patente de EE.UU. N.º 8.216.674 a Simpson et al., concedida el 10 de julio de 2012, que se incorpora por este documento por referencia en su totalidad. Tales

partículas de tierra de diatomeas superhidrófobas pueden emplearse como las partículas superhidrófobas según diversas realizaciones.

5 Diversas realizaciones se refieren a partículas nanotexturizadas superhidrófobas que se unen covalentemente simultáneamente, tales como sílice nanotexturizada superhidrófoba, a un aglutinante polimérico mientras que mantienen el comportamiento superhidrófobo de las partículas superhidrófobas. Las partículas superhidrófobas pueden unirse covalentemente al aglutinante polimérico y posteriormente el aglutinante puede unirse a casi cualquier tipo de sustrato.

10 Diversas realizaciones describen un recubrimiento superhidrófobo robusto basado en particulados anfóteros, además de un método de formación de un recubrimiento superhidrófobo robusto basado en particulados anfóteros. Para los fines de la presente invención, el término particulado "anfótero" o partícula "anfótera" significa un particulado o partícula que tiene constituyentes químicos que tienen características opuestas, de forma que la partícula global tiene tanto características superhidrófobas como hidrófilas.

15 Según diversas realizaciones, partículas ricas en sílice con características y poros de tamaño de micrómetros y nanómetros (por ejemplo, tierra de diatomeas, sílice pirogénica) pueden modificarse para presentar comportamiento superhidrófobo, mientras que también se unen covalentemente a aglutinantes poliméricos. La tierra de diatomeas normalmente contiene del 80 % al 95 % de sílice en peso, mientras que la sílice pirogénica normalmente contiene aproximadamente >96 % de sílice en peso. Para los fines de la presente solicitud, el término "rico en sílice" incluye cualquier composición que incluye superior o igual al 50 % de sílice en peso. Según la presente solicitud, una composición "rica en sílice" puede tener una cantidad de sílice en un intervalo dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse del 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 y 100 % en peso. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, según la presente solicitud, una composición "rica en sílice" puede tener una cantidad de sílice en un intervalo del 50 al 100 % en peso

25 En términos de energía superficial, las partículas tienen una naturaleza dual (anfótera) que consiste en áreas superhidrófobas y áreas hidrófilas.

30 Las áreas superhidrófobas pueden proporcionar sitios de energía superficial baja a cada partícula. Según diversas realizaciones, un sitio de energía superficial baja puede tener una energía superficial dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 y 40 dinas/cm. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, según diversas realizaciones, un sitio de energía superficial baja puede tener una energía superficial inferior a 25 dinas/cm o una energía superficial de 18 a 25 dinas/cm.

40 Por otra parte, las áreas hidrófilas pueden comprender grupos funcionales que proporcionan sitios de energía superficial alta a cada partícula. Según diversas realizaciones, un sitio de energía superficial alta puede tener una energía superficial dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 y 80 dinas/cm. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, según diversas realizaciones, un sitio de energía superficial alta puede tener una energía superficial de 50 dinas/cm a aproximadamente 73 dinas/cm. Los grupos funcionales de las áreas hidrófilas pueden unirse covalentemente a aglutinantes poliméricos. Para los fines de la presente invención, el término "covalentemente unido" significa un enlace químico que implican compartir un par de electrones entre átomos en una molécula. La Figura 2 proporciona una estructura química a modo de ejemplo de una molécula en partículas anfótera rica en sílice con sitios hidrófobos e hidrófilos. La población de los sitios hidrófobos domina la superficie de la partícula y esto es por lo que las partículas presentan propiedades superhidrófobas aún cuando existen sitios hidrófilos. Los sitios de energía superficial baja (superhidrófobos) están basado tanto en una secuencia de grupos metileno (CH₂) que terminan en un grupo metilo (CH₃) como en una secuencia de fluorocarbonos (CF₂) que terminan en un grupo metilo (CH₃). Los agentes de acoplamiento consisten en grupos reticulables tales como aminas (NH₂) o anillos de epóxido (C₂H₃O).

55 Según diversas realizaciones, la funcionalización de partículas, es decir, el proceso para proporcionar una partícula con una característica anfótera, de forma que la partícula comprenda tanto áreas superhidrófobas como áreas hidrófilas, puede producirse mediante reacciones de hidrólisis en una disolución de monocapas de auto-ensamblaje (SAM).

60 Pueden crearse sitios superhidrófobos usando: fluoromonómeros como silanos basados en flúor tales como (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)triclorsilano (C₁₀H₄C₁₃F₁₇Si), como se muestra en la Figura 3a; o monómeros de hidrocarburos parafínicos (por ejemplo, silanos basados en alquilo tales como n-octadeciltriclorsilano (C₁₈H₃₇C₁₃Si)), como se muestra en la Figura 3b.

65 Pueden crearse sitios hidrófilos, es decir, sitios que van a usarse para la unión polimérica, usando: silanos de

acoplamiento con grupos funcionales, tales como (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano ($C_9H_{20}O_5Si$), como se muestra en la Figura 4a; o (3-trimetoxisililpropil)dielilen-triamina ($C_{10}H_{27}N_3O_3Si$), como se muestra en la Figura 4b.

5 Dependiendo del tipo de silanos que vayan a usarse para la modificación superficial de la partícula, la concentración de monocapas de auto-ensamblaje (SAM) y la reacción cinética deben optimizarse con el fin de proporcionar sitios de unión sin sacrificar las propiedades superhidrófobas de las partículas.

10 Dependiendo del tipo de silano usado, pueden requerirse grados variables de cobertura de cada superficie de la partícula con sitios superhidrófobos para convertir la partícula global en suficientemente superhidrófoba. Cada partícula de entre la pluralidad de partículas puede tener el mismo grado o un grado diferente de hidrofobia o superhidrofobia. Dependiendo de la aplicación final, una o más partículas pueden tener un grado de superhidrofobia, como se mide por un ángulo de contacto con una gota de agua, dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 150, 150,5, 151, 151,5, 152, 152,5, 153, 153,5, 154, 154,5, 155, 155,5, 156, 156,5, 157, 157,5, 158, 158,5, 159, 159,5, 160, 160,5, 161, 161,5, 162, 162,5, 163, 163,5, 164, 164,5, 165, 165,5, 166, 166,5, 167, 167,5, 168, 168,5, 169, 169,5, 170, 170,5, 171, 171,5, 172, 172,5, 173, 173,5, 174, 174,5, 175, 175,5, 176, 176,5, 177, 177,5, 178, 178,5, 179, 179,5 y 180 grados. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, dependiendo de la aplicación final, uno o más partículas pueden tener un grado de superhidrofobia, como se mide por un ángulo de contacto con una gota de agua, en un intervalo de 150 grados a 180 grados.

20 Con el fin de convertir una superficie de la partícula en suficientemente superhidrófoba, de forma que tenga un ángulo de contacto con una gota de agua como se describe en el párrafo precedente, puede ser necesario cubrir un cierto porcentaje del área superficial con sitios superhidrófobos. Según diversas realizaciones, una partícula superhidrófoba puede tener sitios superhidrófobos que cubren un área superficial en un intervalo dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse del 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5, 15, 15,5, 16, 16,5, 17, 17,5, 18, 18,5, 19, 19,5, 20, 20,5, 21, 21,5, 22, 22,5, 23, 23,5, 24, 24,5, 25, 25,5, 26, 26,5, 27, 27,5, 28, 28,5, 29, 29,5, 30 y 30,5 % del área superficial de la partícula global. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, según diversas realizaciones, una partícula superhidrófoba puede tener sitios superhidrófobos que cubren un área superficial en un intervalo del 1 al 20 % del área superficial global de la partícula.

35 La funcionalización puede ser un proceso de una etapa. Los sitios hidrófobos e hidrófilos están estadísticamente distribuidos en toda la superficie de la partícula. La población de los sitios hidrófobos domina la superficie de la partícula y esto es por lo que las partículas presentan propiedades superhidrófobas aún cuando existen sitios hidrófilos. En otras palabras, el área superficial no cubierta por los sitios superhidrófobos puede cubrirse con sitios hidrófilos que, como se ha descrito anteriormente, pueden usarse para unir la partícula a un sustrato o a un material de aglutinante. El sustrato puede ser cualquier sustrato, que incluye, pero no se limita a, superficies de vidrio, metal y de madera. Según diversas realizaciones, una partícula superhidrófoba puede tener sitios hidrófilos que cubren un área superficial en un intervalo dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse del 60, 60,5, 61, 61,5, 62, 62,5, 63, 63,5, 64, 64,5, 65, 65,5, 66, 66,5, 67, 67,5, 68, 68,5, 69, 69,5, 70, 70,5, 71, 71,5, 72, 72,5, 73, 73,5, 74, 74,5, 75, 75,5, 76, 76,5, 77, 77,5, 78, 78,5, 79, 79,5, 80, 80,5, 81, 81,5, 82, 82,5, 83, 83,5, 84, 84,5, 85, 85,5, 86, 86,5, 87, 87,5, 88, 88,5, 89, 89,5, 90, 90,5, 91, 91,5, 92, 92,5, 93, 93,5, 94, 94,5, 95, 95,5, 96, 96,5, 97, 97,5, 98, 98,5, 99 y 99,5 % del área superficial global de la partícula. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, según diversas realizaciones, una partícula superhidrófoba puede tener sitios hidrófilos que cubren un área superficial en un intervalo de aproximadamente el 97 % del área superficial global de la partícula.

50 Obsérvese que una cobertura del 3 % del área superficial no significa necesariamente que el 97 % de la superficie externa de la partícula esté sin tratar. Como estas partículas pueden ser muy porosas, una gran cantidad del área superficial de la partícula puede estar contenida dentro de sus poros. Por tanto, una cobertura del 3 % del área superficial puede traducirse en del 50 % al 80 % de cobertura del área superficial externa. Definiéndose el área superficial externa como el área superficial de la esfera más pequeña que puede rodear completamente una partícula dada.

Métodos indicativos de la unión de los silanos sobre la superficie de la partícula son:

60 i) Reacciones de hidrólisis de una etapa: Las partículas ricas en sílice pueden funcionalizarse en una disolución de silanos superhidrófobos y agentes de acoplamiento. La concentración y reactividad (por ejemplo, silanos que terminan en grupos tricloro o trimetoxi) de los silanos superhidrófobos y agentes de acoplamiento determinan la relación de área superficial correspondiente de los sitios de SH:agente de acoplamiento sobre la superficie de la partícula.

65 ii) Reacciones de hidrólisis de dos etapas: Puede monitorizarse la cinética de la reacción de unión de los silanos superhidrófobos. El terminar la reacción según la velocidad de reacción calculada permitirá el control de la cobertura superficial de los sitios superhidrófobos. Sucesivamente, puede iniciarse una

segunda reacción y los sitios restantes pueden ser ocupados con agentes de acoplamiento que facilitarán la unión covalente de las partículas al aglutinante de polímero.

Las partículas anfóteras pueden dispersarse en una disolución de un polímero aglutinante con grupos funcionales (por ejemplo, resina epoxi) que pueden formar enlaces covalentes con los agentes de acoplamiento sobre la superficie en partículas. La suspensión entera puede depositarse por pulverización para formar recubrimientos superhidrófobos robustos. La rugosidad de los recubrimientos puede potenciarse:

i) Disminuyendo la solubilidad del aglutinante polimérico (es decir, usando una mezcla de disolventes buenos y malos). Un aglutinante menos soluble produce una separación de fases más pronunciada entre el aglutinante y las partículas.

ii) Templando las partículas ricas en sílice antes de su funcionalización. Antes de la funcionalización, el polvo puede templarse a 500 grados Celsius durante 30 minutos y posteriormente enfriarse a 70 grados Celsius. Una pequeña abertura en la parte superior del horno permitió la evaporación de agua. El templar a 500 grados Celsius produce la evaporación de ambas fases acuosas (débilmente y fuertemente unidas), mientras que el equilibrio a 70 grados Celsius permite la absorción de pequeñas cantidades de agua que está fuertemente unida sobre la superficie de las partículas. Durante el proceso de temple, las cantidades de agua fuertemente y débilmente unida no se cuantificaron. Partículas de tamaño de micrómetros con ninguna cantidad o cantidades diminutas de agua presentan fuerzas electrostáticas débiles (van de Waals) después de la funcionalización y forman agregados menos pronunciados que son más favorables para romper la superficie del aglutinante y crear protuberancias superhidrófobas. Un beneficio adicional del temple de partículas es la eliminación de contaminantes orgánicos sobre la superficie de la partícula.

Como se ha descrito anteriormente, diversas realizaciones se aprovechan del hecho de que solo una porción relativamente pequeña (por ejemplo, 2 % al 75 % de cobertura del área superficial con sitios superhidrófobos) de una superficie de sílice nanotexturizada necesita funcionalizarse (con un silano hidrófobo) con el fin de presentar comportamiento superhidrófobo.

Esta funcionalización superficial parcial permite la aplicación de una segunda funcionalización (con un silano hidrófilo) de la misma partícula.

El efecto global de usar simultáneamente dos silanos sobre sílice nanotexturizada (como tierra de diatomeas) es crear un material superhidrófobo que puede unirse covalentemente a un sustrato directamente (o a materiales de unión como epoxi) y todavía mantener el comportamiento superhidrófobo sobre la superficie de la partícula. Otra ventaja de tener tanto silanos hidrófobos como hidrófilos unidos a diferentes partes de cada partícula es que la sílice funcionalizada se auto-ensambla ella misma de forma que la porción hidrófila de la partícula se une al sustrato (o aglutinante) mientras que la porción hidrófoba de la partícula no se une al sustrato (o el aglutinante) y sigue libre para hacer la superficie recubierta superhidrófoba.

Con referencia a la Figura 5, se muestra un diagrama esquemático de una estructura según diversas realizaciones. Una pluralidad de partículas superhidrófobas 500 puede unirse covalentemente a la superficie de un aglutinante polimérico 501. El aglutinante polimérico puede a su vez unirse a la superficie de un sustrato 502.

Con referencia a la Figura 6, muestra un diagrama esquemático de una estructura según diversas realizaciones. Una primera pluralidad de partículas superhidrófobas 600 puede unirse covalentemente a la superficie de un aglutinante polimérico 602. Una segunda pluralidad de partículas superhidrófobas 601 puede incorporarse dentro del aglutinante polimérico 602. Las partículas superhidrófobas 601 pueden estar parcialmente o completamente incorporadas por debajo de la superficie de aglutinante polimérico 602. Además de ser incorporadas dentro del aglutinante polimérico 602, una o más de la pluralidad de partículas superhidrófobas 601 pueden unirse covalentemente al aglutinante polimérico 602 en uno o más puntos de contacto entre una partícula superhidrófoba 601 dada y el aglutinante polimérico 602. El aglutinante polimérico 602 puede unirse a la superficie de un sustrato 603.

Con referencia a la Figura 7, se muestra un diagrama esquemático de una estructura según diversas realizaciones. Una pluralidad de partículas superhidrófobas 700 puede estar parcialmente o completamente incorporada dentro de un aglutinante polimérico 701. Además de estar incorporadas dentro del aglutinante polimérico 701, una o más partículas superhidrófobas dentro de la pluralidad de partículas superhidrófobas 700 pueden unirse covalentemente al aglutinante polimérico 701. El aglutinante polimérico 701 puede unirse a la superficie de un sustrato 701.

Resina

Según diversas realizaciones, la resina, que también se denomina el aglutinante polimérico, puede ser hidrófoba. Un ejemplo de una resina hidrófoba adecuada es etileno-propileno fluorado (FEP). Otras realizaciones pueden emplear resinas curables por ultra-violeta (UV), resinas termoestables y termoplásticas. Las resinas curables por UV son particularmente preferidas para ciertos fines, debido a que pueden permitir el recubrimiento de diversos sustratos termosensibles, tales como plásticos, ceras, o cualquier material que pudiera fundirse o reblandecerse a la temperatura de curado usada para otras resinas. Según ciertas realizaciones, puede ser ventajoso usar resinas

hidrófobas (como FEP) de resinas de capa de polvo electrostático comercialmente disponible que incluyen resinas termoendurecibles, resinas termoplásticas y resinas curables por UV. También pueden emplearse combinaciones de diversos tipos de resinas.

5 Las resinas pueden incluir, pero no se limitan a, polipropileno; poliestireno; poliacrilato; policianoacrilatos; poliacrilatos; polisiloxanos; poliisobutileno; poliisopreno; polivinilpirrolidona; resinas epoxi, resinas de poliéster (también conocidas como resinas TGIC), resinas de poliuretano, poli(alcohol vinílico); copolímeros de bloque de estireno; copolímeros de bloque de amida; fluoropolímero amorfo, tal como el comercializado por E. I. du Pont de Nemours and Company ("DuPont") con la marca registrada TEFLON AF®; copolímero acrílico, mezclas de resina alquídica, tales como aquellas comercializadas por Rohm and Haas con la marca registrada FASTRACK XSR®, y copolímeros y mezclas de los mismos.

Las resinas pueden incluir además componentes, que incluyen agentes de adhesividad, plastificantes y otros componentes.

15 En general, cuanto más pequeño sea el tamaño de grano del polvo de resina, más uniforme será la dispersión de polvo superhidrófobo. Lo mismo es cierto para el tamaño de grano del polvo superhidrófobo. Debe observarse, sin embargo, que según ciertas realizaciones, si los granos de resina llegan a ser demasiado pequeños (<1 micrómetro), es más probable que las resinas empiecen a llenar los poros del polvo superhidrófobo y a cubrir en exceso la textura superficial del polvo superhidrófobo.

Los granos de polvo superhidrófobo pueden tener un diámetro dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000, 7500, 8000, 8500, 9000, 9500, 10000, 10500, 11000, 11500, 12000, 12500, 13000, 13500, 14000, 14500, 15000, 15500, 16000, 16500, 17000, 17500, 18000, 18500, 19000, 19500, 20000, 20500, 21000, 21500, 22000, 22500, 23000, 23500, 24000, 24500 y 25000 nm. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, los granos de polvo superhidrófobo pueden tener un diámetro dentro del intervalo de 20 nm a 20 micrómetros, o de 100 nm a 15 micrómetros.

El diámetro de las partículas de resina puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115 y 120 µm. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el diámetro de las partículas de resina puede estar entre 1 - 100 µm.

El diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro de las partículas superhidrófobas un factor dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 1, 10, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900 y 5000. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro de las partículas superhidrófobas un factor dentro de un intervalo de 1 a 5000. Las partículas de resina podrían ser tan pequeñas como el tamaño de poro de la sílice (~20 nm de tamaño de poro) y tan grande como 5000 veces tan grande como los poros (es decir, 100 micrómetros).

El diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el diámetro de las partículas superhidrófobas un factor dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4 y 4,5. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el diámetro de las partículas superhidrófobas un factor dentro de un intervalo de 0,1 a 4.

Según algunas realizaciones, el diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro de las partículas superhidrófobas, pero generalmente no superior a 20 veces el diámetro de las partículas superhidrófobas. Según otras realizaciones el diámetro de las partículas de resina puede ser mayor que el tamaño de poro promedio de las partículas superhidrófobas, pero generalmente no superior a 10 veces el diámetro de las partículas superhidrófobas.

Composición del recubrimiento superhidrófobo

La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina en el recubrimiento superhidrófobo, en volumen, puede seleccionarse de 1:1, 1:1,25, 1:1,5, 1:1,75, 1:2, 1:2,25, 1:2,5, 1:2,75, 1:3, 1:3,25, 1:3,5, 1:3,75, 1:4, 1:4,25, 1:4,5, 1:4,75, 1:5, 1:5,25, 1:5,5, 1:5,75, 1:6, 1:6,25, 1:6,5, 1:6,75, 1:7, 1:7,25, 1:7,5, 1:7,75, 1:8, 1:8,25, 1:8,5, 1:8,75,

1:9, 1:9,25, 1:9,5, 1:9,75, 1:10, 1:10,25, 1:10,5, 1:10,75, 1:11, 1:11,25, 1:11,5, 1:11,75, 1:12, 1:12,25, 1:12,5, 1:12,75, 1:13, 1:13,25, 1:13,5, 1:13,75, 1:14, 1:14,25, 1:14,5, 1:14,75 y 1:15. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, la relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina en el recubrimiento superhidrófobo puede ser entre 1:1 y 1:10, en volumen. La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede ser entre 1:1,5 y 1:5, en volumen. La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede ser aproximadamente 1:4, en volumen.

El volumen de poro de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas que se llena por la resina puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse del 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 y 60 %. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el volumen de poro de cualquiera o todas de las partículas superhidrófobas puede ser inferior al 50 % llenado por la resina.

Los granos de polvo superhidrófobo, como la tierra de diatomeas superhidrófoba, son generalmente mucho más ligeros que los granos de resina de tamaño comparable debido a la alta porosidad y área superficial de los granos de polvo superhidrófobo. Además, los granos de polvo de tierra de diatomeas superhidrófoba descritos en la presente invención son generalmente mucho más pequeños que los granos de resina típicos. Por ejemplo, los tamaños de grano de la resina normalmente varían de aproximadamente 30 micrómetros a 100 micrómetros de diámetro, mientras que la tierra de diatomeas superhidrófoba normalmente varía de 0,5 micrómetros a 15 micrómetros de diámetro. Esto significa que volúmenes iguales de tierra de diatomeas superhidrófoba y polvo de resina consisten considerablemente en más granos de SHDE y contendrán mucha más resina en peso.

Polvo precursor

Un polvo precursor para un recubrimiento superhidrófobo comprende un polvo superhidrófobo que tiene partículas superhidrófobas y una pluralidad de partículas de resina. Las partículas superhidrófobas pueden cada una tener una topología superficial tridimensional que comprende poros. Las partículas de resina pueden comprender un material de resina que, cuando se cura, puede ser capaz de incorporar las partículas superhidrófobas dentro de la resina, pero no llena completamente los poros de las partículas superhidrófobas.

Las nanopartículas de dióxido de silicio (sílice) superhidrófobo pueden tener un diámetro dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120 y 125 nm. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, las nanopartículas de sílice superhidrófoba pueden tener un diámetro de 1 nm a 100 nm. Las nanopartículas de sílice superhidrófoba normalmente son esféricas o aproximadamente esféricas y tienen diámetros inferiores a 100 nm de tamaño. Las partículas de sílice pueden tener un diámetro que es tan pequeño como algunos nanómetros, pero frecuentemente se conglomeran en partículas compuestas de micrómetros de tamaño.

El diámetro de conglomerados de partículas puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900, 5000, 5100, 5200, 5300, 5400 y 5500 nm. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el diámetro de conglomerados de partículas puede ser de 200 nm a 5 micrómetros.

Una vez las partículas superhidrófobas y las partículas de resina se mezclan para formar el polvo precursor, el polvo precursor puede pulverizarse directamente (electroestáticamente) sobre un sustrato (normalmente un metal).

El sustrato puede entonces precalentarse a una temperatura dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295 y 300 grados Fahrenheit. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el sustrato puede entonces precalentarse a una temperatura dentro de un intervalo de 100 grados Fahrenheit a 250 grados Fahrenheit. Este intervalo de temperatura puede corresponderse con el extremo inferior del intervalo de temperatura de curado. La etapa de precalentar puede permitir que el sustrato se aproxime a la temperatura de curado de la resina antes de que la resina se cure.

Una vez el sustrato está dentro de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grados Fahrenheit de la temperatura de curado, la temperatura puede elevarse al intervalo de temperatura de curado normal, que puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265,

270, 275, 280, 285, 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390, 395, 400, 405, 410, 415, 420, 425, 430, 435, 440, 445, 450, 455, 460, 465, 470, 475, 480, 485, 490, 495 y 500 grados Fahrenheit. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, una vez el sustrato está dentro de 10 grados Fahrenheit de la temperatura de curado, la temperatura puede elevarse al intervalo de temperatura de curado normal, que puede ser de 250 grados Fahrenheit a 450 grados Fahrenheit. Una vez en el intervalo de curado, la temperatura puede mantenerse durante un periodo de tiempo. El periodo de tiempo puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 y 30 minutos. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el periodo de tiempo puede ser de aproximadamente 10 a 15 minutos. Como el sustrato normalmente ya está en o cerca de la temperatura de curado, este aumento en temperatura aumenta fácilmente la temperatura del sustrato y permite que la resina se una suficientemente al sustrato.

El polvo superhidrófobo puede unirse mecánicamente a la resina, debido a que la resina penetra parcialmente en su estructura nanotexturizada porosa durante el proceso de curado. Si el polvo funciona curado a la temperatura de curado sin esperar a que el sustrato se caliente, la masa térmica del sustrato y los atributos de aislamiento de las partículas superhidrófobas, tales como tierra de diatomeas superhidrófoba, prevendrían que el sustrato se calentara hasta la temperatura de curado antes de que la resina se curara. El resultado sería una película de resina no unida que simplemente se desprendería del sustrato.

Proceso de aplicación

Un método de aplicación de un recubrimiento superhidrófobo a una superficie puede incluir las etapas de proporcionar un polvo precursor para un recubrimiento superhidrófobo. El polvo precursor puede tener una pluralidad de partículas superhidrófobas. Las partículas superhidrófobas pueden tener una topología superficial tridimensional que comprende poros. El polvo precursor también puede incluir una pluralidad de partículas de resina. Las partículas de resina pueden incluir un material de resina que es capaz, cuando se cura, de incorporar las partículas superhidrófobas dentro de la resina, pero no de llenar los poros de las partículas superhidrófobas o cubrir completamente la superficie de la partícula. El polvo precursor se aplica a la superficie. La resina se cura para unir la resina a la superficie y para incorporar las partículas superhidrófobas en la resina.

El polvo precursor puede aplicarse por un proceso de pulverización.

El polvo precursor puede aplicarse sumergiendo un sustrato caliente en una resina/polvo superhidrófobo mezclado que haría que la mezcla recubriera y se curara sobre el sustrato. El sustrato caliente puede mantenerse a una temperatura dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390, 395, 400, 405, 410, 415, 420, 425, 430, 435, 440, 445 y 450 grados Fahrenheit. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el sustrato caliente puede mantenerse a una temperatura en un intervalo de 200 grados Fahrenheit a 400 grados Fahrenheit durante un periodo de tiempo. El periodo de tiempo puede estar dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 y 30 minutos. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el periodo de tiempo puede ser de aproximadamente 10 a 15 minutos.

El precalentar el sustrato puede ser importante debido a los efectos de aislamiento térmico del polvo de sílice superhidrófobo. El hecho de que la mezcla de polvo seco contenga un polvo de sílice térmicamente aislante (por ejemplo, SHDE) significa que probablemente será más difícil conseguir el sustrato hasta una temperatura que promueva el curado. Si se previene que el sustrato alcance la temperatura de curado en el tiempo de curado permitido (debido a la mezcla de polvo de sílice SH), entonces el recubrimiento podría no unirse adecuadamente al sustrato.

Puede hacerse el mismo tipo de recubrimiento/curado con un sustrato caliente envuelto en una nube de polvo en remolino. En esta realización, el sustrato caliente puede mantenerse a una temperatura dentro de un intervalo que tiene un límite inferior y/o un límite superior. El intervalo puede incluir o excluir el límite inferior y/o el límite superior. El límite inferior y/o el límite superior pueden seleccionarse de 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390, 395, 400, 405, 410, 415, 420, 425, 430, 435, 440, 445 y 450 grados Fahrenheit. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, el sustrato caliente puede mantenerse a una temperatura en un intervalo de 200 grados Fahrenheit a 400 grados Fahrenheit.

Hay muchas variaciones posibles para depositar el polvo superhidrófobo. En un proceso que tiene solo una etapa de aplicación, la resina de polvo seco y las partículas superhidrófobas pueden mezclarse juntas. Las partículas superhidrófobas pueden ser tierra de diatomeas superhidrófoba (SHDE), pero pueden usarse otros polvos

superhidrófobos nanoestructurados, tales como nanopartículas de sílice, y polvo de vidrio de borosilicato descompuesto espinodal diferencialmente grabado. También son posibles mezclas de diferentes tipos de partículas superhidrófobas.

- 5 Una capa de partículas de resina puede aplicarse a la superficie antes de aplicar el polvo precursor a la superficie. El polvo precursor puede aplicarse a la superficie por un proceso de pulverización electrostática.

Proceso de rejuvenecimiento

- 10 Diversas realizaciones se refieren a un método de rejuvenecimiento de una superficie superhidrófoba. La superficie superhidrófoba puede ser una superficie según cualquiera de las realizaciones precedentes. La superficie superhidrófoba puede prepararse según cualquiera de las realizaciones precedentes. Por ejemplo, la superficie superhidrófoba puede comprender una resina; y una pluralidad de partículas superhidrófobas. Cada partícula superhidrófoba puede tener una topología superficial nanoestructurada tridimensional que define una pluralidad de
15 poros. Al menos una porción de las partículas superhidrófobas puede incorporarse dentro de la resina o unirse químicamente a la resina de manera que esté rodeada por la resina. Según diversas realizaciones, la resina no llena los poros de las partículas superhidrófobas incorporadas de forma que se preserve la topología superficial tridimensional de las partículas superhidrófobas. El método de rejuvenecimiento de una superficie superhidrófoba puede comprender simplemente erosionar la superficie superhidrófoba para exponer las partículas superhidrófobas
20 incorporadas.

- Otra vez, los granos de polvo superhidrófobo, como la tierra de diatomeas superhidrófoba, son generalmente mucho más ligeros que los granos de resina de tamaño comparable debido a la alta porosidad y área superficial de los granos de polvo superhidrófobo. Además, los granos de polvo de tierra de diatomeas superhidrófoba descritos en la
25 presente invención son generalmente mucho más pequeños que los granos de resina típicos. Por ejemplo, los tamaños de grano de la resina normalmente varían de aproximadamente 30 micrómetros a 100 micrómetros de diámetro, mientras que la tierra de diatomeas superhidrófoba normalmente varía de 0,5 micrómetros a 15 micrómetros de diámetro. Esto significa que volúmenes iguales de tierra de diatomeas superhidrófoba y polvo de resina consisten considerablemente en más granos de SHDE y contendrán mucha más resina en peso.

- 30 Cuando una gota de agua está rodeada por polvo de sílice marginalmente superhidrófobo, granos de polvo muy pequeños pueden ser algo pegajosos a la gota y pueden producir una delgada película de tales granos de polvo sobre la superficie de la gota. Tales gotas de agua cubiertas con sílice marginalmente SH se llaman "mármoles de agua". Estos mármoles de agua generalmente no se combinarán entre sí debido a los efectos de repulsión del polvo SH. El mismo efecto puede ocurrir para las resinas de polvo de curado según diversas realizaciones para formar mármoles de resina. Cada mármol de resina puede cubrirse con una pluralidad de partículas superhidrófobas y resinofóbicas. Una partícula "resinofóbica" es una partícula que tiene una superficie que no se humedece por resina
35 licuada. En algunos casos, se desea la formación de mármoles de resina. Los mármoles de resina normalmente son incapaces de unirse al sustrato o con otros mármoles de resina por los mismos motivos por los que los mármoles de agua no se funden juntos. Para otras aplicaciones, la formación de mármoles de resina debe evitarse limitando la cantidad de partículas superhidrófobas (por ejemplo, polvo de sílice) mezcladas con las resinas.

- Para evitar o para reducir la formación de mármoles de resina, la relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina en el recubrimiento superhidrófobo puede seleccionarse de 1:1, 1:1,25, 1:1,5, 1:1,75, 1:2, 1:2,25,
45 1:2,5, 1:2,75, 1:3, 1:3,25, 1:3,5, 1:3,75, 1:4, 1:4,25, 1:4,5, 1:4,75, 1:5, 1:5,25, 1:5,5, 1:5,75, 1:6, 1:6,25, 1:6,5, 1:6,75, 1:7, 1:7,25, 1:7,5, 1:7,75, 1:8, 1:8,25, 1:8,5, 1:8,75, 1:9, 1:9,25, 1:9,5, 1:9,75, 1:10, 1:10,25, 1:10,5, 1:10,75, 1:11, 1:11,25, 1:11,5, 1:11,75, 1:12, 1:12,25, 1:12,5, 1:12,75, 1:13, 1:13,25, 1:13,5, 1:13,75, 1:14, 1:14,25, 1:14,5, 1:14,75, 1:15, 1:15,25, 1:15,5, 1:15,75, 1:16, 1:16,25, 1:16,5, 1:16,75, 1:17, 1:17,25, 1:17,5, 1:17,75, 1:18, 1:18,25, 1:18,5, 1:18,75, 1:19, 1:19,25, 1:19,5, 1:19,75, 1:20, 1:20,25, 1:20,5, 1:20,75, 1:21, 1:21,25, 1:21,5, 1:21,75, 1:22, 1:22,25,
50 1:22,5, 1:22,75, 1:23, 1:23,25, 1:23,5, 1:23,75, 1:24, 1:24,25, 1:24,5, 1:24,75 y 1:25 en volumen. Por ejemplo, según ciertas realizaciones preferidas, la relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina en el recubrimiento superhidrófobo puede ser entre 1:8 y 1:15 en volumen, correspondiente a aproximadamente 1:3 y 1:10 en peso. La relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina puede ser entre 1:1,5 y 1:5 en volumen o aproximadamente 1:4, en volumen.

- 55 Las relaciones de partículas superhidrófobas con respecto a resina en el recubrimiento superhidrófobo también pueden expresarse en peso. Para evitar o para minimizar la formación de mármoles de resina, la relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina en el recubrimiento superhidrófobo puede seleccionarse de 1:1, 1:1,25, 1:1,5, 1:1,75, 1:2, 1:2,25, 1:2,5, 1:2,75, 1:3, 1:3,25, 1:3,5, 1:3,75, 1:4, 1:4,25, 1:4,5, 1:4,75, 1:5, 1:5,25, 1:5,5, 1:5,75, 1:6, 1:6,25, 1:6,5, 1:6,75, 1:7, 1:7,25, 1:7,5, 1:7,75, 1:8, 1:8,25, 1:8,5, 1:8,75, 1:9, 1:9,25, 1:9,5, 1:9,75, 1:10, 1:10,25, 1:10,5, 1:10,75, 1:11, 1:11,25, 1:11,5, 1:11,75, 1:12, 1:12,25, 1:12,5, 1:12,75, 1:13, 1:13,25, 1:13,5, 1:13,75, 1:14, 1:14,25, 1:14,5, 1:14,75, 1:15, 1:15,25, 1:15,5, 1:15,75, 1:16, 1:16,25, 1:16,5, 1:16,75, 1:17, 1:17,25, 1:17,5, 1:17,75, 1:18, 1:18,25, 1:18,5, 1:18,75, 1:19, 1:19,25, 1:19,5, 1:19,75, 1:20, 1:20,25, 1:20,5, 1:20,75, 1:21, 1:21,25, 1:21,5, 1:21,75, 1:22, 1:22,25, 1:22,5, 1:22,75, 1:23, 1:23,25, 1:23,5, 1:23,75, 1:24, 1:24,25, 1:24,5, 1:24,75 y 1:25 en peso. Por ejemplo, la relación de partículas superhidrófobas con respecto a resina en el recubrimiento superhidrófobo puede ser de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:9 en peso.
65

Las relaciones preferidas dependen de tanto los tamaños de grano de la resina como de los tamaños de grano del polvo superhidrófobo. Por ejemplo, si las partículas superhidrófobas que tienen un tamaño promedio de 10 micrómetros se emplearon conjuntamente con una resina que tiene un tamaño promedio de 50 micrómetros, una relación preferida de partículas superhidrófobas con respecto a resina podría ser aproximadamente 1:8 en peso. Si las partículas superhidrófobas fueran mucho más pequeñas, por ejemplo, 1,0 micrómetro de diámetro, y la resina tuviera 50 micrómetros, una relación preferida de partículas superhidrófobas con respecto a resina podría ser 1:20 en peso. En otras palabras, si las partículas superhidrófobas tuvieran un diámetro más pequeño, entonces en tanto una base en peso como en una base en volumen, se necesitaría mucho menos superhidrófobo para evitar o para reducir la formación de mármoles de resina.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

Se mezcló polvo de resina seco termoendurecible Vulcan Black de DuPont con partículas de tierra de diatomeas superhidrófoba (SHDE). Esta mezcla se pulverizó entonces electrostáticamente sobre un sustrato eléctricamente conectado a tierra (normalmente un metal). Los polvos basados en sílice aceptan y soportan una carga electrostática muy bien, mejor en realidad que los propios polvos de resina secos. Una vez el polvo mezclado se unió electrostáticamente al sustrato conectado a tierra, el sustrato se calentó en un horno usando una temperatura que estaba en el extremo bajo del intervalo de temperatura de curado de la resina en polvo. Para la resina termoendurecible Vulcan Black la temperatura de curado fue 320 grados Fahrenheit, que es aproximadamente 20 grados Fahrenheit inferior a una temperatura de curado de temperatura baja normal. En general, la temperatura de curado puede ser 20 grados Fahrenheit por debajo de la temperatura de curado más baja sugerida por el fabricante.

La SHDE actúa de aislante térmico suave. Cuando la SHDE mezclada se aplica al sustrato, tenderá a inhibir el calentamiento del sustrato. Por tanto, es necesario, si se usan resinas en polvo termoendurecibles o termoplásticas, precalentar el sustrato antes del curado, con el fin de asegurar la buena adhesión resina a sustrato durante el curado. La etapa de precalentamiento consiste en calentar el sustrato recubierto a una temperatura ligeramente inferior al extremo inferior de la temperatura de curado de la resina. Se empleó una temperatura de 20 grados Fahrenheit por debajo de la temperatura de curado más baja recomendada por el fabricante. En el caso de Vulcan Black (VB), se usó una temperatura de precalentamiento de 320 grados Fahrenheit. La temperatura de precalentamiento se mantiene durante una cantidad adecuada de tiempo tal como 10 minutos. Una vez el sustrato se precalentó, la temperatura del horno se aumentó a la temperatura de curado normal (400 grados Fahrenheit durante 20 minutos, para VB).

El calentamiento del sustrato y polvo precursor puede ser por cualquier método adecuado. Es posible calentamiento conductivo o convectivo, como es calentamiento radiante, calentamiento por microondas (RF) y posiblemente también podría usarse calentamiento nuclear, entre otros. Como el sustrato ya está próximo a la temperatura de curado, un aumento en la temperatura en este momento aumenta fácilmente la temperatura del sustrato metálico y permite que la resina se una suficientemente al sustrato.

EJEMPLO 2

En la segunda variación, se usó un proceso de dos etapas de aplicación de polvo. El polvo de resina seco, según el Ejemplo 1, se pulverizó electrostáticamente sobre el sustrato en un proceso de capa de polvo electrostático estándar. A continuación, se pulverizó una mezcla de SHDE/polvo precursor de resina seco sobre el sustrato. Una vez ambas capas de polvo se adhirieron electrostáticamente al sustrato, las capas se curaron juntas del mismo modo que se ha descrito previamente. Este segundo método proporcionó buena unión al sustrato y aumenta la durabilidad del recubrimiento global mientras que mantiene una superficie superhidrófoba de alta calidad y algo de resistencia a la abrasión.

Aunque estas dos variaciones de aplicación y conjunto asociado de etapas reflejan las actuales etapas de procesamiento, de ninguna forma debe considerarse la única forma de recubrir el sustrato. El polvo precursor puede usarse e incorporarse en muchos otros procesos de capa de polvo.

Si el sustrato no se precalienta antes de exponer el recubrimiento a la temperatura de curado, la masa térmica del sustrato y los atributos de aislamiento del SHP inhibirían que el sustrato se calentara apropiadamente a la temperatura de curado antes de que la resina se curara. El resultado sería una película de SHP/resina sin unir que simplemente se desprendería del sustrato.

Una característica clave de este proceso es el hecho de que SHP no está en realidad químicamente unido a la resina de curado. Durante el proceso de curado de la resina, la dosis de resina que fluye no "humedece" completamente las partículas superhidrófobas, tales como la tierra de diatomeas superhidrófoba. En realidad, las partículas superhidrófobas en realidad pueden repeler algo la resina de curado. Esto mantiene los poros de las partículas superhidrófobas generalmente desobstruidos y llenos de aire. Pero, algo de la resina de curado fluye en la

estructura nanotexturizada porosa tal como los poros. Una vez curada, la resina que entró en los poros mantiene mecánicamente el SHP en su sitio, uniendo eficazmente las partículas superhidrófobas a y por debajo de la superficie.

5 RESULTADOS DE LOS EJEMPLOS 1 Y 2

Usando las técnicas de recubrimiento de polvo superhidrófobo mezclado descritas en los Ejemplos 1 y 2; tanto placas de aluminio como de acero se recubrieron satisfactoriamente junto con pequeños segmentos de cable de luz de aluminio.

10 Basándose en estos resultados, debe ser evidente que puede recubrirse cualquier metal (especialmente metales eléctricamente conductores). Adicionalmente, usando técnicas de recubrimiento de polvo estándar de aplicar un recubrimiento de imprimación conductor, papel, madera, tela, plásticos, etc. se han recubierto satisfactoriamente con polvo y así podrían hacerse superhidrófobos con las mejoras de los presentes inventores a tales recubrimientos de polvo.

15 EJEMPLO 3

20 Se mezcló tierra de diatomeas superhidrófoba (SHDE) con tres partes (en peso) de resina termoendurecible de DuPont Vulcan Black (VB) para recubrir electrostáticamente un segmento de cable de luz. Primero, el cable de luz se pulverizó electrostáticamente con VB. Entonces, una mezcla de VB y SHDE, que tenía una relación en volumen 3:1, se pulverizó electrostáticamente sobre el cable de luz.

25 Los recubrimientos combinados se curaron a 200 grados Celsius durante 30 minutos. El resultado fue una superficie superhidrófoba bien unida que mantuvo comportamiento superhidrófobo incluso cuando las capas externas se erosionaron. Una prueba de abrasión de Taber según ASTM D 4060 mostró comportamiento superhidrófobo después de hasta 400 ciclos de Taber (completamente cargada).

30 Los resultados de la prueba de abrasión de Taber se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1	
Ciclos de Taber	Ángulo de contacto con una gota de Agua
0	165°
10	160°
50	155°
100	155°
200	155°
300	153°
400	151°
450	135°

50 Las Figuras 1a - 1 son todavía fotogramas tomados de un vídeo que muestran gotitas de agua que se caen rodando del cable de luz recubierto. Estos fotogramas todavía demuestran que el cable de luz se convirtió satisfactoriamente en superhidrófobo.

EJEMPLO 4

55 Se ha preparado satisfactoriamente una variedad de combinaciones de mezcla de polvo, que comprenden una resina y una pluralidad de partículas superhidrófobas. Éstas incluyen resinas de poliéster (TGIC) como Vulcan Black, Oil Black (de DuPont) y Safety Yellow (de Valspar), resinas epoxi como PCM90133 Black Epoxy Powder de PPG, y resinas en polvo de fluoropolímero como PD800012 Powder Duranar AAMA2605 de PPG.

60 Todas estas resinas se mezclaron con SHDE y se probaron para el comportamiento superhidrófobo. Todas las resinas anteriores y mezclas asociadas de SHDE fueron capaces de unirse a una variedad de sustratos (vidrio, madera y aluminio) y presentaron ángulos de contacto superiores a 150 grados. Se hizo la prueba de abrasión de Taber sobre placas de aluminio recubiertas con todas las mezclas de resina/SHDE alrededor. La superhidrofobia se mantuvo sobre estas placas para ciclos de Taber (carga mínima) que superaban los 100 ciclos.

65 Una combinación de mezcla en polvo que comprendía resina termoestable de DuPont la resina Vulcan Black (VB) y

tierra de diatomeas superhidrófoba (SHDE) a relaciones de 3:1, y 4:1. Se descubrió que a medida que aumentaba la relación de resina:SHDE (es decir, concentraciones más bajas de SHDE), el grado de repelencia del agua (es decir, ángulo de contacto) disminuía, pero se espera algo de repelencia del agua potenciada (sobre la resina desnuda) a todas las concentraciones de SHDE (incluso concentraciones muy bajas). En el otro extremo (es decir, a medida que la relación resina:SHDE se aproxima a cero, es decir, la mezcla es completamente SHDE), la mayoría del polvo de SHDE no llegó a unirse al recubrimiento, excepto en la interfase de la capa de SHDE y la primera capa de aplicación de resina. El resultado es una superficie muy superhidrófoba sin una gran durabilidad. Es decir, una pequeña cantidad de abrasión eliminará la SHDE de unión superficial. Una vez se ha eliminado, la superficie ya no es superhidrófoba.

Basándose en estos resultados puede llegarse razonablemente a la conclusión de que una mezcla que comprende tan solo el 5 % de SHDE en volumen podría producir buen comportamiento superhidrófobo (ángulos de contacto de >150 grados). A medida que aumenta la proporción mezclada de SHDE, aumenta la repelencia del agua. La mezcla de SHDE con resina también crea un efecto volumétrico de SH, en el que la eliminación de algún material de recubrimiento, por abrasión suave, expone material de SHDE nuevo (no completamente obstruido) y así la superficie erosionada sigue siendo SH.

Las mezclas que producen un buen comportamiento superhidrófobo pueden tener una cantidad de tierra de diatomeas superhidrófoba dentro de un intervalo del 1 al 90 % en peso. Mezclas preferidas pueden comprender del 10 % al 30 % de SHDE en peso o del 10 % al 20 % SHP en peso. Para los fines de este ejemplo, el término "buen comportamiento superhidrófobo" significa que cuando la mezcla se aplica a un sustrato según diversas realizaciones el recubrimiento superhidrófobo resultante tiene un ángulo de contacto con una gota de agua en un intervalo de 150 grados a 175 grados, y un ángulo de caída rodando en un intervalo de 0,1 grados a 15 grados.

EJEMPLO 5

Podrían aplicarse resinas en polvo curables por ultravioleta (UV) y mezclarse de la misma forma que las resinas termoestables y las resinas termoplásticas, excepto que las resinas en polvo curables por ultravioleta usarían radiación UV en lugar de calor para curarse. Como el polvo superhidrófobo basado en sílice, según diversas realizaciones, transmite fácilmente la radiación ultravioleta, no se encontraría degradación del curado cuando se mezcla SHDE con polvos curables por UV. La curación UV requeriría que la radiación UV penetrara en las capas de resina pulverizadas lo suficientemente lejos como para curar todas las capas de resina. Como los polvos superhidrófobos, según diversas realizaciones, transmiten (es decir, son no absorbentes) radiación UV, cualquier radiación UV que curara estas capas de resina que no contuvieron los polvos superhidrófobos también curaría las mismas capas de resina que no contienen polvos superhidrófobos.

La anterior descripción de las realizaciones preferidas de la invención se ha presentado para fines de ilustración. La invención no se limita a las realizaciones desveladas. Modificaciones y variaciones a las realizaciones desveladas son posibles y están dentro del alcance de la invención.

EJEMPLO 6

Se pulverizó tierra de diatomeas superhidrófoba (SHDE) junto con un aglutinante sobre una placa de acero. La placa recubierta se curó a 70 grados Celsius durante 4 horas. El resultado fue una superficie superhidrófoba bien unida que mantuvo el comportamiento superhidrófobo incluso cuando las capas externas se erosionaron. Una prueba de abrasión de Taber según ASTM D 4060 mostró comportamiento superhidrófobo después de hasta 200 ciclos de Taber (completamente cargada). Más específicamente, la fuerza de erosión fue 75 g sobre ruedas CS-10. Los resultados de la prueba de abrasión de Taber se resumen en la Tabla 2 y en la Figura 8.

Ciclos de taber	Medición de Ángulo de 1° contacto	Medición de ángulo de 2° contacto	Medición de ángulo de 3° contacto	Media de ángulo de contacto	Error
0	156	152	155	154.3	2.1
10	154	156	155	155.0	1.0
20	152	154	154	153.3	1.2
30	153	155	153	153.7	1.2
40	155	155	153	154.3	1.2
50	154	151	153	152.7	1.5
100	154	152	151	152.3	1.5
200	152	151	150	151.0	1.0

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento superhidrófobo que comprende:

5 una resina; y
una pluralidad de partículas que comprende cada una:

al menos una región superhidrófoba, y
al menos una región hidrófila,

10 en el que cada partícula tiene una topología superficial nanoestructurada tridimensional que define una pluralidad de poros,

en el que las partículas están covalentemente unidas a la resina mediante la al menos una región hidrófila,

15 en el que la resina no llena los poros de las partículas de forma que la topología superficial tridimensional de las partículas se preserva, y

en el que la pluralidad de partículas convierte al menos una superficie de la resina en superhidrófoba,

20 en el que la al menos una región hidrófila comprende un resto químico seleccionado del grupo que consiste en un silano que comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)dielilen-triamina, y combinaciones de los mismos.

2. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que al menos una porción de las partículas superhidrófobas se incorporan dentro de la resina de manera que estén rodeadas por la resina.

3. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que la resina es hidrófoba.

25 4. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que cada partícula comprende un recubrimiento hidrófobo, adaptándose el recubrimiento hidrófobo a la superficie de la partícula superhidrófoba para preservar la topología superficial nanoestructurada.

30 5. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 4, en el que la partícula superhidrófoba comprende una partícula de tierra de diatomeas.

6. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que el núcleo poroso es hidrófilo.

35 7. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que el núcleo poroso es un silicato.

8. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 7, en el que el silicato se graba para proporcionar la topología superficial nanoestructurada.

40 9. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que el volumen de poro de cada partícula es inferior al 50 % llenado por la resina.

10. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que el diámetro de cada partícula está entre 1 - 20 μm .

45 11. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que el diámetro de cada partícula está entre 10 - 20 μm .

50 12. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que la relación de partículas con respecto a resina es entre 1 : 1 y 1 : 10, en volumen.

13. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 1, en el que la al menos una región superhidrófoba comprende un resto químico seleccionado del grupo que consiste en un fluoromonómero, un monómero de hidrocarburo parafínico, y combinaciones de los mismos.

55 14. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 14, en el que el fluoromonómero es (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)triclorosilano.

60 15. El recubrimiento superhidrófobo de la reivindicación 14, en el que el monómero de hidrocarburo parafínico es un silano basado en alquilo.

16. Un método de producción de partículas anfóteras, comprendiendo el método hacer reaccionar una pluralidad de partículas que comprenden sílice con tanto al menos un silano superhidrófobo como al menos un agente de acoplamiento para formar una pluralidad de partículas anfóteras, en el que cada partícula anfótera comprende al menos una región superhidrófoba, y al menos una región hidrófila, en el que la al menos una región hidrófila comprende un resto químico seleccionado del grupo que consiste en un silano que comprende al menos un grupo

funcional seleccionado del grupo que consiste en (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)dietilen-triamina, y combinaciones de los mismos.

- 5 17. El método de la reivindicación 16, en el que la reacción se produce en una única etapa.
18. El método de la reivindicación 16, en el que la reacción se produce en una primera etapa y una segunda etapa, en el que durante la primera etapa la pluralidad de partículas se hacen reaccionar con el al menos un silano superhidrófobo, y en el que durante la segunda etapa la pluralidad de partículas se hacen reaccionar con el al menos un agente de acoplamiento.
- 10 19. El método de la reivindicación 16, en el que la al menos una región superhidrófoba comprende un resto químico seleccionado del grupo que consiste en un fluoromonómero, un monómero de hidrocarburo parafínico, y combinaciones de los mismos.
- 15 20. El método de la reivindicación 19, en el que el fluoromonómero es (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)triclorsilano.
21. El método de la reivindicación 16, en el que agente de acoplamiento es un monómero de hidrocarburo parafínico.
- 20 22. El método de la reivindicación 21, en el que el monómero de hidrocarburo parafínico es un silano basado en alquilo.
23. Un método de producción de un recubrimiento superhidrófobo, comprendiendo el método dispersar una disolución de una pluralidad de partículas anfóteras en una disolución que comprende un aglutinante polimérico, en el que cada partícula anfótera comprende al menos una región superhidrófoba, y al menos una región hidrófila, en el que la al menos una región hidrófila comprende un resto químico seleccionado del grupo que consiste en un silano que comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)dietilen-triamina, y combinaciones de los mismos, y en el que el aglutinante polimérico comprende una pluralidad de grupos funcionales capaces de unirse covalentemente a la al menos una región hidrófila de cada partícula anfótera.
- 25 30

35

40

45

50

55

60

65

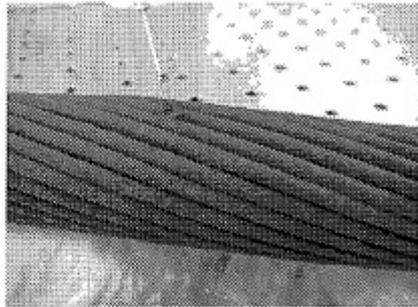


FIG. 1a

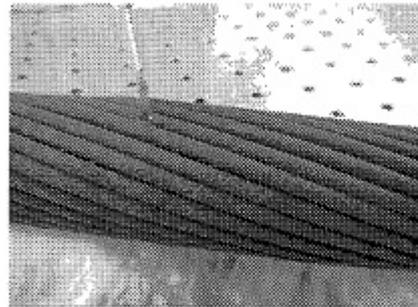


FIG. 1b

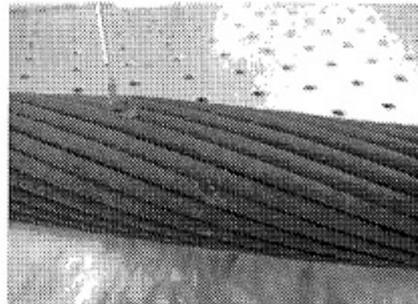


FIG. 1c

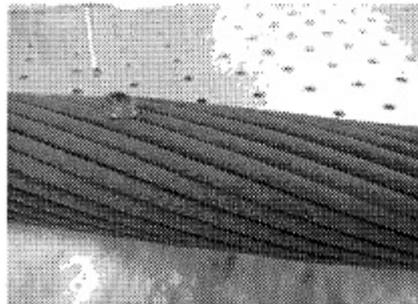


FIG. 1d

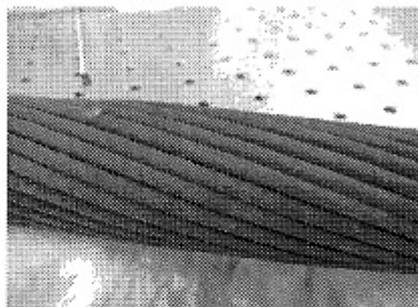


FIG. 1e

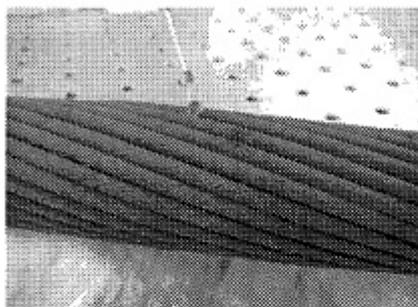


FIG. 1f

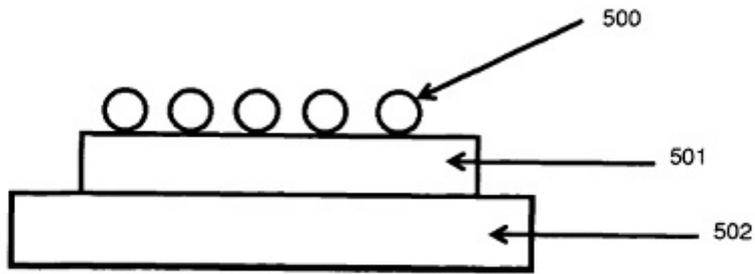


FIG. 5

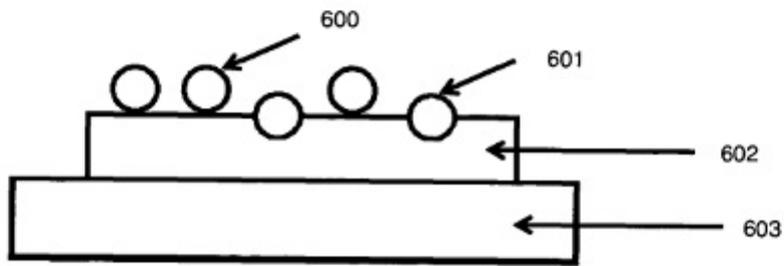


FIG. 6

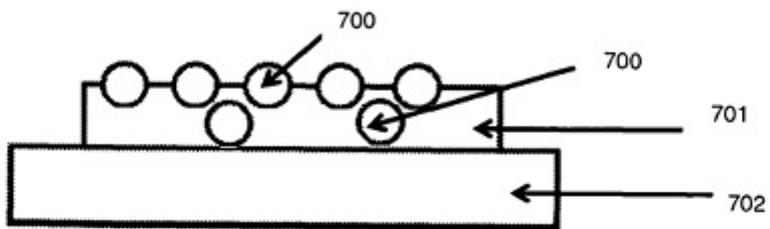


FIG. 7

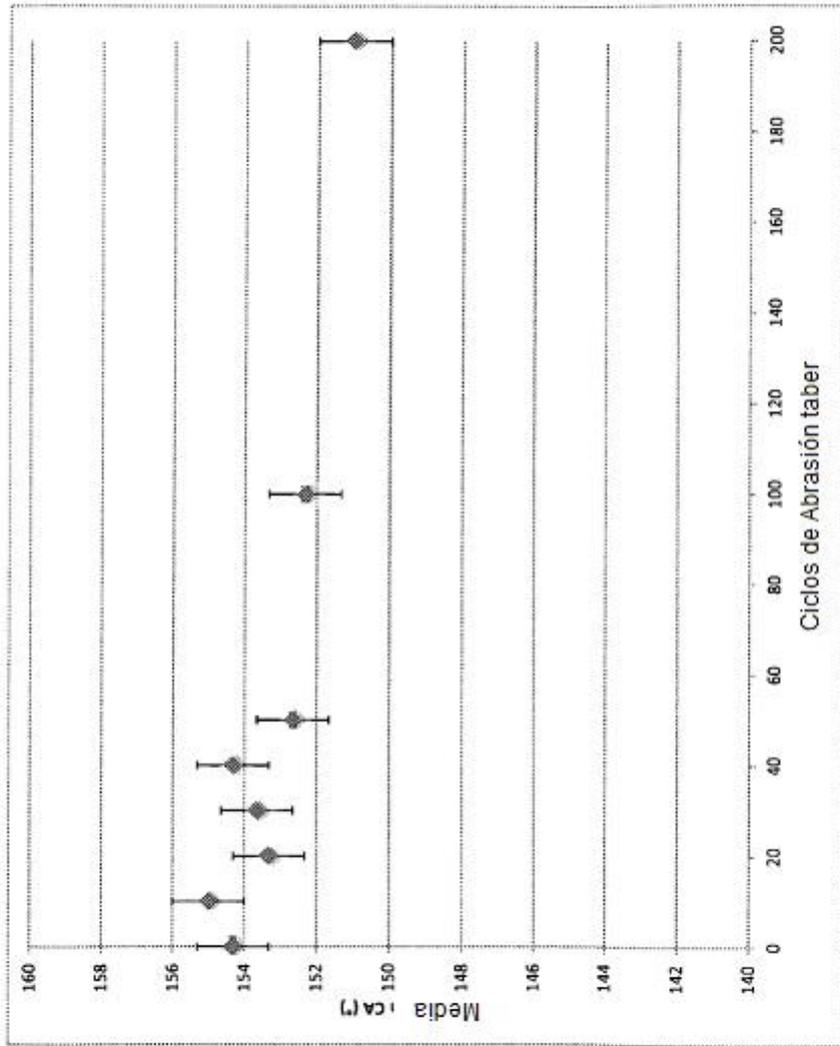


FIG. 8