

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 377**

51 Int. Cl.:

C03C 15/00	(2006.01) C23C 4/12	(2006.01)
C03C 17/30	(2006.01) C23C 4/126	(2006.01)
C03C 19/00	(2006.01) C23C 4/129	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01) D06M 11/79	(2006.01)
C08K 3/34	(2006.01) D06M 15/564	(2006.01)
C08K 3/40	(2006.01) D06M 23/08	(2006.01)
C08K 9/08	(2006.01) F25D 23/00	(2006.01)
C09D 7/12	(2006.01) F25D 25/02	(2006.01)
C09K 3/18	(2006.01)	
C23C 4/10	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2009** **PCT/US2009/059909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2010** **WO10042668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2009** **E 09819851 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2346678**

54 Título: **Superficies resistentes a los derrames con fronteras hidrofóbicas y oleofóbicas**

30 Prioridad:

07.10.2008 US 103295 P
13.03.2009 US 159914 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2018

73 Titular/es:

ROSS TECHNOLOGY CORPORATION (100.0%)
104 N. Maple Avenue
Leola, PA 17540-0646, US

72 Inventor/es:

SIKKA, VINOD, K.;
JONES, ANDREW, K. y
ROSS, RUSSELL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 654 377 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

Superficies resistentes a los derrames con fronteras hidrofóbicas y oleofóbicas

Referencia a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de los EE.UU. 61/103,295, presentada el 7 de octubre de 2008.

Antecedentes

10 La mayoría de los líquidos, cuando están contenidos correctamente, no causan daños, ni a los recipientes en los cuales se almacenan ni a la estructura física o los equipo que se puede n utilizar para almacenar los líquidos o recipientes de líquidos. Sin embargo, si se derraman, los mismos líquidos pueden causar una variedad de problemas que incluyen contaminación, corrosión, y/o daño a los equipos o superficies que se pueden utilizar para almacenar los líquidos o que entran en contacto con los líquidos derramado. Por ejemplo, los derrames no deseados de agua y otros líquidos incluyen a los derrames en refrigeradores, donde puede ocurrir un crecimiento microbiano no deseado (en particular donde el líquido corre de un estante a otro, requiriendo una excesiva limpieza) y a los derrames sobre pisos de madera dura causando el hinchamiento y/o decoloración debido a que se humedecen las uniones entre las maderas. Los derrames sobre, computadoras y otros equipos electrónicos o cerca de los mismos, pueden causar daño y/o problemas de rendimiento en los equipos que reciben el líquido derramado u otro equipo electrónico en las inmediaciones del derrame. Además, los derrames procedentes de un dispensador de bebidas en instalaciones residenciales o comerciales, como por ejemplo restaurantes y establecimientos de comidas rápidas pueden llevar a situaciones riesgosas que incluyen contaminación microbiana y situaciones donde los individuos pueden resbalar y lesionarse. Donde los derrames de alimentos y bebidas son capaces de sostener el crecimiento microbiano, puede existir la preocupación sobre una contaminación microbiana si dichos derrames no se limpian correctamente, en particular en áreas donde se realiza la preparación y/o el almacenamiento de alimentos. Los derrames también pueden ocurrir en situaciones diferentes de aquellas en que se preparan alimentos, como por ejemplo laboratorios, baños, instalaciones industriales y otras similares.

25 Síntesis

30 La presente invención tiene como objeto a un método para formar fronteras resistentes a los derrames sobre una superficie de un estante de un refrigerador que comprende: aplicar a una superficie una composición que incrementa el carácter hidrofóbico y el carácter oleofóbico de una porción de la superficie que servirá como frontera sobre la superficie superior del estante, donde dicha frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área que tiene un menor carácter hidrofóbico y un menor carácter oleofóbico que la frontera; y donde antes de aplicar una composición con dichas características, se activa por lo menos una parte de dicha porción de dicha superficie. Además, la presente invención tiene como objeto a una superficie que se prepara por el método de la presente invención. La presente invención se refiere también a un estante de un refrigerador con una superficie superior que comprende una frontera hidrofóbica y oleofóbica resistente a los derrames, donde dicha frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área que tiene un menor carácter hidrofóbico y un menor carácter oleofóbico que dicha frontera, donde la frontera comprende un alquilsilano o fluoroalquilsilano unido a la superficie. Algunas formas de realización de la presente invención proveen fronteras resistentes a los derrames y/o barreras que se pueden aplicar a las superficies. Dichas fronteras y barreras resistentes a los derrames pueden impedir que el agua y otros líquidos se esparzan o fluyan más allá de la posición de una frontera sobre una superficie plana o sustancialmente plana que se dispone en una posición nivelada de manera sustancialmente horizontal. En algunas formas de realización que se divulgan aquí, dichas fronteras pueden impedir que se esparza un líquido acuoso hasta superar un nivel a aproximadamente 4,5 mm sobre la superficie. En algunos casos los líquidos pueden ser soluciones, suspensiones o emulsiones acuosas. En otros casos, los líquidos pueden ser lípidos o aceites que se evita que se esparzan más allá de una frontera hasta que el nivel del aceite o el lípido supere, por ejemplo, 2 mm sobre la superficie sobre la cual se forma la frontera. En otros casos, el líquido puede ser un alcohol (por ejemplo, metanol, etanol, un propanol, un butanol, o un pentanol) o un líquido que comprende un alcohol (por ejemplo, agua y combinaciones alcohólicas que incluyen bebidas alcohólicas tales como cerveza, vino y licores destilados).

50 Donde la superficie, o una porción de la superficie, es sustancialmente plana, las fronteras resistentes a los derrames e puede disponer en los bordes de la superficie plana o cerca de los mismos, o cerca del borde de la porción que es sustancialmente plana, de manera tal que la frontera resistente a los derrames rodea una región de la superficie que tiene un menor carácter hidrofóbico o un menor carácter oleofóbico que la frontera resistente a los derrames. Como alternativa, la frontera se puede disponer de manera tal de formar un límite que abarca a una o más porciones de la superficie que tiene un menor carácter hidrofóbico o un menor carácter oleofóbico que la frontera. Por lo tanto, en algunos casos, las fronteras se pueden disponer en los bordes (por ejemplo, en los bordes de la superficie tratada o cerca de los mismos) de una o más barreras que separan regiones de una superficie que tiene menor carácter hidrofóbico que las fronteras o barreras o formando dichos bordes.

Las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí se pueden hacer tratando la superficie con una variedad de composiciones que comprenden agentes que hacen que el agua, los alcoholes, aceites y/u otros líquidos sean retenidos dentro del área abarcada por la frontera. En algunos casos, las fronteras se forman aplicando a una superficie una composición que incrementa el carácter hidrofóbico o el carácter oleofóbico de una porción de la superficie que servirá como frontera (por ejemplo, aplicar un reactivo que convierte una porción de la superficie en una superficie más hidrofóbica o más oleofóbica uniendo covalentemente a la superficie uno o más grupos alquilo, fluoroalquilo, o prefluoroalquilo). En dichas formas de realización, la frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área de la superficie que tiene un menor carácter hidrofóbico o un menor carácter oleofóbico que la frontera, (es decir, la frontera que se obtiene como resultado es más hidrofóbica y/o más oleofóbica que el área inmediatamente adyacente a la misma dentro de su perímetro). También se proveen superficies que se preparan por dichos métodos.

Otras formas de realización proveen superficies que comprenden una frontera hidrofóbica y/u oleofóbica resistente a los derrames, donde la frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área de la superficie que tiene un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera. En otra forma de realización, la superficie puede comprender una frontera hidrofóbica y/u oleofóbica resistente a los derrames, donde dicha frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos dos, o por lo menos tres, o por lo menos cuatro, áreas de la superficie que tiene un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera.

Otras formas de realización serán evidentes para los técnicos con experiencia al leer la presente invención, incluyendo las figuras y reivindicaciones adjuntas.

Breve Descripción de las Figuras

La Figura 1 ilustra múltiples formas de realización de la presente invención. En la Figura 1 se muestra (desde una perspectiva mirando verticalmente hacia abajo) tres placas de vidrio. El Panel A muestra las placas en ausencia de líquido y el Panel B muestra las placas en presencia de líquido. La Placa "(A)" es una placa de vidrio de "control" sin ninguna barrera resistente a los derrames, la placa "(B)" es una placa de vidrio que tiene una barrera resistente a los derrames que no es visible (es decir, es invisible); y la placa "(C)" es una placa de vidrio que tiene una frontera resistente a los derrames que es visible

La Figura 2 es un esquema que ilustra una forma de realización de un método que comprende pasos de transformación que se pueden emplear para convertir una hoja de vidrio plano en una hoja de vidrio con una frontera resistente a los derrames.

La Figura 3 muestra cinco superficies diferentes con regiones (punteadas) que tiene un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera resistente a los derrames y fronteras resistentes a los derrames como regiones sin marcas (blancas). En (A), se muestra una superficie con una frontera resistente a los derrames en la forma de un borde (en su borde). (B) muestra una superficie con una frontera resistente a los derrames en la forma de un borde resistente a los derrames junto con dos barreras diagonales resistentes a los derrames. Las barreras diagonales pueden retener líquidos a la misma altura que el borde resistente a los derrames u opcionalmente puede tener una menor capacidad de retener líquidos que la frontera en el borde (es decir, las líneas de la barrera opcionalmente pueden retener líquidos a menores alturas que la frontera en el borde). (C) muestra una superficie con una frontera resistente a los derrames en la forma de un borde resistente a los derrames junto con una serie de barreras resistentes a los derrames en la forma de una malla, donde las líneas de la barrera opcionalmente pueden tener una menor capacidad de retener líquidos que el borde. (D) muestra una superficie con una frontera resistente a los derrames en la forma de un borde resistente a los derrames junto con una serie de barreras parciales resistentes a los derrames, que opcionalmente pueden tener una menor capacidad de retener líquidos y que se puede utilizar para canalizar líquidos hacia uno o varios drenajes, o a un sitio donde uno o más tubo(s) de drenaje haya conectados (óvalo negro). Las líneas de la barrera en una forma de realización con dichas características pueden extenderse hasta el drenaje. (E) muestra una superficie con una frontera resistente a los derrames en la forma de un borde resistente a los derrames junto con dos barreras diagonales resistentes a los derrames que terminan en un drenaje (óvalo negro). Las líneas de las barreras diagonales opcionalmente pueden tener una menor capacidad de retener líquidos que el borde y se pueden utilizar para canalizar o dirigir a los líquidos hacia el drenaje. Si hay drenajes unidos a una superficie, a dicha superficie se le puede dar una forma inclinada o que tenga una depresión de manera tal que la abertura del drenaje quede más baja que el borde de la superficie, de manera tal que los líquidos sean canalizados hacia el drenaje.

La Figura 4 es un gráfico de ataque químico por pH y su efecto sobre la altura del agua retenida por las fronteras resistentes a los derrames que se formaron con el agente silanizante SIT 8174 de Gelest Inc. sobre placas de vidrio.

La Figura 5 muestra una comparación de la altura del agua retenida para tres conjuntos de placas de vidrio preparadas en tres diferentes pruebas, usando cuatro métodos de tratamiento diferentes en cada prueba.

La Figura 6 muestra la altura promedio de agua retenida para cada método de tratamiento diferente que se empleó

en la Figura 5.

La Figura 7 muestra la altura del agua retenida por las placas de vidrio que se prepararon por cuatro métodos de tratamiento diferentes antes y después de una abrasión repetida con un frasco de vidrio.

Descripción Detallada:

- 5 Algunas formas de realización que se divulgan aquí proveen fronteras resistentes a los derrames que se pueden formar sobre una variedad de superficies y métodos de su preparación. En la Figura 1 se muestra un ejemplo de una frontera resistente a los derrames, donde se compara la propiedad de resistencia a los derrames de la superficie con la de una superficie de "control" sin tratar.
 - 10 Las formas de realización que se describen aquí proveen una frontera resistente a los derrames que es una porción de superficie que forma un perímetro alrededor de un área de una superficie que tiene un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera (por ejemplo, la porción de la superficie dentro del perímetro formado por la frontera no se trata con una composición que modifica la superficie para que sea más hidrofóbica y/u oleofóbica). En otras formas de realización, se puede formar una fronteras resistentes a los derrames sobre una superficie que tiene un ángulo de contacto con el agua a la temperatura ambiente que es menor de aproximadamente 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 100, 110, o 120 grados, y donde la frontera tiene un ángulo de contacto con el agua a la temperatura ambiente que es mayor que el ángulo de contacto del agua con la superficie sobre la cual se forma en aproximadamente 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, o 60 grados medido a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C - 22°C) (aproximadamente 68° - 72°F).
 - 15
 - 20 En una forma de realización, los pasos que se pueden emplear para preparar una frontera resistente a los derrames (por ejemplo, en el borde de una superficie sustancialmente plana) pueden incluir enmascarar las áreas que no se desea modificar para que sean hidrofóbicas/oleofóbicas, La activación de las áreas sin enmascarar, reacción con un agente hidrofóbico/oleofóbico, curado, y eliminación de la máscara (como alternativa, a las superficies se les puede quitar la máscara antes del curado). Dichos pasos se delinean en la Figura 2. Como será evidente al ver la siguiente descripción, los pasos delineados en dicha figura no imponen limitaciones al método, y el método se puede modificar de numerosas maneras que serán evidentes para el técnico con experiencia. Por ejemplo, no es necesario enmascarar las superficies donde se empleen otros medios para controlar ya sea la activación de la superficie o la reacción de la superficie con composiciones que comprenden agentes que confieren carácter hidrofóbico o carácter oleofóbico a una porción de la superficie. Además, no es necesario activar las superficies donde se puede formar una frontera sobre la superficie en ausencia de activación. Además, el curado puede no ser necesario para todas las composiciones o agentes que confieren suficiente carácter hidrofóbico u oleofóbico sin curado. Por lo tanto, un método para formar una frontera resistente a los derrames incluye aplicar a una superficie una composición que incrementa el carácter hidrofóbico y el carácter oleofóbico de la porción de la superficie que servirá como frontera, donde dicha frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área que tiene un menor carácter hidrofóbico o un menor carácter oleofóbico que la frontera una vez formada.
 - 25
 - 30
 - 35 La presente invención provee formas de realización de métodos para formar unas fronteras resistentes a los derrames sobre una superficie que comprenden aplicar una composición a la superficie que incrementa el carácter hidrofóbico o el carácter oleofóbico de una porción de la superficie que servirá como una frontera. También se proveen las superficies que se preparan por dichos métodos.
 - 40 En otras formas de realización, la presente invención provee una superficie que comprende una frontera hidrofóbica u oleofóbica resistente a los derrames, donde la frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área que tiene un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera resistente a los derrames.
 - 45
 - 50
- 1.0 Superficies para formar fronteras resistentes a los derrames
- Se pueden formar fronteras resistentes a los derrames sobre una variedad de superficies, con la condición de que el material del que está hecho la superficie, o una porción del mismo, se pueda hacer más hidrofóbico y/o más oleofóbico. En algunas formas de realización, la superficie se puede hacer de un material que se selecciona entre vidrio, metal, metaloide, cerámica, madera, plástico, resina, caucho, piedra, concreto o una combinación de los mismos. En otras formas de realización la superficie se puede hacer de un material que se selecciona entre el grupo que consiste en vidrio, cerámica y una combinación de los mismos. En otras formas de realización, las superficies pueden comprender metaloides (por ejemplo, B, Si, Sb, Te y Ge).
- Como la superficie sobre la cual se forma unas fronteras resistentes a los derrames e puede emplear cualquier vidrio que se hace hidrofóbico u oleofóbico sobre una porción de su superficie. Los vidrios que se pueden emplear como superficie incluyen, sin limitación: vidrio sódico-cálcico, vidrio de borosilicato, vidrio de borosilicato-sódico, vidrio de aluminosilicato, vidrio de aluminoborosilicato, vidrios ópticos, vidrio cristal de plomo, vidrio de sílice fundida, vidrios de germania, vidrios de seleniuro de germanio, y combinaciones de los mismos.

- 5 Como superficie sobre la cual se forma unas fronteras resistentes a los derrames e puede emplear cualquier metal que se puede hacer más hidrofóbico y/o más oleofóbico sobre una porción de su superficie. Dichos metales incluyen, de manera no taxativa: hierro, níquel, cromo, cobre, estaño, cinc, plomo, magnesio, manganeso, aluminio, titanio, plata, oro, y platino o combinaciones de los mismos, o aleaciones que comprenden dichos metales. En una forma de realización los metales que forman la superficie comprenden acero o acero inoxidable. En otra forma de realización el metal que se utiliza para la superficie es cromo, está cromado, o comprende cromo o un recubrimiento que contiene cromo.
- 10 Como superficie sobre la cual se forma unas fronteras resistentes a los derrames e puede emplear cualquier cerámica que se pueda hacer más hidrofóbica y/o más oleofóbica sobre una porción de su superficie. Dichas cerámicas incluyen, de manera no taxativa: cerámica (típicamente cuarzo y feldespato), porcelana (por ejemplo, hecha de caolín), porcelana de ceniza de hueso, alúmina, circonia, y terracota. Para el propósito de la presente invención un vidriado sobre una cerámica se puede considerar ya sea una cerámica o un vidrio.
- 15 Como superficie sobre la cual se forma unas fronteras resistentes a los derrames e puede emplear cualquier madera que se pueda hacer más hidrofóbica y/o más oleofóbica sobre una porción de su superficie. Dichas maderas incluyen, de manera no taxativa, maderas duras y blandas. En algunas formas de realización, se pueden usar maderas que se seleccionan entre aliso, álamo, roble, arce, cerezo, manzana, nuez, acebo, boj, caoba, teca, ébano, luan, y olmo. En otras formas de realización, las maderas se pueden seleccionar entre fresno, abedul, pino, abeto, abeto, cedro, y tejo. En aún otras formas de realización la superficie de madera puede ser un material compuesto tal como productos de madera hechos a partir de bambú, astillas de madera, o aserrín y otros similares.
- 20 Como superficie sobre la cual se forma unas fronteras resistentes a los derrames e puede emplear cualquier plástico o resina que se pueda hacer más hidrofóbico y/o más oleofóbico sobre una porción de su superficie. Dichos plásticos/resinas incluyen, de manera no taxativa, poliolefinas (tales como polipropileno y polietileno), a plásticos de cloruro de polivinilo, poliamidas, poliimidas, poliamidaimidas, poliésteres, poliésteres aromáticos, policarbonatos, poliestirenos, polisulfuros, polisulfonas, poliéteresulfonas, sulfuros de polifenileno, resinas fenólicas, poliuretanos, resinas epoxi, resinas de silicona, resinas/plásticos de acrilonitrilo butadieno estireno, resinas/plásticos metacrílicos, resinas de acrilato, poliacetales, óxidos de polifenileno, polimetilpentenos, melaminas, resinas alquídicas, poliésteres o poliésteres insaturados, tereftalatos de polibutileno, combinaciones de los mismos, y otras similares.
- 25 Como superficie sobre la cual se forma una barrera resistente a los derrames se puede emplear cualquier caucho que se pueda hacer más hidrofóbico y/o más oleofóbico sobre una porción de su superficie. Dichos cauchos incluyen, de manera no taxativa, caucho de estireno-butadieno, caucho de butilo, caucho de nitrilo, caucho de cloropreno, caucho de poliuretano, caucho de silicona y otros similares.
- 30 Como superficie sobre la cual se forma unas fronteras resistentes a los derrames e puede emplear cualquier tipo de piedra, concreto, o combinación de los mismos, que se pueda hacer más hidrofóbico o más oleofóbico sobre una porción de su superficie. En algunas formas de realización, la piedra que se puede emplear como superficie, o componente de una superficie, se selecciona entre piedra (roca) ígnea, sedimentaria y metamórfica. En una forma de realización la piedra se selecciona entre granito, mármol, piedra caliza, hidroxapatita, cuarzo, cuarcita, obsidiana y combinaciones de las mismas. La piedra también se puede utilizar en la forma de un conglomerado con otros componentes tales como concreto y/o epoxi para formar un agregado que se puede utilizar como una superficie sobre la cual se puede formar una frontera resistente a los derrames (por ejemplo, terrazo).
- 35
- 40 2.0 Fronteras resistentes a los derrames
- 45 Las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí se pueden formar haciendo que una porción de una superficie se torne más hidrofóbica y/o más oleofóbica mediante el tratamiento con una composición que comprende agentes que confieren dichas propiedades a la superficie. Las propiedades hidrofóbicas/oleofóbicas de la superficie se verán afectadas tanto por la naturaleza de la superficie como por el tipo de agente que se aplica a la superficie para formar la frontera.
- 50 Las fronteras resistentes a los derrames e dispone sobre una superficie de manera tal que la frontera forme un perímetro alrededor de una o más áreas que tiene un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera, para dar de esa manera un área dentro de la frontera que puede retener líquidos. En otras formas de realización, sobre la superficie se puede formar una frontera resistente a los derrames que tiene un ángulo de contacto con el agua a la temperatura ambiente que es menor de aproximadamente 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 100, 110, o 120 grados, y donde la superficie se puede modificar para formar una frontera que tiene un ángulo de contacto con el agua a la temperatura ambiente que es mayor que el ángulo de contacto del agua con la superficie sobre la cual se forma en aproximadamente 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, o 60 grados medido a la temperatura ambiente (aproximadamente 21°C - 22°C) (aproximadamente 70-72°F).
- 55 En algunas formas de realización, se puede disponer una frontera en el borde de una superficie, en cuyo caso se lo puede denominar un "borde". En otras formas de realización, se puede disponer una frontera cerca de un borde de

una superficie, como por ejemplo en la forma de una banda paralela o sustancialmente paralela a uno o más bordes de una superficie. En algunas formas de realización se puede disponer una frontera sobre una superficie en una posición que no es el borde, de manera tal que la frontera forma un perímetro alrededor de una o más áreas que tienen un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera

Donde no se dispone una frontera en el borde, esta se puede denominar una "barrera". Las barreras pueden dividir una superficie en varias regiones que tienen un menor carácter hidrofóbico y/o un menor carácter oleofóbico que la frontera. Cada área con una barrera perimetral impedirá por separado que el líquido se esparza entre las diferentes áreas de la superficie. Las regiones separadas por barreras pueden tener una variedad de formas. Por ejemplo, las regiones pueden tener la forma de una serie de círculos concéntricos o una serie de polígonos regulares (por ejemplo, cuadrados o rectángulos, hexágonos, o triángulos). En algunas formas de realización una frontera en la forma de un borde, o una frontera situada en el borde de la superficie o cerca del mismo, se puede emplear con fronteras en la forma de barreras. En una forma de realización con dichas características la superficie no solo evitará que se esparzan los líquidos entre las regiones separadas por barreras, sino que también impedirá o detendrá el flujo de los líquidos para que no caigan de la superficie, bloqueando el paso del líquido sobre la frontera que se encuentra en el borde. En la Figura 3 se pueden ver algunos ejemplos de fronteras resistentes a los derrames, incluyen a aquellas con bordes y barreras, y combinaciones de las mismas.

Independientemente del patrón con que se formen, las fronteras resistentes a los derrames (incluyendo fronteras en la forma de bordes y barreras), son estructuras sustancialmente bidimensionales. El ancho de las regiones hidrofóbicas/oleofóbicas de una superficie que forman fronteras resistentes a los derrames puede variar dependiendo de la aplicación específica en la cual se deseen utilizar las fronteras. En algunas formas de realización, las fronteras pueden medir entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 2 pulgadas de ancho, o como alternativa, aproximadamente 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,25, 1,3, 1,4, 1,5, 1,75 o 2,0 pulgadas (entre aproximadamente 5 mm y 50 mm) de ancho. En una forma de realización, donde las fronteras son para utilizar en superficies para la preparación de alimentos o almacenamiento, (por ejemplo, tablas de corte, estantes de vidrio para refrigeradores, o mesadas) las fronteras dentro del rango entre 0,2 y 2,0 pulgadas (entre aproximadamente 5 mm y 50 mm). En otras formas de realización, como por ejemplo donde las fronteras resistentes a los derrames son para utilizar en superficies para la preparación de alimentos o almacenamiento, las fronteras pueden medir entre aproximadamente 0,4 y 1 pulgada de ancho (entre aproximadamente 10 mm y 25 mm), o como alternativa, aproximadamente 10,2 mm (0,4), 12,7 mm (0,5), 15,2 mm (0,6), 17,8 mm (0,7), 19 mm (0,75), 20,3 mm (0,8), 22,9 mm (0,9), o 25,4 mm (1,0 pulgadas) de ancho. No es necesario que el ancho de la frontera sea uniforme, y donde las fronteras sobre una superficie comprenden un borde y barreras, el borde y las barreras pueden ser de diferentes anchos o aún pueden tener anchos variables sobre una misma superficie.

Donde se utilizan una combinación de una frontera, como por ejemplo una frontera en la forma de un borde, y una barrera, el carácter hidrofóbico de la barrera y el borde se puede controlar de manera tal de impedir que los líquidos se esparzan entre diferentes áreas de la superficie, pero la mayor resistencia a la dispersión de los líquidos (la mayor altura de líquido retenida) estará en el borde. Por lo tanto, en el caso de un derrame que desborde un área rodeada por una barrera, el derrame puede fluir a un área adyacente, en vez de hacerlo sobre el borde.

Se pueden utilizar fronteras y barreras resistentes a los derrames para dirigir al líquido hacia uno o más drenajes en una superficie y se puede disponer para canalizar a los líquidos derramados hacia un drenaje (véanse por ejemplo, los paneles D y E de la Figura 3). Las fronteras en la forma de bordes y/o barreras se pueden combinar también con los drenajes en una superficie, de manera tal de dirigir a los líquidos hacia un drenaje o sitio de recolección/recipiente. Los drenajes pueden tener la forma de una abertura, depresión o cuba (por ejemplo, una ranura, agujero, o muesca) en la superficie que tiene la frontera. Las aberturas, depresiones, o cubas se pueden conectar a tuberías o caños que permitirán recolectar el líquido o canalizarlo hacia un lugar que se desea (por ejemplo, un recipiente de recolección o línea de desperdicios cloacales). Las líneas de la barrera que forman unos perímetros incompletos alrededor de las áreas de una superficie también se pueden utilizar para canalizar líquidos hacia un drenaje (véase el Panel D de la Figura 3); en particular donde las líneas de la barrera forman un perímetro completo, excepto en el punto donde los mismos terminan en un drenaje o cerca del mismo (véase el Panel E de la Figura 3). En una forma de realización, se pueden disponer uno o más drenajes en el borde de la superficie, de manera tal que la frontera forma un perímetro continuo alrededor de un área de la superficie hasta el punto donde está situado el drenaje, donde el drenaje completa el perímetro formado por la frontera.

Para el propósito de la presente invención, una frontera que no es visible es una frontera que no se puede ver fácilmente a simple vista sobre una superficie limpia y seca usando luz transmitida o reflejada en el espectro visible para el ojo humano. Las fronteras que no son visibles se pueden preparar tratando una superficie con un agente que hace que la región que forma la frontera sea hidrofóbica u oleofóbica. Si es necesario activar la superficie para aplicar un agente que hace que la superficie sea hidrofóbica y/u oleofóbica, lo que se puede conseguir por ataque químico con agentes tales como HF durante breves períodos o puliendo la superficie con polvos muy finos tales como óxido de cerio en polvo o polvos de diamante.

Para el propósito de la presente invención, una frontera que es visible se puede ver a simple vista humano sobre una superficie limpia y seca usando luz transmitida o reflejada en el espectro visible para el ojo humano. Una frontera

puede ser visible pero transparente, en cuyo caso, por ejemplo, puede ser transparente pero coloreada. Una frontera también puede ser visible debido a tratamientos superficiales, como por ejemplo ataque químico o abrasión (por ejemplo, arenado o esmerilado).

5 Una frontera visible fina resistente a los derrames, que también se denomina "frontera fina", es una frontera visible con características finas dentro del orden de entre 30 y 80 micrones, o entre 40 y 70 micrones, o entre 50 y 60 micrones, o aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50 o aproximadamente 60 micrones. Las fronteras finas se pueden preparar, por ejemplo, por arenado con materiales dentro del rango entre aproximadamente 74 micrones (200) y aproximadamente 40 micrones (malla 450), o entre 62 micrones (225) y 40 micrones (malla 350), o entre 58 micrones (250) y 44 micrones (malla 325), o materiales de aproximadamente 74 micrones (200), 58 micrones (250), 50 micrones (300), 40 micrones (350), 37 micrones (400), o 32 micrones (450 malla) (generalmente polvos de óxidos o carburo de metal).

15 Una frontera visible gruesa resistente a los derrames, que también se denomina "frontera gruesa", tiene características dentro del orden de entre aproximadamente 150 y aproximadamente 250 micrones, o entre 175 y aproximadamente 225 micrones, o de aproximadamente 200 micrones. Las fronteras visibles gruesas se pueden preparar, por ejemplo, por arenado con materiales dentro del rango entre aproximadamente 841 (20) y 250 micrones (malla 60), o entre 595 (30) y 297 micrones (malla 50), o entre 420 (40) y 250 micrones (malla 60), o materiales de aproximadamente 841 (20), 707 (25), 595 (30), 501 (35), 420 (40), 354 (45), 297 (50), 273 (55), o 250 micrones (malla 60).

20 Una frontera visible media resistente a los derrames, que también se denomina "frontera media", es una frontera visible con características dentro del orden de entre aproximadamente 80 y aproximadamente 150 micrones, o entre aproximadamente 85 y aproximadamente 140 micrones, o entre aproximadamente 90 y aproximadamente 120 micrones, o de aproximadamente 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 o 150 micrones. Las fronteras medias se pueden preparar, por ejemplo, por arenado con una mezcla de materiales de malla gruesa y fine (por ejemplo, cantidades en peso aproximadamente iguales, o dentro del rango de mezclas entre 1:4 y 4:1 en peso de materiales gruesos:finos).
25 Como alternativa, las fronteras medias se pueden preparar arenando con materiales de entre aproximadamente 177 (80) y aproximadamente 95 micrones (150 malla), o entre 163 (90) y 100 micrones (malla 145), entre 149 (100) y 105 micrones (malla 140), o aproximadamente 177 micrones (80), 163 micrones (90), 149 micrones (100), 137 micrones (110), 125 micrones (120), 115 micrones (130), 105 micrones (140), o 95 micrones (150 malla).

30 Los datos para bordes resistentes a los derrames finos, medios, y gruesos que se producen por arenado de superficies de vidrio se pueden ver en el Ejemplo 17. También se pueden preparar fronteras finas, medias y gruesas por ataque químico de la superficie de vidrio, de cerámica o de plásticos con agentes de ataque químico/activantes.

2.1 Formación de fronteras hidrofóbicas y oleofóbicas en regiones de una superficie

35 Las fronteras, ya sean estas visibles o no visibles, deben ser más hidrofóbicas y/o más oleofóbicas que las regiones que rodean. La modificación de las propiedades de una superficie, o de una porción de la misma que sirve como frontera, para conferir la naturaleza hidrofóbica y/o oleofóbica que se desea se puede conseguir por modificación química. Dichas modificaciones se pueden conseguir aplicando a una superficie una composición que comprende un agente que incrementa el carácter hidrofóbico y/o el carácter oleofóbico de la superficie sobre la cual se aplica. El resultado de dicha modificación química es la unión covalente de una o más funcionalidades hidrofóbicas y oleofóbicas a la porción de la superficie (es decir la modificación de la superficie) donde se desea situar la frontera.

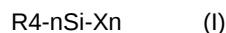
40 Para los propósitos de la presente invención, una frontera o superficie hidrofóbica es una que da como resultado la formación de una gota de agua con un ángulo de contacto con la superficie que es mayor de aproximadamente 45° y menor de aproximadamente 150° a la temperatura ambiente. De manera similar, para los propósitos la presente invención, una frontera o superficie superhidrofóbica es una que da como resultado la formación de una gota de agua con un ángulo de contacto con la superficie que es mayor de aproximadamente 150° pero menor que el
45 máximo ángulo de contacto teórico de aproximadamente 180° a la temperatura ambiente. Algunos autores categorizan adicionalmente el comportamiento hidrofóbico y emplean el término "ultrahidrofóbico". Como para los propósitos de la presente invención, una superficie superhidrofóbica tiene ángulos de contacto de entre aproximadamente 150° y aproximadamente 180°, se considera que el comportamiento superhidrofóbico incluye al comportamiento ultrahidrofóbico. Durante toda la presente invención, donde se dice que una superficie (por ejemplo,
50 una región de frontera de una superficie) es hidrofóbica y no se dan ángulos de contacto específicos, también se puede emplear una superficie superhidrofóbica. Para el propósito de la presente invención, hidrofóbico incluirá superhidrofóbico a no ser que se diga otra cosa.

55 Para los propósitos de la presente invención un material o superficie oleofóbico es uno que da como resultado la formación de una gota de aceite mineral liviano con un ángulo de contacto con la superficie que es mayor de aproximadamente 25° y menor que el máximo ángulo de contacto teórico de aproximadamente 180° a la temperatura ambiente.

Se puede emplear una variedad de métodos para incrementar el carácter hidrofóbico y el carácter oleofóbico de una superficie. Dichos métodos incluyen el uso de uno o más agentes, o composiciones que comprenden dichos agentes, que unirán químicamente a los grupos alquilo, fluoroalquilo, o perfluoroalquilo a la superficie. Dichos agentes incluyen el uso de agentes silanizantes de alquilo, fluoroalquilo, o perfluoroalquilo. Otros agentes que se pueden utilizar para formar fronteras hidrofóbicas u oleofóbicas dependerán de las funcionalidades disponibles para formar conexiones químicas (covalentes) con las superficies. Por ejemplo donde las superficies tienen, o se pueden modificar para que tengan grupos hidroxilo o amino, se pueden emplear anhídridos de ácido y cloruros de ácido de compuestos alquílicos, fluoroalquílicos, o perfluoroalquílicos (por ejemplo, los cloruros de ácido: $\text{Cl-C(O)(CH}_2\text{)}_4\text{-18CH}_3$; $\text{Cl-C(O)(CH}_2\text{)}_4\text{-10(CF}_2\text{)}_2\text{-14CF}_3$; $\text{Cl-C(O)(CF}_2\text{)}_4\text{-18CF}_3$ o los anhídridos de dichos ácidos).

2.2 Uso de agentes silanizantes para aplicar una frontera resistente a los derrames a una superficie

Se puede emplear una variedad de agentes silanizantes para convertir una porción de la superficie en una frontera resistente a los derrames. Los agentes silanizantes tienen tanto grupos salientes como funcionalidades terminales. Las funcionalidades terminales son grupos que no son desplazados por la reacción con vidrios que contienen silicatos (por ejemplo, grupos R de compuestos de la Fórmula (I)). Los grupos salientes son aquellos grupos que son desplazados de los agentes silanizantes al ocurrir la reacción con los vidrios que contienen silicatos para formar enlaces con la superficie del vidrio. Dichos agentes silanizantes incluyen, pero de manera no taxativa, a los compuestos de la Fórmula (I):



donde n es un número entero entre 1-3;

cada R se selecciona independientemente entre

(i) grupo alquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido uno o más átomos de flúor,

(ii) C1 a 20 alquilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que se seleccionan independientemente entre átomos de flúor y grupos C6-14 arilo, donde dichos grupos arilo opcionalmente están sustituidos con uno o más sustituyentes halo, C1 a 10 alquilo, C1 a 10 haloalquilo, C1 a 10 alcoxi, o C1 a 10 haloalcoxi que se seleccionan independientemente,

(iii) C6 a 20 alquil éter opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que se seleccionan independientemente entre flúor y grupos C6-14 arilo, donde dichos grupos arilo opcionalmente están sustituidos con uno o más sustituyentes halo, C1 a 10 alquilo, C1 a 10 haloalquilo, C1 a 10 alcoxi, o C1 a 10 haloalcoxi que se seleccionan independientemente,

(iv) C6-14 arilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que se seleccionan independientemente entre sustituyentes halo o alcoxi, y haloalcoxi,

(v) C6 a 20 alquenilo o C6 a 20 alquinilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que se seleccionan independientemente entre halo, alcoxi, o haloalcoxi;

cada X se selecciona independientemente entre -H, -Cl, -I, -Br, -OH, -OR₂, -NHR₃, o -N(R₃)₂;

cada R₂ es un grupo C1 a 4 alquilo o haloalquilo que se selecciona independientemente, y

cada R₃ es independientemente un H, o un grupo C1 a 4 alquilo o haloalquilo que se selecciona independientemente.

En una forma de realización, R es un grupo alquilo o fluoroalquilo con entre 6 y 20 átomos de carbono.

En otra forma de realización, R es un grupo alquilo o fluoroalquilo con entre 8 y 20 átomos de carbono.

En otra forma de realización, R es un grupo alquilo o fluoroalquilo con entre 10 y 20 átomos de carbono.

En otra forma de realización, R es un grupo alquilo o fluoroalquilo con entre 6 y 20 átomos de carbono y n es 3

En otra forma de realización, R es un grupo alquilo o fluoroalquilo con entre 8 y 20 átomos de carbono y n es 3

En otra forma de realización, R es un grupo alquilo o fluoroalquilo con entre 10 y 20 átomos de carbono y n es 3.

En otra forma de realización, R tiene la forma -Z-((CF₂)_q(CF₃))_r, donde Z es un radical divalente C1-12 derivado de un alcano, alqueno o alquino, y q es un número entero entre 1 y 12, y r es un número entero entre 1-4.

En cualquiera de las formas de realización mencionadas anteriormente de los compuestos de Fórmula (I), el valor de n se puede variar de manera tal que en los compuestos de Fórmula (I) hayan presentes 1, 2 o 3 funcionalidades terminales. En una forma de realización, n es 3. En otra forma de realización, n es 2, y en aún otra forma de realización, n es 1.

En cualquiera de las formas de realización mencionadas anteriormente de los compuestos de Fórmula (I), los átomos que son todos de halógeno que están presentes en uno o más grupos R cualesquiera son átomos de flúor en algunas formas de realización.

5 En cualquiera de las formas de realización de los compuestos de Fórmula (I) mencionadas anteriormente, X se selecciona independientemente entre H, Cl, -OR₂, -NHR₃, -N(R₃)₂, o combinaciones de los mismos, en algunas formas de realización. En otra forma de realización, X se puede seleccionar entre Cl, -OR₂, -NHR₃, -N(R₃)₂, o combinaciones de los mismos. En aún otra forma de realización, X se puede seleccionar entre, Cl, -NHR₃, -N(R₃)₂ o combinaciones de los mismos.

10 Cualquiera de las fronteras que se describen aquí se puede formar a partir de uno, dos, tres, cuatro o más compuestos de Fórmula (I) que se emplean solos o combinados para convertir una superficie en una superficie hidrofóbica u oleofóbica.

15 Según se usa aquí, alquilo denota un radical alquilo lineal o ramificado. Los grupos alquilo se pueden seleccionar independientemente entre C₁ a C₂₀ alquilo, C₂ a C₂₀ alquilo, C₄ a C₂₀ alquilo, C₆ a C₁₈ alquilo, C₆ a C₁₆ alquilo, o C₆ a C₂₀ alquilo. A no ser que se indique otra cosa, alquilo no incluye a cicloalquilo. Los grupos cicloalquilo se pueden seleccionar independientemente entre: C₁ a C₂₀ alquilo que comprende una o dos funcionalidades C₄ a C₈ cicloalquilo, C₂ a C₂₀ alquilo que comprende una o dos funcionalidades C₄ a C₈ cicloalquilo, C₆ a C₂₀ alquilo que comprende una o dos funcionalidades C₄ a C₈ cicloalquilo, C₆ a C₁₈ alquilo que comprende una o dos funcionalidades C₄ a C₈ cicloalquilo, C₆ a C₁₆ alquilo que comprende una o dos funcionalidades C₄ a C₈ cicloalquilo. Uno o más átomos de hidrógeno de los grupos alquilo de los compuestos de Fórmula (I) se pueden reemplazar por átomos de flúor.

Fluoroalquilo, según se usa aquí, denota a un grupo alquilo en el cual se han sustituido uno o más átomos de hidrógeno por átomos de flúor.

Perfluoroalquilo, según se usa aquí, denota a un grupo alquilo en el cual los átomos de flúor han sustituido cada uno de los átomos de hidrógeno presente en el grupo alquilo.

25 En otra forma de realización, los compuestos específicos que se puede emplear para preparar fronteras resistentes a los derrames incluyen compuestos que se pueden obtener comercialmente (por ejemplo, de Gelest, Inc., Morrisville, PA) incluyendo, pero de manera no taxativa, a aquellos compuestos que se pueden ver en las tablas de los Ejemplos que acompañan la presente invención, tal como los compuestos de las tablas 1 a 9. Algunos compuestos que se pueden emplear para preparar fronteras resistentes a los derrames incluyen aquellos que se dan a continuación, que se identifican por su nombre químico seguido del número de referencia del proveedor comercial (por ejemplo, su referencia de Gelest entre paréntesis): tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil)silano (SIT8173,0); (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil) triclorosilano (SIT8174,0); (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil)triethoxisilano (SIT8175,0); (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil)trimetoxisilano (SIT8176,0); (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)dimetil(dimetilamino)silano (SIH5840,5); (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)tris(dimetilamino)silano (SIH5841,7); n-octadeciltrimetoxisilano (SIO6645,0) n-octiltriethoxisilano (SIO6715,0); y nonafluorohexildimetil(dimetilamino)silano (SIN6597,4).

40 Dos atributos de los agentes silanizantes que se pueden tomar en consideración cuando se forma una frontera resistente a los derrames son: el grupo saliente (por ejemplo, los grupos X de los compuestos de Fórmula (I)) y la funcionalidad terminal (por ejemplo, los grupos R de los compuestos de la Fórmula (I)). Los grupos salientes del agente silanizante determinan la reactividad del agente con un sustrato. Donde el sustrato es un vidrio de silicato o piedra, el grupo saliente se puede desplazar para formar los enlaces Si-O-Si (véanse los Esquemas I-VI I). La funcionalidad terminal determina el nivel del carácter hidrofóbico que se obtiene como resultado de la aplicación del silano a la superficie.

45 Además de evaluar el carácter hidrofóbico de una frontera formada sobre una superficie como un medio para evaluar su eficacia para la preparación de fronteras resistentes a los derrames, se puede emplear una medición de la altura del agua retenida por la frontera. En algunas formas de realización, la altura del agua retenida por las fronteras que se describen aquí será de por lo menos 2, 3 4 o 5 mm sobre la superficie sobre la cual se forma la frontera (medida a la temperatura ambiente). Dentro de dichas formas de realización, la altura del agua retenida por las fronteras que se describen aquí será de entre 2-3,5, o entre 2,5 y 4, o entre 3 y 5, o entre 3,25 y 5,25 mm sobre la superficie sobre la cual se forma la frontera (medido a la temperatura ambiente).

55 Para probar la eficacia del grupo saliente y las funcionalidades terminales de los agentes silanizantes, se utilizan nueve agentes diferentes para preparar las fronteras resistentes a los derrames sobre placas de vidrio (véase el Ejemplo 14). Los ángulos de contacto del agua con las superficies tratadas con los agentes se resumen en la tabla 14. Los datos de los agentes silanizantes SIT8173, SIT8174, SIT8175, y SIT8176, que tienen diferentes grupos salientes pero los mismos grupos funcionales terminales, solo deben depender de la eficacia del grupo saliente. Entre dichos cuatro agentes silanizantes, la eficacia del grupo saliente se ordena en orden decreciente como cloro >

metoxi > hidro (H) > etoxi (medido como tricloro > trimetoxi > trihidro > trietoxi). Este orden de los grupos salientes es consistente con su energía de disociación del enlace.

Energías de disociación del enlace para diversos grupos salientes⁰

Enlace	Energía de disociación Kcal/mol
Me ₃ Si-NMe ₂ (dimetilamino)	98
Me ₃ Si-N(SiMe ₃) ₂ tris(dimetilamino)	109
Me ₃ Si-Cl (cloro)	117
Me ₃ Si-OMe (metoxi)	123
Me ₃ Si-OEt (etoxi)	122

5 aData de Gelest, Inc.

Los silanos SIH5840,5 y SIH5841,7 contienen el grupo funcional (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecilo), sin embargo, los datos sobre la altura del agua sugieren que el grupo saliente tris(dimetilamino), tiene una menor energía de disociación del enlace que el grupo saliente dimetilamino. Esto también es consistente con las energías de disociación del enlace que se dieron anteriormente.

10 2.3 Efecto de los grupos terminales sobre retención de líquidos por las fronteras resistentes a los derrames

La selección de agentes hidrofóbicos u oleofóbicos, en particular los grupos terminales de reactivos silanos, influye sobre la capacidad de retener diversos líquidos de la frontera. Aunque las funcionalidades alquilo, y en particular las funcionalidades con funcionalidades terminales alquilo de los agentes silanizantes, son apropiadas para utilizar en la preparación de fronteras, generalmente no son tan eficaces como sus contrapartes fluoradas o perfluoradas para retener líquidos acuosos en base a la altura de agua que pueden retener las fronteras. Compárense los datos de los Ejemplos 5-7 con los Ejemplos 8 y 9.

Además de la capacidad de retener soluciones, suspensiones, y emulsiones de base acuosa, las formas de realización de las fronteras que se divulgan aquí tienden a tener un comportamiento oleofóbico, permitiéndoles retener aceites. Esto es particularmente cierto donde las fronteras se han preparado con agentes silanizantes con grupos alquilo fluorados o perfluorados (por ejemplo, donde la funcionalidad terminal de un silano con la fórmula R_{4-n}Si-X_n es un alquilo o perfluoroalquilo fluorado). Véanse, por ejemplo, los datos sobre el ángulo de contacto del Ejemplo 14 y la tabla 14, para el aceite mineral y las fronteras que comprenden alquenos fluorados. La altura de aceite mineral que puede ser retenida por las fronteras que comprenden grupos alquilo fluorados se ejemplifica en el Ejemplo 15, en el cual se presentan datos para dos tratamientos con agente silanizante de fluoroalquilo y aceite mineral.

2.4 Uso de compuestos diferente de los agentes silanizantes para formar fronteras resistentes a los derrames

Otros agentes que se puede utilizar para formar fronteras hidrofóbicas u oleofóbicas dependerán de las funcionalidades disponibles para formar conexiones químicas (covalentes) entre el componente hidrofóbico/oleofóbico y las superficies. Por ejemplo donde las superficies tienen, o se puede modificar para que tengan, grupos hidroxilo o amino, entonces se pueden emplear compuestos anhídridos de ácido y cloruros de ácido de alquilo, fluoroalquilo, y perfluoroalquilo (por ejemplo, los cloruros de ácido: ClC(O)(CH₂)₄-18CH₃; Cl-C(O)(CH₂)₄-10(CF₂)₂-14CF₃; Cl-C(O)(CF₂)₄-18CF₃ o los anhídridos de dichos ácidos).

3.0 Activación de la superficie

Las superficies pueden beneficiarse con la activación, o aún requerirla, para reaccionar eficazmente con agentes que incrementarán el carácter hidrofóbico y/o el carácter oleofóbico de la superficie. Donde las superficies no comprenden un tipo apropiado o un número apropiado de funcionalidades para reaccionar con las composiciones que comprenden agentes que incrementarán el carácter hidrofóbico y/o el carácter oleofóbico de las superficies, se las puede activar para cambiar las propiedades de la superficie

Si una superficie no contiene un tipo apropiado de grupos funcionales, o una cantidad suficiente de dichos grupos funcionales, para permitir un eficaz aumento del carácter hidrofóbico y/o el carácter oleofóbico, la superficie se puede hacer reaccionar con reactivos que modificarán la superficie de manera tal de introducir una cantidad suficiente de funcionalidades apropiadas. Como alternativa, cuando los grupos funcionales que se desean sobre una superficie están bloqueados o no están disponibles por otro motivo, la superficie se puede activar mediante diversos tratamientos físicos o químicos.

3.1 Activación de superficies de vidrio y cerámica

5 En una forma de realización, donde una superficie es un vidrio o una cerámica que contiene silicato con un número de grupos funcionales menor que el deseable para que reaccionen con los agentes silanizantes (por ejemplo, cloruros de alquilsililo o cloruros de perfluoroalquilsililo, o más generalmente compuestos de Fórmula (I), que puede unir covalentemente las funcionalidades hidrofóbicas y/u oleofóbicas a la superficie), la superficie se puede activar por medios químicos o físicos. Se considera que la activación de vidrios que contienen SiO₂ (vidrios de silicato o vidrios que contienen silicatos) requiere la exposición del SiO₂ (por ejemplo, grupos Si-OH) sobre la superficie del vidrio. Algunas composiciones de vidrio que contienen SiO₂, junto con vidrios que no contienen SiO₂, se dan en la siguiente tabla. Un técnico con experiencia apreciará que las cerámicas y vidrios que no comprenden SiO₂ se pueden activar para que reaccionen con agentes que dan como resultado la conversión de una porción de una superficie que debe servir como frontera, en una superficie hidrofóbica u oleofóbica usando los métodos descritos para los vidrios de silicato o métodos similares.

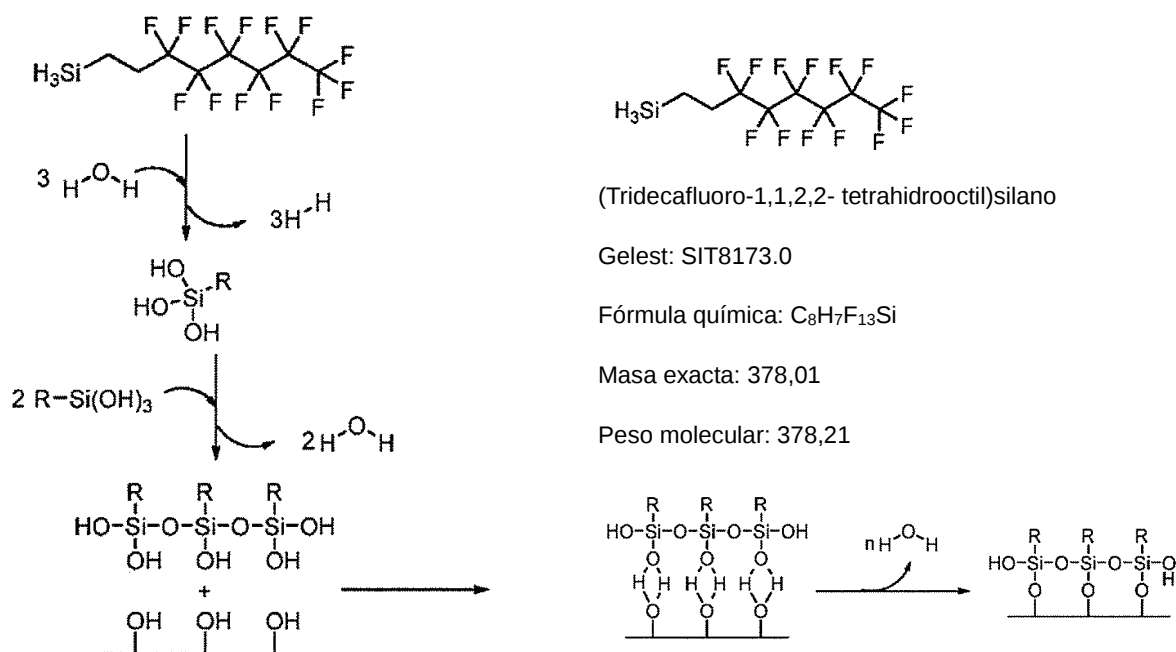
Composición química y propiedades físicas de algunos vidrios

Propiedades	Vidrio sódico-cálcico (para recipientes)	Borosilicato (baja expansión, similar Pyrex, Duran)	Lana de vidrio (para aislamiento térmica)	Vidrio especial (similar cristal plomo)	Sílice fundida	Vidrio de germania	Vidrio de seleniuro de germanio
Composición química, % en peso	74 SiO ₂ , 13 Na ₂ O, 10,5 CaO, 1,3 Al ₂ O ₃ , 0,3 K ₂ O, 0,2 SO ₃ , 0,2 MgO, 0,01 TiO ₂ , 0,04 Fe ₂ O ₃	81 SiO ₂ , 12,5 B ₂ O ₃ , 2,2 Na ₂ O, 0,02 Al ₂ O ₃ , 0,06 CaO, 0,02 K ₂ O	63 SiO ₂ , 16 Na ₂ O, 8 CaO, 23,3 B ₂ O ₃ , 3,5 MgO, 0,8 K ₂ O, 0,3 Fe ₂ O ₃ , 0,2 SO ₃	41,2 SiO ₂ , 34,1 PbO, 12,4 BaO, 56,3 ZnO, 3,0 K ₂ O, 2,5 CaO, 0,35 Sb ₂ O ₃ , 0,2 As ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂	GeSe ₂
Viscosidad log(η, Pa·s) = A + B / (T en °C - T ₀)	550-1450°C: A = -2,309 B = 3922 T ₀ = 291	550-1450°C: A = -2,834 B = 6668 T ₀ = 108	550-1400°C: A = -2,323 B = 3232 T ₀ = 318	500-690°C: A = -35,59 B = 60930 T ₀ = -741	1140-2320°C: A = -7,766 B = 27913 T ₀ = -271,7	515-1540°C: A = -11,044 B = 30979 T ₀ = -837	
Temperatura de transición vítrea, T _g , °C	573	536	551	~540	1140	526 6± 27[27][28][29]	395 [30]
Coefficiente de expansión térmica, ppm/K, ~100-300°C	9	3,5	10	7	0,55	7,3	
Densidad a 20°C, [g/cm ³], x1000 para obtener [kg/m ³]	2,52	2,235	2,550	3,86	2,203	3,65 [31]	4,16 [30]
Índice de refracción n _D ¹ a 20°C	1,518	1,473	1,531	1,650	1,459	1,608	1,7
Dispersión a 20°C, 10 ⁴ x (n _F - n _C)	86,7	72,3	89,5	169	67,8	146	
Módulo de Young a 20°C, GPa	72	65	75	67	72	43,3 [33]	
Módulo de cizalladura a 20°C, GPa	29,8	28,2		26,8	31,3		
Temperatura del liquidus, °C	1040	1070 ^[34]			1715	1115	

Capacidad calorífica 20°C, J/(mol·K)	a ₄₉	50	50	51	44	52	
Tensión superficial, a ₃₁₅ ~1300°C, mJ/m ²		370	290				

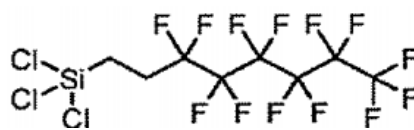
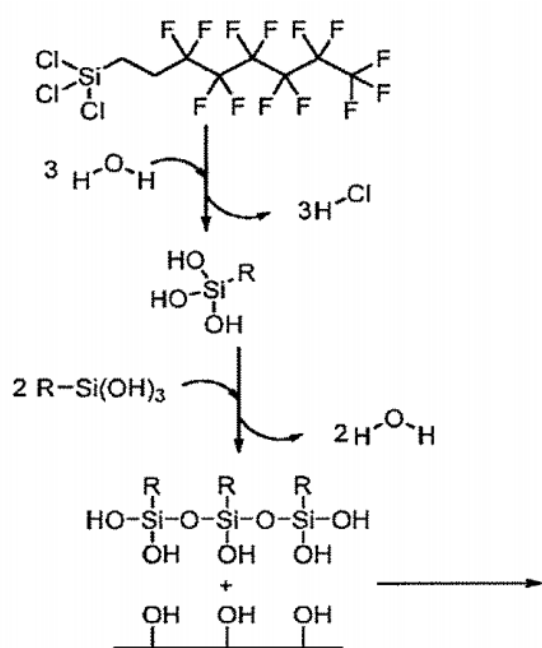
5 En los Esquemas I-VII se ilustran algunas de las potenciales interacciones entre los sustratos que contienen silicato (por ejemplo, muchos vidrios) con los compuestos de Fórmula (I) que tienen sustituyentes hidrógeno, halógenos (ilustrados por el cloro), -O-alquilo, o -N(alquilo)₂ como grupos salientes.

Esquema I



10 Mecanismo de reacción: Deposición hidrolítica de silano. La reacción del agua con el correspondiente silano da como resultado la pérdida de tres equivalentes de H₂ gaseoso para producir un triol-silano, seguido de polimerización y la reactividad con el sustrato que produce uniones por puente hidrógeno para dar como resultado la formación neta de enlaces sílice-oxígeno.

Esquema II



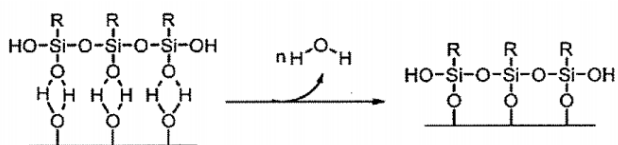
(Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctil)trichlorosilano

Gelest SIT8174.0

Fórmula química: $C_8H_4Cl_3F_{13}Si$

Masa Exacta: 479,89

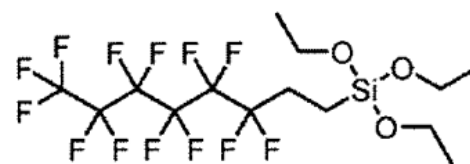
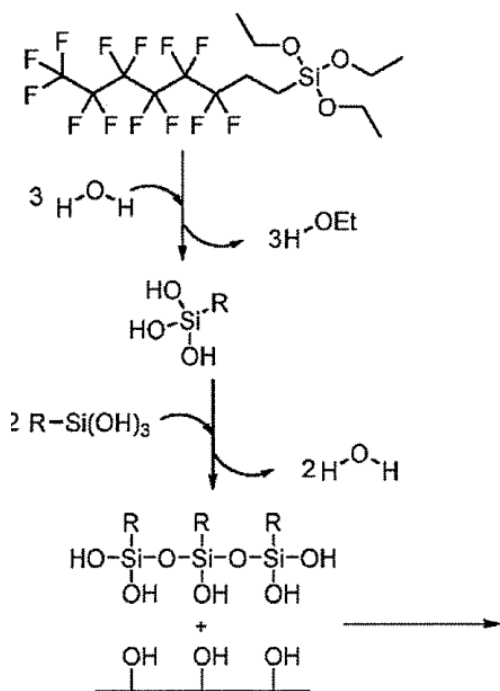
Peso molecular: 481,54



Mecanismo de reacción: Deposición hidrolítica de silano. La reacción del agua con el correspondiente tricloro-silano da como resultado la pérdida de tres equivalentes de cloruro de hidrógeno para producir un triol-silano, seguido de polimerización y donde la reactividad con el sustrato produce uniones por puente hidrógeno que dan como resultado la formación neta de enlaces sílice-oxígeno.

5

Esquema III



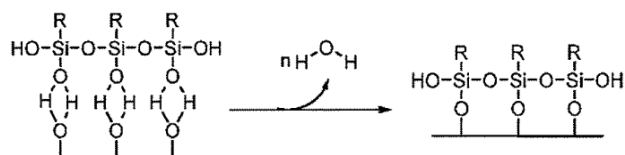
(Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctil)triethoxisilano

Gelest: 5118175.0

Fórmula química: $C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$

Masa Exacta: 510,09

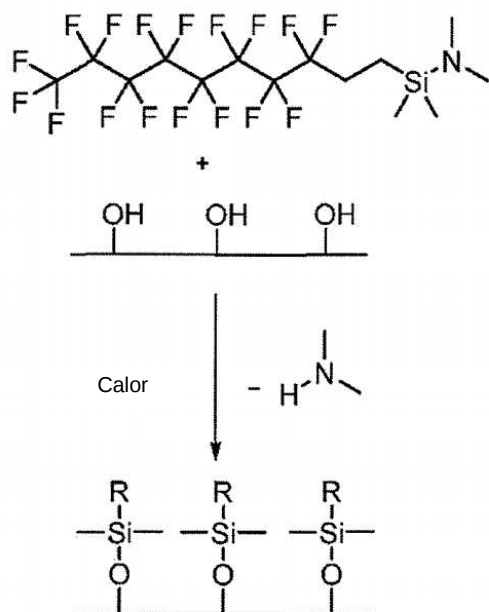
Peso molecular 510,36



Mecanismo de reacción: Deposición hidrolítica de silano. La reacción del agua con el correspondiente trietoxi-silano da como resultado la pérdida de tres equivalentes de etanol que producen un triol-silano, seguido de polimerización y la reactividad con el sustrato produce uniones por puente hidrógeno que dan como resultado la formación neta de enlaces sílice-oxígeno.

5

Esquema IV



(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecil)

dimetil(dimetilamino)silano

Gelest: SIH5840.5

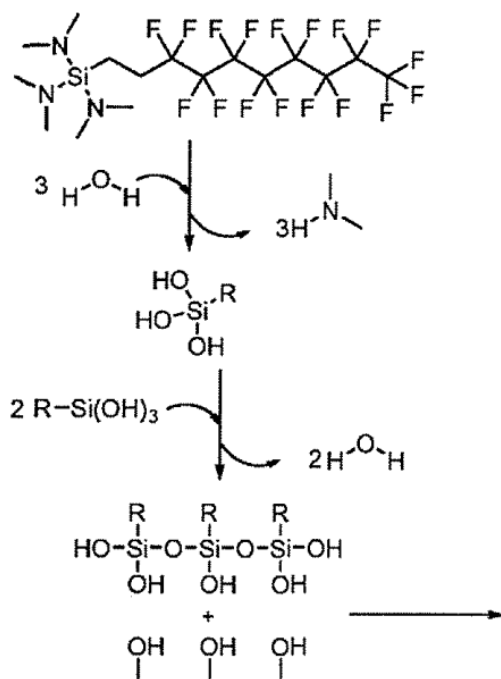
Fórmula química: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_{17}\text{NSi}$

Masa Exacta: 549,08

Peso molecular 549,34

Mecanismo de reacción: Deposición Anhidra de Silano. Para que la reacción ocurra con alto rendimiento se deben emplear mayores temperaturas y tiempos de reacción prolongados. La reacción del sustrato alcohol con el correspondiente amino-silano da como resultado la pérdida de dimetilamina y la formación de enlaces sílice-oxígeno.

Esquema V



(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecil)

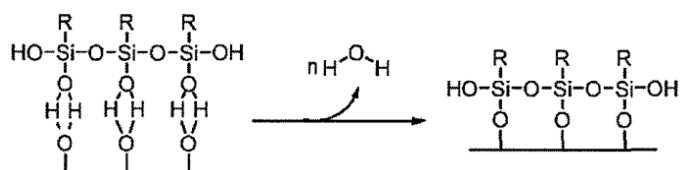
tris(dimetilamino)silano

SIH5841.7

Fórmula química: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{F}_{17}\text{N}_3\text{Si}$

Masa Exacta: 607,13

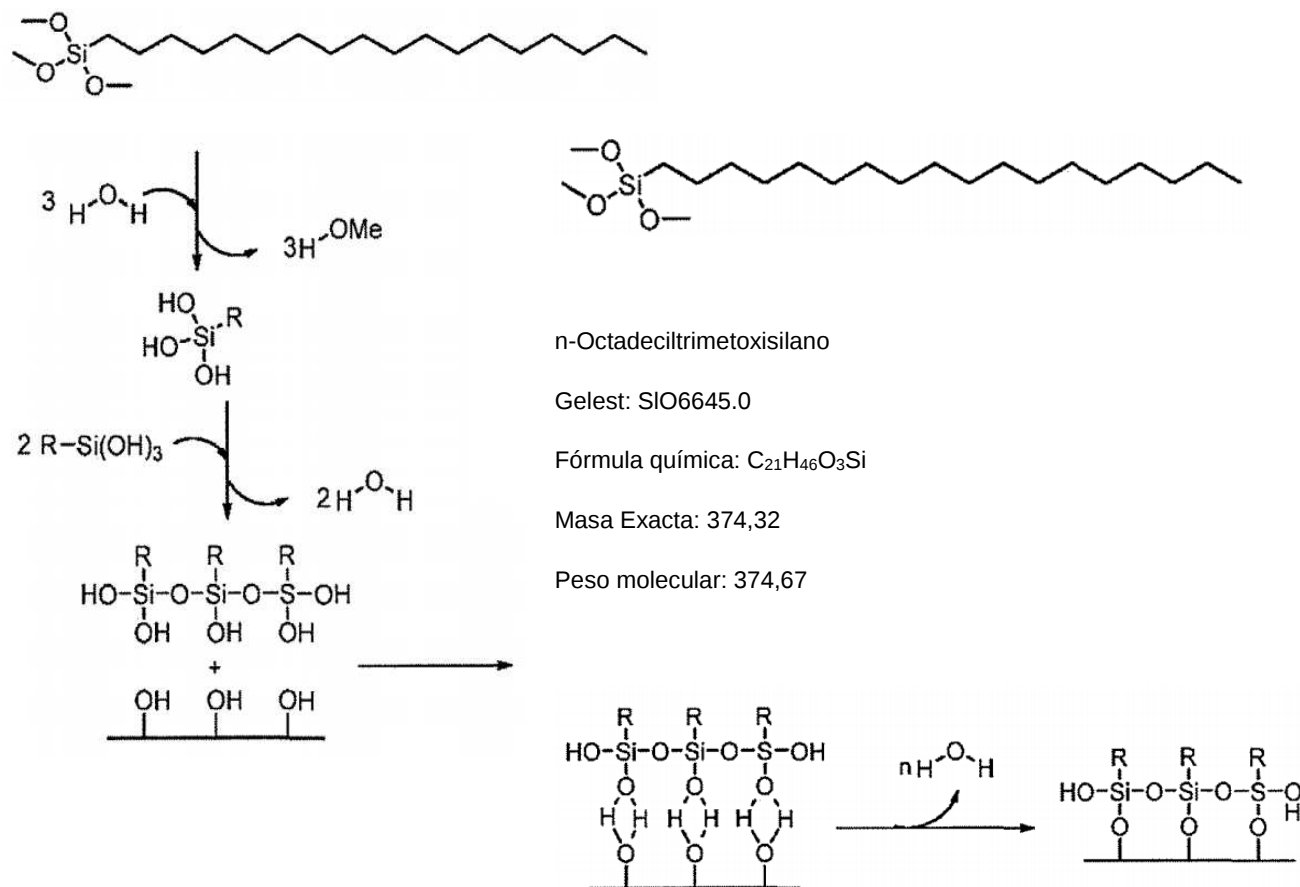
Peso molecular: 607,42



Mecanismo de reacción: Deposición hidrolítica de silano. La reacción del agua con el correspondiente triamino-silano da como resultado la pérdida de tres equivalentes de dimetilamina para producir un triol-silano, seguido de polimerización y donde la reactividad con el sustrato produce uniones por puente hidrógeno que dan como resultado la formación neta de enlaces sílice-oxígeno que producen el carácter hidrofóbico.

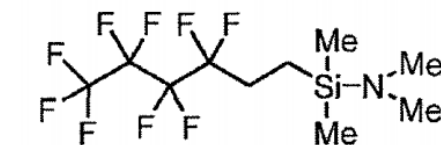
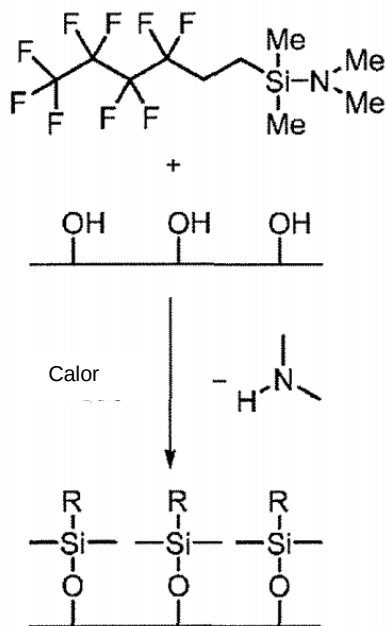
5

Esquema VI



Mecanismo de reacción: Deposición hidrolítica de silano. La reacción del agua con el correspondiente trimetoxi-silano da como resultado la pérdida de tres equivalentes de metanol para producir un triol-silano, seguido de polimerización y la reactividad con el sustrato produce uniones por puente hidrógeno que dan como resultado la formación neta de enlaces sílice-oxígeno.

Esquema VII



Nonafluorohexyldimetil (dimetilamino) silano

Gelest SIN6597.4

Fórmula química: $C_{10}H_{16}F_9NSi$

Masa Exacta: 349,09

Peso molecular: 349,31

Mecanismo de reacción: Deposición anhidra de silano. Para que la reacción ocurra con alto rendimiento se deben emplear mayores temperaturas y tiempos de reacción prolongados. La reacción del sustrato alcohol con el correspondiente amino-silano da como resultado la pérdida de dimetilamina y la formación de enlaces sílice-oxígeno.

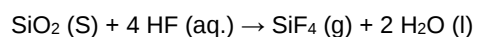
Los medios químicos que se pueden utilizar para activar y/o atacar químicamente una superficie y en particular las superficies de vidrio o cerámica, incluyen de manera no taxativa, la reacción con: ácidos (por ejemplo, ácido fluorhídrico); base (por ejemplo, NaOH o KOH 1 a 10 N con o sin agregado de silicato de sodio o potasio); silicato de sodio o potasio, o sales que contienen flúor (por ejemplo, una composición que comprende fluoruro de amonio). También se puede obtener una variedad de agentes comerciales para ataque químico que se pueden utilizar para activar superficies de vidrio y/o cerámica, que incluyen, pero de manera no taxativa, a, "New Improved Armour Etch" (Armour Products, Hawthorn, NJ), medios para ataque químico GALLERY GLASS® (Plaid Enterprises, Inc., Norcross, GA), Professional 30second Glass Etch Cream (Martronic Corp, Salkum, WA), Crema de ataque químico ETCHALL® (B & B Products, Inc., Peoria, AZ), y catalizador VTX (Advanced Oxidation Technology, Inc.) en presencia de peróxido de hidrógeno.

El pH de los agentes activantes/soluciones de ataque que se utilizan para tratar las superficies de vidrio/cerámica pueden variar ampliamente. El pH de los agentes activantes/soluciones de ataque que se mencionan en el Ejemplo 5 y en la tabla 5 varía entre 1 y 14. Como se señala en los Ejemplos 1-5, y en las tablas 1-5, muchas de las composiciones que se emplean para atacar químicamente el vidrio son ácidas con un pH de ~3, una es básica con un pH de 9, y las soluciones de silicato de sodio e hidróxido de sodio son significativamente más básicas. En la Figura 4 se grafica la altura del agua retenida sobre las placas de vidrio que tienen fronteras resistentes a los derrames formadas con silano Gelest SIT8174 en función del pH del agente activante/solución de ataque que se emplea, lo que indica que la altura del agua retenida sobre las placas es básicamente independiente del pH.

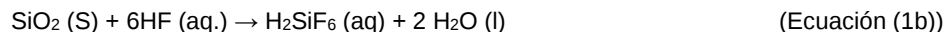
En una forma de realización, la activación del vidrio por exposición del SiO_2 , (grupos Si-OH), que pueden reaccionar con los agentes silanizantes y otros similares, se lleva a cabo mediante un tratamiento químico con HF al 5%, NaOH 1 o 10 N, silicato de sodio, o VTX en presencia de peróxido.

En una forma de realización, la activación y/o el ataque químico del vidrio o la cerámica se lleva a cabo con HF. En otra forma de realización, la activación de las superficies de vidrio y/o de cerámica se lleva a cabo por tratamiento de la superficie con composiciones comerciales para el ataque químico que comprenden una sal fluoruro.

A continuación se dan algunas de las reacciones que sufren los vidrios que contienen SiO_2 con el HF.

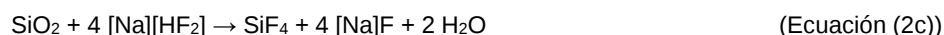
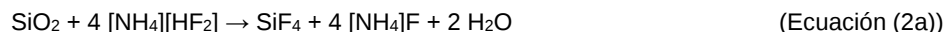


(Ecuación (1a))

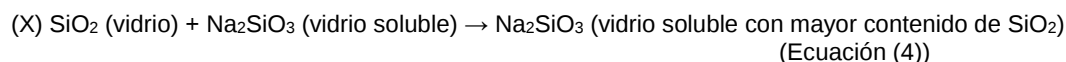
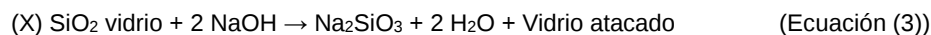


El SiO₂ presente en el vidrio puede ser disuelto por ambas reacciones (1a) y (1b).

- 5 En otra forma de realización, la activación y/o el ataque químico de los vidrios que contienen SiO₂ se lleva a cabo con bifluoruro de amonio, como por ejemplo en algunas cremas de ataque químico ácidas. A continuación se dan algunas de las reacciones que sufren los vidrios que contienen SiO₂ con bifluoruro de amonio, fluoruro de potasio, y fluoruro de sodio.



- 10 En aún otras formas de realización, la activación y/o ataque químico de vidrios que contienen SiO₂ se lleva a cabo con hidróxido de sodio o silicato de sodio, que también ataca al SiO₂ y las posibles reacciones con el vidrio incluyen:



- 15 donde en las Ecuaciones (3) y (4) X representa una parte del vidrio que no es SiO₂.

En general, los agentes de ataque acuosos tales como HF, NaOH, Na₂SiO₃, y VTX producen fronteras transparentes que no son visibles. Las cremas de agente de ataque que contenían bifluoruro de amonio con grandes cantidades de ingredientes inactivos en general producen fronteras translúcidas o visibles. Solo una de las cremas de agente de ataque con un pH de 9 (Gallery Glass Window Etch) produce una frontera transparente. Esa crema de agente de ataque es líquida con mínimas cantidades de ingredientes inactivos. Sin desear estar limitados por la teoría, parece que las fronteras translúcidas o visibles producidas por las cremas de agente de ataque están causadas por la presencia de ingredientes inertes que enmascaran la superficie, lo que produce que la reacción de ataque químico tome un tiempo mayor y también la hace irregular y translúcida. La ausencia de ingredientes inactivos en la solución acuosa pura hace que las mismas produzcan un ataque químico más uniforme, lo que deja a la superficie atacada químicamente como transparente o cristalina. Los intentos para emplear materiales inactivos, como por ejemplo las partículas poliméricas 512, con 5% de HF para producir una frontera con un patrón debido al enmascaramiento del vidrio mediante las partículas poliméricas, sin embargo, es ineficaz debido a que el polvo 512 no produce ningún efecto enmascarador significativo.

También se pueden desgastar los vidrios y las cerámicas para mejorar su reacción con agentes tales como los agentes silanizantes de fórmula (I). La abrasión mecánica puede ser llevada a cabo usando una variedad de técnicas conocidas en el arte, incluyendo a título enunciativo no taxativo, un desgaste o arenado (erosión con arena) con partículas duras tales como SiC, SiO₂, o Al₂O₃. Los tamaños de partícula pueden ser gruesos (por ejemplo entre 595 y 297 micrones (tamaño de malla entre 30 y 50) para producir una apariencia gruesa, o finos (por ejemplo 50 micrones (malla de tamaño 300) para obtener una apariencia fina, o medios (por ejemplo, una mezcla de entre 595 y 297 micrones (malla de tamaño entre 30 y 50) y entre 45 y 37 micrones (malla de tamaño entre 300 y 400) para obtener una superficie con una apariencia que es intermedia entre fina y gruesa. La abrasión también se puede llevar a cabo usando partículas inmovilizadas de materiales duros en la forma de hojas (por ejemplo, papel arena o papel de lija) o con partículas duras agregadas en la forma de equipamiento de molienda (por ejemplo, piedras de molienda y similares).

40 Sin estar limitados por ninguna teoría, se cree los procesos abrasivos activan a los vidrios y cerámicas que contienen SiO₂ mediante la eliminación de las composiciones de vidrio y cerámica de relativamente más cantidad de los componentes blandos distintos a SiO₂ que de los componentes duros de SiO₂. Por lo tanto, los sitios de SiO₂ (por ejemplo, existentes como grupos que comprenden funcionalidades Si-OH), que pueden reaccionar con los agentes silanizantes, se exponen en forma preferencial. Debido a la rugosidad significativa, una frontera producida por abrasión en general es translúcida o visible.

Contrariamente a la abrasión con partículas moderadamente grandes, cuando las partículas del agente abrasivo son muy finas (por ejemplo, entre 15 micrones y 0,125 micrones) las mismas pueden servir como un agente pulidor, e incluso producir la activación de una superficie de un vidrio o cerámica. Por lo tanto, en una forma de realización, los agentes de pulido tales como óxido de cerio, óxido de estaño, óxido de hierro, dióxido de silicio, cromo óxido, óxido de aluminio, o polvos de diamante, con un tamaño entre aproximadamente 10 micrones (malla de 1.200) hasta aproximadamente 0,125 micrones (malla de 200.000), o más típicamente entre 0,60 (malla de 50.000) y 0,125 micrones (malla de 200.000) se pueden utilizar para pulir y activar superficies de cerámica y vidrio para la

preparación de fronteras resistentes a los derrames que sean no visibles. En algunas formas de realización, los polvos de pulido pueden tener un tamaño de malla (gravilla) de aproximadamente 17 (1.000), 8 (2.000), 7,5 (3.000), 4,5 (4.000), 3 (8.000), 1,6 (12.000), 0,75 (16.000), 0,70 (20.000), 0,65 (40.000), entre 0,60 y 0,50 (50.000), 0,25 (100.000) o 0,125 micrones (gravilla de 200.000).

5 El pulido con partículas finas, como por ejemplo con partículas de óxido de cerio, con frecuencia se lleva a cabo en forma de lechada usando una rueda motorizada. Los datos para el efecto del pulido con óxido de cerio y su efecto sobre la altura del agua retenida por las fronteras resistentes a los derrames sobre las superficies de vidrio se describen en el Ejemplo 10.

10 En algunas formas de realización, se puede emplear una combinación de tratamientos químicos o una combinación de tratamientos mecánicos (tratamientos físicos tales como abrasión o pulido) y químicos para activar las superficies (por ejemplo, de vidrios y cerámicas) sobre los que se han de formar fronteras resistentes a los derrames. La combinación de tratamientos para la activación de la superficie no necesariamente produce una mayor retención de agua sobre las placas de vidrio o cerámica. El tratamiento de placas con silicato de sodio después del arenado con partículas gruesas o partículas finas resultó en fronteras resistentes a los derrames con una altura de retención de agua menor, como se puede observar en la tabla 5. Esto sugiere que el tratamiento con silicato de sodio puede inactivar algunos de los sitios a los que de otra forma se podrían unir los agentes silanizantes. Además, los datos de la tabla 5 indican que el ataque químico con NaOH de las fronteras preparadas por arenado produjo incluso una mayor reducción de la capacidad de altura de agua en comparación con el tratamiento con silicato de sodio.

20 Mientras que muchos tratamientos químicos son apropiados para la activación de superficies y tienen la capacidad de incrementar en forma marcada la capacidad de las fronteras resistentes a los derrames formadas sobre aquellas superficies para retener líquidos, el uso de los tratamientos químicos con frecuencia implica el uso de materiales que son tóxicos, cáusticos o corrosivos, en particular cuando se tratan vidrio, piedra o cerámicas. Por el contrario, los tratamientos físicos, como por ejemplo la abrasión por arenado o el pulido, tienden a utilizar o producir menos químicos nocivos, tóxicos, cáusticos o corrosivos; por lo tanto, es menos probable que los materiales usados y los productos secundarios que se producen tengan el mismo grado de impacto ambiental que los agentes de ataque cáusticos.

3.23 Activación de superficies distintas a vidrio y cerámica

Activación de Metales: los metales y las aleaciones se pueden activar por muchos métodos diferentes.

30 1. Arenado de la superficie con partículas duras. Las partículas duras incluyen óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc.), carburos (SiC , WC , etc.), disparos de acero, disparos de vidrio, etc.

2. Ataque químico de las superficies con reactivos químicos. Todos los metales se pueden atacar con químicos para revelar los límites de los gránulos y los interiores de los gránulos. Mediante el control de la concentración de los químicos y el tiempo de exposición, se pueden atacar químicamente los interiores de los gránulos para crear sitios activos para la unión de silanos. Los productos químicos que se utilizan incluyen ácidos, álcalis, y sales.

35 3. La anodización es otro proceso que se utiliza para activar superficies metálicas. En este proceso, el metal o la aleación a activar se transforman en ánodo en un baño electrolítico que contiene ácido. Cuando se aplica una corriente, la superficie del ánodo se oxida con tamaños característicos entre los micrones y los nanómetros. El proceso de anodización se utiliza más comúnmente para aluminio pero también se puede aplicar a otros metales y aleaciones. El titanio es otro material común que se anodiza.

40 4. El arenado combinado con ataque químico es otro método para activar metales. El arenado crea las regiones de alto y bajo estrés y el ataque químico preferencialmente ataca las áreas de alto estrés para crear las características de tamaño deseadas de micrones/nanómetros. El tamaño final se controla mediante el tamaño de partícula y la dureza del medio de arenado usado, la elección del agente de ataque, y el tiempo de ataque químico. A veces se utiliza temperatura para potenciar el proceso de ataque químico.

45 5. La madera es porosa y en general no requiere activación, en donde la unión de los agentes tales como los silanos serán en grupos tales como los hidroxilos, que ya están presentes en la celulosa. Su superficie y cuerpo poroso también se pueden impregnar con productos químicos tales como SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OEt})_4$, o $\text{Si}(\text{OMe})_4$, o $\text{Si}(\text{O})_3\text{Cl}$ para crear sitios Si-OH a los que se unen los silanos para crear enlaces covalentes Si-O-Si.

50 6. Los plásticos también se pueden unir químicamente a los silanos. En algunos casos, los plásticos pueden ser inertes a la unión con agentes que impartirán una característica hidrofóbica u oleofóbica a una porción de la superficie. La activación de la superficie para unir a los silanos requiere la creación de sitios activos en las moléculas del plástico, lo que en general se puede hacer mediante la exposición a un plasma térmico que se genera usando métodos de descarga eléctrica. En ciertas circunstancias, también se pueden utilizar tratamientos químicos para la activación de plásticos. En un caso, se puede activar el PVC tratando su superficie con un solvente que se usa como

limpiador de PVC, tal como el MEK.

4.0 Control de Dimensiones, Localización y Forma de Fronteras Resistentes a los Derrames – Formación de Fronteras Enmascaradas y No Enmascaradas.

La forma, las dimensiones y la localización de las fronteras resistentes a los derrames sobre las superficies se pueden controlar mediante una variedad de medios que caen ampliamente en dos categorías, el control del proceso de activación y el control de la porción de una superficie expuesta a las composiciones que comprenden agentes que incrementarán el carácter hidrofóbico y/o el carácter oleofóbico de la porción de la superficie que formará la frontera (por ejemplo, agentes silanizantes tales como los compuestos de fórmula I). El control del proceso de activación y la localización de las composiciones que comprenden los agentes se pueden utilizar solos o en forma combinada.

Los enmascaramientos pueden controlar la activación química, física (por ejemplo, abrasión, arenado, pulido) o fotoquímica de las superficies. La elección de los agentes de enmascaramiento dependerá de los tratamientos que se espera controlar con el enmascaramiento. Por ejemplo, cuando la activación de una superficie y/o la aplicación de un agente silanizante no implica tratamientos mecánicos tales como abrasión o arenado, se pueden utilizar ceras como agente enmascarador. Como alternativa, cuando se utiliza arenado para activar y/o atacar químicamente una superficie, puede ser deseable un agente enmascarador más durable, como por ejemplo un plástico rígido o flexible, resina, o caucho/ material engomado. Los agentes de enmascaramiento se pueden unir a la superficie a través del uso de adhesivos, los que se pueden aplicar al agente enmascarador, a la superficie, o a ambos. En una forma de realización, el enmascarador se puede formar a partir de un agente fotosensible tal como una resina fotosensible que se puede eliminar ante la exposición a la luz para exponer la superficie del vidrio (véase por ejemplo, la Patente U.S. 4.415.405). Cuando los enmascaramientos se van a someter a tratamientos químicos en un proceso de ataque químico y/o activación, o a tratamientos químicos que involucren la aplicación de composiciones que modifican las propiedades hidrofóbicas/oleofóbicas de una superficie, el enmascarador debería ser resistente a los reactivos empleados en dichos procesos.

Se puede usar más que un tipo de enmascaramiento en el proceso de preparación de los ítems con fronteras resistentes a los derrames. Por ejemplo, se puede emplear un tipo de enmascaramiento para controlar la activación/ataque químico y otro tipo de enmascaramiento para controlar la aplicación de la composición que comprende agentes que incrementan las propiedades hidrofóbicas u oleofóbicas de una superficie.

Los enmascaramientos no necesitan estar en contacto directo con una superficie para todos los tipos de tratamientos. Por ejemplo, cuando se somete el vidrio a un ataque fotoquímico con luz ultravioleta o luz ultravioleta y calor, el enmascaramiento solo necesita controlar las regiones en donde la luz cae sobre las superficies (es decir, el enmascaramiento es un fotoenmascaramiento, véase por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. Nos. 5.840.201 o 6.136.210) Como alternativa, se puede emplear una combinación de un recubrimiento fotoresistente como enmascaramiento para crear un patrón, y se puede emplear un agente de ataque para activar/atacar vidrios, cerámicas, y otros materiales en regiones específicas en donde han de formarse las fronteras.

Como alternativa al uso de enmascaramientos, es posible controlar la localización de la formación de la frontera mediante la limitación de la porción de una superficie a la que se aplicarán los agentes de activación/ataque químico, y/o las composiciones que comprenden los agentes que incrementarán el carácter hidrofóbico o el carácter oleofóbico de una superficie. En una forma de realización, la activación o el ataque químico se lleva a cabo con una composición química que no fluye en forma significativa desde el área a la que se aplica bajo las condiciones empleadas (por ejemplo, el agente de ataque es una crema o pasta), permitiendo de esa forma la activación de la porción de una superficie que formará una frontera sin el uso de un enmascaramiento. En otra forma de realización, se puede llevar a cabo un arenado usando un equipo que produce una corriente angosta de partículas que permite una abrasión localizada de una superficie sin un enmascaramiento (usando dichas técnicas las fronteras pueden tener bordes más difusos). En aún otra forma de realización, las composiciones que comprenden agentes que incrementarán el carácter hidrofóbico y/o el carácter oleofóbico de una superficie se pueden aplicar a regiones limitadas (por ejemplo, mediante el pintado, impresión, o estampado de agentes silanizantes sobre una porción de una superficie). En una forma de realización, se emplean aplicadores tales como de gomaespuma o de material esponjoso que tienen la forma de la frontera deseada. Por lo tanto, es posible preparar fronteras resistentes a los derrames sobre superficies omitiendo los pasos en donde se utilizan enmascaramientos.

5.0 Retención de Líquidos Mediante las Fronteras Resistentes a los Derrames

Las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí pueden impedir que una gran variedad de líquidos se muevan más allá de los bordes de las fronteras hasta que la altura del líquido supere un nivel crítico. Entre los líquidos que se pueden retener mediante las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí se incluyen al agua, y los líquidos acuosos, suspensiones acuosas, y emulsiones acuosas. Además, también pueden ser retenidos alcoholes, y mezclas acuosas de alcoholes (por ejemplo vinos y líquidos que contienen alcohol destilado tales como el vodka) por las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí. Los materiales no acuosos incluyen a muchos aceites y lípidos que pueden ser retenidos por las fronteras resistentes a los derrames, en

- particular cuando la frontera está comprendida por uno o más tipos de grupos alcano, alqueno o arilo fluorados o perfluorados (un grupo alquilo en donde todos los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de flúor), o hechos a partir de uno o más grupos alcanos, alquenos, alquinos o arilo altamente fluorados en donde más de aproximadamente 65%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, o 98% de los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de flúor. En una forma de realización, las fronteras resistentes a los derrames formadas con agentes (por ejemplo, agentes silanizantes) que comprenden uno o más grupos alcanos perfluorados o grupos alcanos altamente fluorados son útiles no solo para impedir el derramamiento de materiales acuosos, sino también para materiales no acuosos, incluyendo alcoholes, combinaciones de alcoholes acuosos, y muchos aceites y lípidos.
- En algunas formas de realización, la altura del agua retenida por las fronteras que se describen aquí es entre aproximadamente 2 y aproximadamente 3,5, o entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 4, o entre aproximadamente 3 y aproximadamente 5, o entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 5,25 milímetros (mm). Como alternativa, la altura del agua retenida por las fronteras resistentes a los derrames por arriba de la superficie sobre la cual se forma la frontera (medido a temperatura ambiente) puede ser de aproximadamente 2,0; 2,25; 2,5; 2,75; 3,0; 3,25; 3,5; 3,75; 4,0; 4,25; 4,5; 4,75; 5,0; 5,25 o 5,5 milímetros. En algunas formas de realización las fronteras resistentes a los derrames proveen un ángulo de contacto de: entre aproximadamente 45° y aproximadamente 125°; entre aproximadamente 50° y aproximadamente 110°; entre aproximadamente 50° y aproximadamente 90°; entre aproximadamente 90° y aproximadamente 125°; o entre aproximadamente 75° y aproximadamente 115° con agua sobre una superficie de vidrio que tiene una frontera visible fina, media o gruesa. En otras formas de realización las fronteras resistentes a los derrames proveen un ángulo de contacto de: entre aproximadamente 60° y aproximadamente 116°; entre aproximadamente 65° y aproximadamente 90°; entre aproximadamente 90° y aproximadamente 116°; o entre aproximadamente 70° y aproximadamente 115° con agua sobre una superficie de vidrio que tiene una frontera que no es visible.
- Las temperaturas reducidas no impiden que las fronteras resistentes a los derrames descritas en la presente invención retengan líquidos. El rendimiento de varias fronteras resistentes a los derrames formadas sobre vidrio en superficie, a las temperaturas típicamente empleadas en la refrigeración de alimentos, se muestra en el Ejemplo 12. La altura del agua enfriada con hielo (aproximadamente a entre 0° y 4° C o aproximadamente entre 32° y 39°F) retenida por las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí es en general aproximadamente 5% menor que la que se observa con agua a temperatura ambiente.
- Los líquidos no acuosos que pueden ser retenidos por las fronteras resistentes a los derrames que se describen en la presente invención incluyen alcoholes, líquidos que comprenden un alcohol, un líquido que comprende alcohol y agua, aceites tales como aceite mineral, lípidos (por ejemplo, triglicéridos, ácido grasos o su ésteres). También se pueden retener combinaciones de líquidos acuosos y no acuosos, incluso en casos en que son inmiscibles, mediante las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí.
- Como se representa en el Ejemplo 11, las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí pueden retener líquidos que contienen alcohol, (por ejemplo, un líquido que comprende un alcohol, o un líquido que comprende alcohol y agua). En algunas formas de realización, la altura de aquellos líquidos retenidos por las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí es entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4,25 mm, o entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4,2 mm, o entre aproximadamente 2,0 y aproximadamente 4,1, o entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 4,1 mm, por arriba de la superficie sobre la que se forma la frontera. Como alternativa, la altura de aquellos líquidos (por ejemplo, vino o licores destilados tales como vodka) retenidos por las fronteras resistentes a los derrames por arriba de la superficie sobre la cual se forma la frontera (medida a temperatura ambiente) puede ser de aproximadamente 0,8; 0,9; 1,0; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9; 2,0; 2, 1; 2,2; 2,3; 2,4; 2,5; 2,75; 3,0; 3,25; 3,5; 3,75; 4,0; o 4,25 milímetros.
- Como se puede observar a partir de los datos del Ejemplo 14, el ángulo de contacto del agua con una superficie hidrofóbica y/u oleofóbica es en general mayor que el ángulo de contacto del aceite mineral con esa superficie. El ángulo de contacto para las superficies/fronteras tratadas con agua y silano es típicamente entre 3 y 6 veces mayor que para las superficies de muestras control no tratadas. Por el contrario, el ángulo de contacto para las fronteras tratadas con aceite mineral y silano es típicamente entre 2 y 9 veces mayor que las superficies de muestras control no tratadas. Los datos de los Ejemplos 14 y 15 indican que los agentes silanizantes que producen los mayores ángulos de contacto para agua también producen los mayores ángulos de contacto para aceite mineral, lo que indica que cuanto mayor es el carácter hidrofóbico de la frontera formada por el tratamiento con silano, mejor será su rendimiento en la retención de agua y aceites. Los datos en dichos ejemplos también indican que los agentes silanizantes triclorados (triclorosilanos, por ejemplo, los compuestos de fórmula (I) en donde n es 3 y X es Cl) producen los mayores ángulos de contacto tanto para agua como para aceite mineral.
- Los Ejemplos 14 y 15, indican que las fronteras formadas con los alquil silanos fluorados SIT8174 y SIT5841.7 producen cada una alturas de aceite mineral que exceden los 1,9 mm, independientemente del tratamiento utilizado para activar la superficie antes de su deposición. Esto contrasta con el alquil silano no fluorado SIO6715.0, el cual produce alturas de aceite mineral de aproximadamente 1 mm. Esto sugiere que los mayores ángulos de contacto que se observan para el SIT8174 y el SIT5841.7 se correlacionan con las mayores alturas de aceite mineral y de resistencia a los derrames observada para las fronteras formadas con dichos agentes. Los datos además indican

una correlación entre el contenido de flúor de las funcionalidades terminales (por ejemplo, los grupos R de un compuesto de fórmula (I)) y su capacidad para servir como fronteras oleofóbicas resistentes a los derrames que retienen lípidos/aceites.

5 En algunas formas de realización, la altura de los aceites (por ejemplo, aceite mineral liviano) retenidos por las fronteras que se describen aquí es entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 2,5 mm, o entre aproximadamente 0,9 y aproximadamente 2,4 mm, o entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 2,4, o entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2,5 mm, o entre aproximadamente 1,9 y 2,4 mm. Como alternativa, la altura de los aceites (por ejemplo, aceite mineral) retenidos por las fronteras resistentes a los derrames por arriba de la superficie sobre la cual se forma la frontera (medida a temperatura ambiente) puede ser de aproximadamente 0,8; 10 0,9; 1,0; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9; 2,0; 2,1; 2,2; 2,3; 2,4; o 2,5 milímetros. En algunas formas de realización las fronteras resistentes a los derrames proveen un ángulo de contacto de: entre aproximadamente 36° y aproximadamente 91°; entre aproximadamente 40° y aproximadamente 70°; entre aproximadamente 70° y aproximadamente 90°; entre aproximadamente 45° y aproximadamente 85°; o entre aproximadamente 50° y aproximadamente 80°; con aceite (por ejemplo, aceite mineral liviano) sobre una superficie de vidrio que tiene una frontera visible fina, media o gruesa. En otras formas de realización las fronteras resistentes a los derrames proveen un ángulo de contacto de: entre aproximadamente 27° y aproximadamente 109°; entre aproximadamente 30° y aproximadamente 105°; entre aproximadamente 40° y aproximadamente 105°; entre aproximadamente 40° y aproximadamente 75°; entre aproximadamente 75 y aproximadamente 109°; o entre aproximadamente 80° y aproximadamente 100° con aceite (por ejemplo, aceite mineral liviano) sobre una superficie de vidrio que tiene una frontera que no es visible. 20

6.0 Efectos de la Limpieza y el Uso de la Superficie sobre la Capacidad de Retener Líquidos

Las fronteras resistentes a los derrames por su naturaleza no solo se exponen a los líquidos derramados, sino también a agentes que se utilizan para limpiar la superficie después de un derrame. Además, las superficies que tienen fronteras resistentes a los derrames se someten a un uso a partir del contacto entre diferentes ítems y la superficie. La exposición a una diversidad de líquidos y el uso pueden ejemplificarse mediante el uso de fronteras resistentes a los derrames en estantes de lugares refrigerados para el almacenamiento de alimentos. Los estantes de la unidad de refrigeración tanto en configuraciones comerciales como hogareñas se someten a uso y limpieza frecuente después de la exposición a una variedad de alimentos y materiales para la preparación de alimentos derramados. Las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí son durables y retienen su capacidad de impedir que se esparzan los materiales derramados, incluso después de una limpieza con soluciones de detergentes y después de un contacto significativo con ítems que pueden causar un uso de la superficie. 25 30

El Ejemplo 15 demuestra la capacidad de las fronteras resistentes a los derrames sobre superficies de vidrio para retener una variedad de ítems alimenticios después de la exposición a una variedad de ítems alimenticios seguida por la limpieza después de cada exposición. Además, ese ejemplo demuestra la capacidad de las fronteras resistentes a los derrames para retener agua (enfriada) incluso después de una limpieza repetida. 35

El tipo de uso/abrasión que serían el resultado del uso típico de las fronteras resistentes a los derrames sobre estantes en lugares refrigerados hogareños o comerciales puede ser simulado. Una prueba de fronteras resistentes a los derrames que somete a una abrasión repetida mediante un frasco de vidrio para simular el uso, muestra que las fronteras, y en particular las fronteras visibles gruesas, pueden soportar una abrasión repetida. Véase el Ejemplo 13 y las tablas 13A y 13B. La alta resistencia a la abrasión de estas fronteras probablemente es el resultado de redes enlazadas covalentemente de enlaces Si-O-Si formados por la interacción de la superficie del vidrio y los agentes silanizantes. En forma global, las fronteras resistentes a los derrames que se describen aquí son altamente durables para un uso esperado en refrigeradores y en otras aplicaciones. 40

EJEMPLOS

45 **Ejemplo 1:** una frontera resistente a los derrames formada en el borde de placas de vidrio empleando activación con ácido fluorhídrico:

Se utilizan placas de vidrio (cuadradas de 101 mm por 101 mm) (cuadradas de 4 pulgadas por 4 pulgadas) para demostrar la formación de fronteras y para medir la capacidad de retención de agua por parte de las fronteras (altura de agua retenida). Las fronteras son regiones de 12,7 mm (0,5 pulgadas) de ancho hidrofóbicas y/u oleofóbicas aplicadas al borde externo de las placas de vidrio. La parte central del vidrio que no ha de tratarse se enmascara con una película plástica adhesiva (por ejemplo, cinta aislante de vinilo). Después de enmascarar, se activan las placas de vidrio mediante ataque químico con una solución de HF al 5%, típicamente durante 30 segundos. 50

Después del ataque químico se lavan las placas exhaustivamente con agua, se elimina el exceso de agua con una corriente de aire, y se secan las placas en un horno a 93°C (200°F) durante 5 min. Después de enfriar, se aplica una solución del agente silanizante indicado en hexanos (1 % en peso de silano) al área de la frontera. Después de haber evaporado los hexanos, se curan las placas a 93°C (200°F) durante 15 minutos, se enfrían las placas, y se 55

elimina el enmascaramiento. La apariencia de la región de la frontera permaneció igual que la placa original después del ataque químico con HF, la aplicación de silano, y el curado.

Las placas preparadas como se describió previamente se colocan en una superficie nivelada, y se mide el nivel de retención de agua de cada placa mediante el llenado del área dentro de la frontera (el área previamente enmascarada) con agua. Se agrega agua al centro de cada placa hasta que se sobrepasa la frontera (agua que fluye por fuera de la frontera). Se divide el volumen del agua agregada en el centro de una placa por el área dentro de la frontera de esa placa para obtener la altura del agua retenida por la placa. La apariencia de la frontera, el nombre y la fórmula molecular del silano usado para tratar la placa, y la altura del agua retenida se resumen en la tabla 1 y se representan como gráfico en la Figura 4. Aunque el pH de la agente de ataque químico se indica en la tabla 1 como "1", el valor del pH puede ser menor que 1 dependiendo de diversos factores que incluyen la temperatura.

Tabla 1: 5% de HF y Cinco Silanos Diferentes*

Agente de Ataque	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura de Agua (mm)
5% de HF	1	Transparente	SIT 8174 (Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil) Triclorosilano	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,69
	1	Transparente	SIN 6597.4 Nonafluorohexildimetil (dimetilamino)silano	$C_{10}H_{16}F_9NSi$	3,50
	1	Transparente	SIH 5840.5 Heptadecafluorotetrahidrodecilidimetil (dimetilamino)silano	$C_{14}H_{16}F_{17}NSi$	4,30
	1	Transparente	SIH 5841.7 Heptadecafluoro-1,1,2,2 Tetrahidrodeciltris (dimetilamino) silano	$C_{16}H_{22}F_{17}N_3Si$	4,65
	1	Transparente	SIT 8173 Tridecafluoro-1,1,2,2 Tetrahidrooctilsilano	$C_8H_7F_{13}Si$	3,91

*Los silanos empleados se adquieren en Gelest, Inc., cuyos números de producto también se dan como referencia adicional.

El ataque químico breve con 5% de HF y el tratamiento con los silanos indicados produce una frontera transparente que no es visible. Mientras que cada de los agentes silanzantes enumerados produce una frontera resistente a los derrames, el tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriclorosilano (SIT8174), y el heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodeciltris(dimetilamino)silano (SIH5841.7) retienen el agua en forma aproximadamente igual de bien, y el heptadecafluorotetrahidrodecilimetil (dimetilamino)silano (SIH5840.5) retiene el agua a un nivel que casi igual de alto.

Ejemplo 2 Formación de frontera resistente a los derrames empleando activación ácida con silicato de sodio

Se preparan siete placas de vidrio de 4 pulgadas x 4 pulgadas como en el Ejemplo 1, excepto que las placas son atacadas químicamente con una solución acuosa de silicato de sodio (SiO_2/Na_2O proporción 3,22, con 8,9% de Na_2O y 28,7% de SiO_2 en peso) durante 2 minutos y 30 segundos en lugar del ataque químico con HF. Las fronteras atacadas químicamente se tratan con uno de los siete diferentes silanos enumerados en la tabla 2, y las placas se curan a 93°C (200°F) entre 15 y 30 min. Se elimina la cinta de enmascaramiento de las placas y se mide la altura del agua retenida por las fronteras silanzadas. Los datos de las placas se resumen en la tabla 2. El silicato de sodio, como el agente de ataque de 5% de HF empleado en el Ejemplo 1, produce una frontera transparente. Nuevamente, el tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil triclorosilano (SIT8174), y el heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodeciltris(dimetilamino)silano (SIH5841.7) retienen más de 4,5 mm de agua.

Tabla 2: Ataque Químico con Silicato de Sodio y Siete Silanos Diferentes

Agente de Ataque	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Molecular Fórmula	Altura de Agua (mm)
Silicato de Sodio	12,5	Transparente	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,50
	12,5	Transparente	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,96
	12,5	Transparente	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,48
	12,5	Transparente	Sin 6597.4 Nonafluorohexildimetil (dimetilamino) silano	$C_{10}H_{16}F_9NSi$	3,34
	12,5	Transparente	SIH 5840.5 Heptadecafluorotetrahydrodecildimetil (dimetilamino) silano	$C_{14}H_{16}F_{17}NSi$	3,74
	12,5	Transparente	SIH 5841.7 Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetrahydrodeciltris (dimetilamino) silano	$C_{16}H_{22}F_{17}N_3Si$	4,50
	12,5	Transparente	SIT 8173 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil silano	$C_8H_7F_{13}Si$	3,65

Ejemplo 3 Una frontera resistente a los derrames visible gruesa formada en el borde de placas de vidrio empleando arenado como medio para activar la superficie del vidrio

Se arenan nueve placas de vidrio de 101 mm (4 pulgadas) por 101 mm (4 pulgadas) con el centro enmascarado con cinta aislante como en el Ejemplo 1 usando arena de gravilla gruesa (394 micrones) (malla de tamaño 43) para formar una frontera visible gruesa. La superficie arenada se lava con agua, se seca, y se silaniza aplicando uno de los nueve diferentes agentes silanizantes sobre la frontera atacada químicamente de cada placa. Las placas silanizadas se curan a 93°C (200°F) entre 15 y 30 min. Después de enfriar, se quita el enmascaramiento y las placas se prueban para ver su capacidad para retener agua según se describe en el Ejemplo 1. La altura del agua retenida por las placas con las fronteras visibles gruesas se dan en la tabla 3.

El uso de materiales gruesos para atacar químicamente y activar la superficie de las placas de vidrio produce una frontera visible sin el uso de químicos que requieren una manipulación y un sistema de descarte especiales. El arenado con material grueso para producir un borde visible también provee un medio mediante el cual se pueden formar fronteras resistentes a los derrames o barreras sobre vidrio con la capacidad de retener más de 4,5 mm de agua para varios agentes silanizantes. Véase la tabla 3.

Tabla 3: Arenado Grueso y Nueve Silanos Diferentes

Agente de Ataque	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura de Agua (mm)
Arenado con gravilla gruesa	N/A	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,78
	N/A	Bien Visible	SIT 8175 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	3,83
	N/A	Bien Visible	SIT 8176 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	3,77
	N/A	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	4,09
	N/A	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,28
	N/A	Bien Visible	SIN 6597.4 Nonafluorohexildimetil (dimetilamino) silano	$C_{10}H_{16}F_9NSi$	4,25
	N/A	Bien Visible	SIH 5840.5 Heptadecafluorotetrahydrodecildimetil (Dimetilamino) silano	$C_{14}H_{16}F_{17}NSi$	4,56
	N/A	Bien Visible	SIH 5841.7 Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetrahydrodeciltris (dimetilamino) silano	$C_{16}H_{22}F_{17}N_3Si$	4,78
	N/A	Bien Visible	SIT 8173 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil silano	$C_8H_7F_{13}Si$	4,66

Ejemplo 4: Una frontera visible fina resistente a los derrames formada en el borde de placas de vidrio empleando arenado como medio para activar la superficie del vidrio

Se preparan ocho placas para silanización como en el Ejemplo 3 utilizando arena de gravilla fina (50 micrones) (malla de 300) en lugar del material de gravilla gruesa que se usó en ese ejemplo. Las fronteras de las placas se tratan cada una con uno de ocho silanos diferentes y se curan a 93°C (200°F) entre 15 y 30 min. Después de enfriar, se quita el enmascaramiento para hallar que el arenado con gravilla fina provee una frontera visible fina. Se mide la altura del agua retenida sobre las placas por parte de las fronteras silanizadas. Los datos de retención de agua se muestran en la tabla 4.

Como con el arenado grueso del Ejemplo 3, el uso de materiales finos para grabar y activar la superficie de las placas de vidrio produce una frontera visible. El arenado con un tamaño de malla fino también provee un medio mediante el cual se pueden formar fronteras o barreras resistentes a los derrames sobre vidrio con la capacidad de retener más de aproximadamente 4 mm de agua para diversos silanos. Véase la tabla 4.

Tabla 4: Arenado Fino y Ocho Silanos Diferentes

Agente de Ataque	pH	Apariencia de la Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura Agua del (mm)
	N/A	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,86
	N/A	Bien Visible	SIT 8175 (Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	3,92
	N/A	Bien Visible	SIT 8176	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	3,90
Arenado con Gravilla Fina			Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano		
	N/A	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	4,01
	N/A	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,32
	N/A	Bien Visible	SIH 5840.5 Heptadecafluorotetrahydrodecildimetil (dimetilamino) silano	$C_{14}H_{16}F_{17}NSi$	3,86
	N/A	Bien Visible	SIH 5841.7 Heptadecafluoro-1,1,2,2,-Tetrahydrodeciltris (dimetilamino) silano	$C_{16}H_{22}F_{17}N_3Si$	4,51
	N/A	Bien Visible	SIT 8173 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil silano	$C_8H_7F_{13}Si$	3,85

Ejemplo 5 Formación de frontera resistente a los derrames con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil triclorosilano después de activación de superficies de vidrio mediante ataque químico, abrasión, y tratamientos combinados

Se enmascaran una serie de placas de vidrio de 101 mm (4 pulgadas) por 101 mm (4 pulgadas) como se describió en el Ejemplo 1 dejando una frontera de 12,7 mm (0,5 pulgadas) expuesta alrededor de su margen externo, se lavan con agua, y se secan. Las placas se someten luego a uno de los tratamientos descritos más adelante para activar la región de la frontera. Después de la activación se tratan las placas con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil triclorosilano (referencia de producto SIT 8174 de Gelest), se curan a 93°C (200°F) entre 15 y 30 minutos. Después de enfriar se eliminan los enmascaramientos, y se mide la altura del agua retenida por la frontera aplicada a esas placas. Véase la tabla 5 que correlaciona la altura del agua retenida con la apariencia de la frontera que resulta de los tratamientos que se indican más adelante:

1. Un ataque químico con HF al 5% durante 30 segundos produce una frontera transparente o visible;
2. Un tratamiento con "New Improved Armour Etch" (Armour Products, Hawthorn, NJ), que es una composición de fluoruro inorgánico, dióxido de titanio, y ácido cítrico, entre 2 y 5 minutos produce una frontera visible;
3. Un tratamiento con el medio de ataque químico GALLERY GLASS® (Plaid Enterprises, Inc., Norcross, GA) entre 1 y 3 minutos produce una frontera transparente que no es visible, muy similar a la producida por el HF al 5%;
4. Un tratamiento con Professional 30second Glass Cream como agente de ataque (Martronic Corp, Salkum, WA) durante 30 segundos produce una frontera visible;
5. Un tratamiento con ETCHALL® Etching Cream (B & B Productos, Inc., Peoria, AZ) por hasta 15 minutos produce una frontera visible;
6. Un ataque químico con NaOH 1 N entre 5 y 7 minutos produce una frontera transparente o visible;
7. Una solución acuosa al 5% de silicato de sodio, entre 2 y 5 minutos, también conocida como vidrio soluble, ataca

el vidrio y produce una frontera transparente invisible;

8. El sistema de generación de radicales de hidroxilo, el catalizador VTX (Advanced Oxidation Technology, Inc., Fredericksburg, VA) (cantidad usada) y H₂O₂ (3%??? p/p) cuando se utiliza en forma combinada para activar vidrio antes de la silanización produce una frontera transparente o visible;

9. Un tratamiento por arenado con gravilla gruesa (arena de 394 micrones) (arena de malla 43) produce una frontera altamente visible con una apariencia áspera;

10. Un tratamiento mediante arenado con gravilla gruesa seguido por ataque químico con silicato de sodio se lleva a cabo por arenado con gravilla gruesa (arena de 394 micrones) (arena de malla 43) como en el tratamiento 9 anterior, para producir una frontera altamente visible con una apariencia áspera. La frontera producida por el arenado se ataca químicamente en forma subsiguiente usando silicato de sodio acuoso al 5% durante 2 minutos y 30 segundos;

11. Un tratamiento por arenado con gravilla fina (partículas de SiC de 40 micrones) (partículas de SiC de malla 300) produjo una frontera visible;

12. Un tratamiento por ataque químico con HF al 5% en presencia de 20 % p/v de polvo termoplástico (polvo 512, tamaño entre 10 y 100 micrones, XIOM Corp. y NY) entre 1 y 2 minutos produjo una frontera transparente;

13. Un tratamiento por arenado con gravilla fina seguido por ataque químico con silicato de sodio se lleva a cabo por arenado con gravilla fina como en el tratamiento 11 anterior, para producir una frontera visible. La frontera producida por el arenado se ataca químicamente en forma subsiguiente usando silicato de sodio acuoso al 5% durante 2 minutos y 30 segundos;

14. Un tratamiento por arenado con gravilla fina seguido por ataque químico con hidróxido de sodio acuoso (NaOH al 5% p/v) se lleva a cabo por arenado con gravilla fina como en el tratamiento 11 anterior, para producir una frontera visible. La frontera producida por el arenado se ataca químicamente en forma subsiguiente usando hidróxido de sodio acuoso al 5% durante 2 minutos y 30 segundos.

La altura del agua retenida por las diversas placas de vidrio se grafica en función del pH del agente de ataque usado, en la Figura 4. Ese gráfico indica que los datos de altura del agua son básicamente independientes del pH de la agente de ataque.

Tabla 5: Silano SIT8174

Agentes de Ataque de Frontera	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura del Agua (mm)
Ataque químico con HF al 5%	1	Transparente	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,69
New Improved Armour Etch	3	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,80
Gallery Glass Window Etch	9	Transparente	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,78
Professional 30s Glass Etching	3	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,70
Crema de ataque químico Etchall	3	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	3,98
NaOH 1 N	14	Transparente	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	3,89
Silicato de sodio	12,5	Transparente	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,50
VTX	7	Transparente	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,15
Arenado con Gravilla Gruesa	N/A	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,78
Arenado con Gravilla Gruesa con Silicato de sodio	N/A	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,27
Arenado con Gravilla Fina	N/A	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	4,86

HF al 5% (con 512 Power Coat)	1	Transparente	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,47
Arenado con Gravilla Fina con Silicato de sodio	12,5	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,57
Arenado con Gravilla Fina con NaOH	14	Bien Visible	SIT 8174 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Triclorosilano	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,02

Ejemplo 6 Formación de frontera resistente a los derrames con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil trimetoxisilano después de la activación de superficies de vidrio mediante ataque químico, abrasión, y tratamientos combinados

- 5 La medida de la capacidad de las placas con fronteras preparadas con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil trimetoxisilano (Gelest referencia de producto SIT8176) bajo las condiciones que se describieron en la tabla 6 para retener agua se lleva a cabo usando seis placas de vidrio. Las placas se enmascaran dejando una frontera de 12,7 mm (0,5 pulgadas) en su borde y se tratan usando SIT8176 como agente silanizante usando los métodos que se emplearon en el Ejemplo 5. La altura del agua retenida sobre estas placas y el pH de la agente de ataque, en los
- 10 casos aplicables, se indican en la tabla 6.

Tabla 6 Silano SIT8176

Agentes de Ataque de Frontera	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura de Agua (mm)
VTX	7	Transparente	SIT8176 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	3,16
Arenado con Gravilla Gruesa	N/A	Bien Visible	SIT8176 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	3,83
Arenado con Gravilla Gruesa con Silicato de sodio	N/A	Bien Visible	SIT8176 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	3,32
Arenado con Gravilla Fina	N/A	Bien Visible	SIT8176 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	3,92
Arenado con Gravilla Fina con Silicato de sodio	12,5	Bien Visible	SIT8176 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	3,92
Arenado con Gravilla Fina con NaOH	14	Bien Visible	SIT8176 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trimetoxisilano	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	2,97

Ejemplo 7 Formación de frontera resistente a los derrames con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil trietoxisilano después de la activación de las superficies de vidrio mediante ataque químico, abrasión, y tratamientos combinados

- 15 Se preparan fronteras resistentes a los derrames sobre placas de vidrio como en el Ejemplo 6 usando tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil trietoxisilano (Gelest referencia SIT8175) en lugar de tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil trimetoxisilano. Los datos para este ejemplo se resumen en la tabla 7. El tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil trietoxisilano produce menores alturas de agua que el tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil trimetoxisilano (SIT8176). Las reducciones de la altura de agua por el ataque químico posterior al arenado son similares a aquellas de los
- 20 Ejemplos 5 y 6.

Tabla 7: Silano SIT8175

Agentes de Ataque de Frontera	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura de Agua (mm)
VTX	7	Transparente	SIT 8175 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	2,85
Arenado con Gravilla Gruesa	N/A	Bien Visible	SIT 8175 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	3,77
Arenado con Gravilla Gruesa con Silicato de sodio	N/A	Bien Visible	SIT 8175 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	3,12
Arenado con Gravilla Fina	N/A	Bien Visible	SIT 8175 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	3,90
Arenado con Gravilla Fina con Silicato de sodio	12,5	Bien Visible	SIT8175 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	3,78
Arenado con Gravilla Fina con NaOH	14	Bien Visible	SIT 8175 Tridecafluoro-1,1,2,2-Tetrahidrooctil Trietoxisilano	$C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$	3,12

Ejemplo 8 Formación de frontera resistente a los derrames con n-octadecil trimetoxisilano después de la activación de las superficies de vidrio mediante ataque químico, abrasión, y tratamientos combinados

- 5 La medida de la capacidad de las placas con fronteras preparadas con n-octadecil trimetoxisilano (Gelest referencia de producto SIO 6645) para retener agua bajo las condiciones que se describieron en la tabla 8 se lleva a cabo usando seis placas de vidrio. Las placas se enmascaran dejando una frontera de 12,7 mm (0,5 pulgadas) en su borde y se tratan usando SIO 6645 como agente silanizante usando los métodos que se indican en el Ejemplo 5. La altura del agua retenida sobre estas placas y el pH de la agente de ataque, en los casos aplicables, se indican en la
- 10 tabla 8.

Tabla 8: Silano SIO6645

Agentes de Ataque de Frontera	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura del Agua (mm)
New Improved Armour Etch	3	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,91
Gallery Glass Window Etch	9	Transparente	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,97
Professional 30s Glass Etching	3	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	4,07
Crema de ataque químico Etchall	3	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,94
NaOH 10 N	14	Transparente	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,96
Silicato de sodio	12,5	Transparente	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,96
VTX	7	Transparente	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,91
Arenado con Gravilla Gruesa	N/A	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	4,09
Arenado con Gravilla Gruesa con Silicato de sodio	N/A	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,86

Arenado con Gravilla Fina	N/A	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	4,01
Arenado con Gravilla Fina con Silicato de sodio	12,5	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	4,03
Arenado con Gravilla Fina con NaOH	14	Bien Visible	SIO 6645 n-Octadecil Trimetoxisilano	$C_{21}H_{46}O_3Si_3$	3,16

Ejemplo 9 Formación de frontera resistente a los derrames con n-octadecil trietoxisilano después de la activación de las superficies de vidrio mediante ataque químico, abrasión, y tratamientos combinados

- 5 Se mide la capacidad de las placas con fronteras preparadas con n-octil trietoxisilano (Gelest referencia de producto SIO 6715) para retener agua usando doce placas de vidrio tratadas con una de las condiciones que se establecen en la tabla 9. Las placas se enmascaran dejando una frontera de 12,7 mm (0,5 pulgadas) en su borde y se tratan usando SIO 6715 como agente silanizante usando los métodos que se emplearon en el Ejemplo 5. La altura del agua retenida sobre estas placas y el pH de la agente de ataque, en los casos aplicables, se indican en la tabla 9.

Tabla 9: Silano SIO6715

Agentes de Ataque de Frontera	pH	Apariencia de Frontera	Silano	Fórmula Molecular	Altura del Agua (mm)
New Improved Armour Etch	3	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,85
Gallery Glass Window Etch	9	Transparente	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	4,06
Professional 30s Glass Etching	3	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,96
Crema de ataque químico Etchall	3	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,86
NaOH 10N	14	Transparente	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,25
Silicato de sodio	12,5	Transparente	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,48
VTX	7	Transparente	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,59
Arenado con Gravilla Gruesa	N/A	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,28
Arenado con Gravilla Gruesa con Silicato de sodio	N/A	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,12
Arenado con Gravilla Fina	N/A	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,32
Arenado con Gravilla Fina con Silicato de sodio	12,5	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	4,14
Arenado con Gravilla Fina con NaOH	14	Bien Visible	SIO 6715 n-Octil Trietoxisilano	$C_{14}H_{32}O_3Si_3$	3,12

- 10 **Ejemplo 10** Abrasión con polvos de pulido finos como medio para activar las superficies de vidrio para la formación de fronteras resistentes a los derrames

- 15 Se enmascaran cuatro placas de vidrio cuadradas de 4 pulgadas por 4 pulgadas con cinta aislante para crear una frontera resistente a los derrames de 12,7 mm (0,5 pulgadas) de ancho en el borde externo. El área que formará la frontera se pule usando una lechada de entre aproximadamente 60 y 70 gramos de óxido de cerio en agua (partículas de entre 3,5 y 3,7 micrones). El pulido se lleva a cabo mediante el uso de una rueda motorizada con la superficie de la placa a pulir empapada con la lechada.

- 20 Después de la abrasión/pulido con óxido de cerio, dos de las cuatro placas son atacadas químicamente con solución acuosa de HF al 5% durante 30 segundos. Las placas pulidas y pulidas/atacadas químicamente se lavan con agua y se secan primero con una corriente de aire y luego en un horno a 93°C (200°F) durante 5 min.

Se trata una de cada una de las placas pulidas y pulidas/atacada químicamente con el agente silanizante SIT8174 o el agente silanizante SIH5841.7. Las placas tratadas se curan por calentamiento a 93°C (200°F) entre 15 y 30 min.

Los datos para las cuatro placas se resumen en la tabla 10. El agente SIT8174 se desempeñó levemente mejor que el SIH5841.7 para ambos conjuntos de placas.

Tabla 10: Fronteras Resistentes a Derrames Preparadas por Pulido con Óxido de Cerio Con y Sin Ataque químico con HF al 5% Empleando dos Tratamientos Diferentes con Silano

Tratamiento de Frontera	pH	Silano	Fórmula	Altura de Agua (mm)	Apariencia de Frontera
Pulido con óxido de cerio	N/A	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,46	Transparente
Óxido de cerio & ataque químico con HF al 5%	1	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,53	Transparente
Óxido de cerio	N/A	SIH5841.7	$C_{16}H_{22}F_{17}N_3Si$	4,31	Transparente
Óxido de cerio & ataque químico con HF al 5%	1	SIH5841.7	$C_{16}H_{22}F_{17}N_3Si$	4,38	Transparente

Ejemplo 11 Capacidad de las fronteras resistentes a los derrames para retener líquidos que contienen alcohol.

Se preparan cuatro placas de vidrio de 101 mm (4 pulgadas) x 101 mm (4 pulgadas) con fronteras resistentes a los derrames mediante cuatro métodos diferentes indicados en la tabla 11 según se describe en el Ejemplo 5 y se silanizan con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil triclorosilano (SIT8174). Las placas se prueban para evaluar su rendimiento ante del derrame con dos bebidas alcohólicas; un vino (Sutter Home Merlot, California, 2007) y vodka (Krasser's Vodka). Los datos de la altura de derrame para dichas bebidas alcohólicas se resumen en la tabla 11. El vino con su menor contenido de alcohol muestra un mayor nivel de líquido retenido que el vodka con su mayor contenido de alcohol. Las fronteras arenadas con gravilla gruesa muestran las mayores alturas de líquido retenido para ambos líquidos.

Tabla 11: Altura de Barrera de Derrame para Dos Bebidas Alcohólicas

Tratamiento de Frontera	pH	Silano	Fórmula	Altura de Agua (mm)	Apariencia de Frontera
Sutter Home Merlot (California, 2007)					
HF al 5%	1	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	3,54	Transparente
Silicato de sodio	12,5	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	3,69	Transparente
Sutter Home Merlot (California, 2007)					
Arenado con gravilla gruesa	N/A	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	4,02	Visible
Arenado con gravilla fina	N/A	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	3,58	Visible
Krasser's Vodka					
HF al 5%	1	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	2,53	Transparente
Silicato de sodio	12,5	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	2,53	Transparente
Arenado con gravilla gruesa	N/A	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	2,66	Visible
Arenado con gravilla fina	N/A	SIT8174	$C_8H_4Cl_3F_{13}Si$	2,63	Visible

Ejemplo 12: Capacidad de fronteras resistentes a los derrames a retienen diversos ítems alimenticios líquidos después de la limpieza.

Se preparan cuatro grupos de tres placas cuadradas de 101 mm (4 pulgadas) por 101 mm (4 pulgadas), con una frontera de 12,7 mm (0,5 pulgadas) resistente a los derrames formada por la aplicación de tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil triclorosilano a sus bordes después uno de los siguientes cuatro tratamientos. En el primer tratamiento, se enmascaran tres placas dejando una región de 12,7 mm (0,5 pulgadas) en el borde expuesto a la preparación de la frontera resistente a los derrames. La placa es atacada químicamente con HF acuoso al 5% durante 30 segundos a temperatura ambiente. El segundo grupo de tres placas se enmascara como se describió para el primer tratamiento en este ejemplo y se somete a arenado con partículas abrasivas de 37 micrones (malla de 400) y subsiguientemente se ataca químicamente con HF acuoso al 5% durante 30 segundos a temperatura ambiente. El tercer grupo de tres placas se enmascara como se describió para el primer tratamiento en este ejemplo y se somete

a arenado con partículas abrasivas de 500 micrones (malla de 35) y subsiguientemente se ataca químicamente con HF acuoso al 5% durante 30 segundos a temperatura ambiente. El cuarto grupo de placas se enmascaran como se describió para el primer tratamiento en este ejemplo y se someten a arenado con partículas abrasivas de 500 micrones (malla de 35) sin subsiguiente ataque químico.

- 5 Después de los tratamientos anteriores, y antes de quitar los enmascaramientos, las placas se lavan con agua, y se secan en un horno (aproximadamente 93°C) (aproximadamente 200°F) durante aproximadamente 15 minutos. Después de enfriar, se tratan las placas con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil triclorsilano como una solución al 1 % en hexano. Después de haber evaporado el hexano las placas se curan por calentamiento en un oven entre 65°C (150) y 121°C (250°F) entre 5 y 30 minutos (el curado también se puede llevar a cabo dejando las placas silanizadas a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas en un ambiente de humedad controlada). Después del curado se quitan los enmascaramientos. Se mide la capacidad de cada grupo de tres placas para retener el agua y se grafican los valores promedios para la altura del agua retenida para cada placa en el histograma que se muestra en la Figura 5, y el promedio para cada tratamiento como se muestra Figura 6.
- 10 Usando la siguiente secuencia de limpieza y llenado con diversos ítems alimenticios, se evalúa la capacidad de las placas para retener líquidos (resistencia al derrame) para cada tipo de placa e ítem alimenticio:
 - 15 i) Limpieza con jabón y agua,
 - ii) Llenado con agua (véanse los datos para la altura de retenida agua en la tabla 12a),
 - iii) Limpieza con jabón y agua,
 - iv) Llenado con jugo de manzanas (véanse los datos para la altura de jugo de manzanas retenido en la tabla 12b),
 - 20 v) Limpieza con jabón y agua,
 - vi) Llenado con aliño para ensalada de aceite y vinagre con especias (véanse los datos para la altura de aliño para ensalada retenido en la tabla 12c),
 - vii) Limpieza con jabón y agua,
 - viii) Llenado con leche (véanse los datos para la altura de leche retenida en la tabla 12d),
 - 25 vii) Limpieza con jabón y agua,
 - ix) Enfriamiento de las placas y agua a aproximadamente 2°C (36°F) durante toda la noche y llenado de las placas con el agua enfriada sin eliminar ninguna condensación de sus superficies (véanse los datos para la altura de agua fría retenida en la tabla 12e), y
 - 30 x) Secado de la condensación presente sobre las placas y llenado de las mismas con agua enfriada con hielo (véanse los datos para la altura de agua enfriada con hielo retenida en la tabla 12f).

Tabla 12a: Retención de agua después de una limpieza con jabón y agua

Tratamiento	Área de Derrame (mm)		Área de Derrame (cm2)	Volumen de Agua Agregada en Área de Derrame Antes del Derrame (cm3)	Altura de Agua en Área de Derrame Volumen de Agua /Área de Derrame (mm)
	Ancho	Longitud			
1	28,30	41,19	11,66	4,8	4,12
2	22,73	46,78	10,63	4,8	4,51
3	18,64	45,13	8,41	5,0	5,94
4	18,93	47,08	8,91	4,0	4,49

Tabla 12b: Retención de jugo de manzanas después de limpieza con jabón

Tratamiento	Área de Derrame (mm)		Área de Derrame (cm2)	Volumen de Agua Agregada en Área de Derrame Antes de Derrame (cm3)	Altura de Agua en Área de Derrame Volumen de Agua/Área de Derrame (mm)
	Ancho	Longitud			
1	28,30	41,19	11,66	4,8	4,12
2	22,73	46,78	10,63	4,8	4,51

3	18,64	45,13	8,41	5,0	5,94
4	18,93	47,08	8,91	4,0	4,49

Tabla 12c: Retención de aliño para ensaladas después de limpieza con jabón y agua

Tratamiento	Área de Derrame (mm)		Área de Derrame (cm ²)	Volumen de Agua Agregada en Área de Derrame Antes de Derrame (cm ³)	Altura de Agua en Área de Derrame Volumen de Agua/Área de Derrame (mm)
	Ancho	Longitud			
1	29,59	54,52	16,13	5,8	3,60
2	28,30	41,19	11,66	4,7	4,03
3	22,73	46,78	10,63	4,8	4,51
4	18,64	45,13	8,41	4,4	5,23
5	18,93	47,08	8,91	3,0	3,37

5 Tabla 12d: Retención de leche después de limpieza con jabón y agua

Tratamiento	Área de Derrame (mm)		Área de Derrame (cm ²)	Volumen de Agua Agregada en Área de Derrame Antes de Derrame (cm ³)	Altura de Agua en Área de Derrame Volumen de Agua/Área de Derrame (mm)
	Ancho	Longitud			
1	28,30	41,19	11,66	3,6	3,09
2	22,73	46,78	10,63	3,9	3,67
3	18,64	45,13	8,41	4,0	4,76
4	18,93	47,08	8,91	3,0	3,37

Tabla 12e: Retención de agua enfriada después de limpieza con jabón y agua (sin eliminar la condensación)

ID de Muestra	Área de Derrame (mm)		Área de Derrame (cm ²)	Volumen de Agua Agregada en Área de Derrame Antes de Derrame (cm ³)	Altura de Agua en Área de Derrame Volumen de Agua/Área de Derrame (mm)
	Ancho	Longitud			
1	28,30	41,19	11,66	1,6	1,37
2	22,73	46,78	10,63	3,4	3,20
3	18,64	45,13	8,41	3,9	4,64
4	18,93	47,08	8,91	2,9	3,25

Tabla 12f: Retención de agua enfriada con hielo después de eliminar la condensación

ID de Muestra	Área de Derrame (mm)		Área de Derrame (cm ²)	Volumen de Agua Agregada en Área de Derrame Antes de Derrame (cm ³)	Altura de Agua en Área de Derrame Volumen de Agua/Área de Derrame (mm)
	Ancho	Longitud			
1	28,30	41,19	11,66	4,7	3,99
2	22,73	46,78	10,63	4,6	4,32
3	18,64	45,13	8,41	4,2	4,99
4	18,93	47,08	8,91	3,8	4,26

10

Ejemplo 13 Efectos de la abrasión sobre la capacidad de las fronteras resistentes a los derrames para retener agua.

15

Parte A – Una segunda de las placas de vidrio preparadas usando cada de los cuatro tratamientos descritos en el Ejemplo 12, se evalúa para ver su capacidad para retener agua (véase la barra del medio para cada grupo de tratamiento en la Figura 5. Las placas se someten a abrasión usando un frasco de vidrio mediante movimiento hacia atrás y adelante sobre la frontera 5 veces, y se mide la altura del agua retenida por la frontera en aquellas placas nuevamente. A partir de los datos de la tabla 13A y la Figura 7 se puede ver que el frote puede reducir la altura del agua en alguna extensión.

Tabla 13A: Prueba de retención de agua de una frontera resistente a los derrames después de abrasión con un frasco de vidrio cinco veces

	Área de Derrame (mm)		Área de Derrame	Volumen de Agua Agregada en	Altura de Agua en Área de Derrame
Tratamiento	Ancho	Longitud		Área de Derrame Antes de Derrame (cm ³)	Volumen de Agua/Área de Derrame (mm)
			(cm ²)		
1	15,45	38,78	5,99	2,3	3,84
2	18,95	43,15	8,18	3,8	4,65
3	17,30	43,17	7,47	3,4	4,55
4	18,39	45,53	8,37	4,1	4,90

- 5 Parte B – Se prepara una frontera resistente a los derrames de 12,7 mm (0,5 pulgadas) sobre el borde de tres placas de vidrio de 101 mm (4 pulgadas) por 101 mm (4 pulgadas) usando como tratamientos de activación (i) ataque químico con HF al 0,5% que produjo una frontera transparente, (ii) arenado usando arena fina que produjo una frontera visible mediante abrasión, y (iii) Professional 30 Second Glass Etch para formar una frontera visible. Las regiones de frontera activada de cada placa se tratan con silano SIT8174 de Gelest, Inc.

- 10 Para cada placa, las pruebas de abrasión de frontera se llevan a cabo usando un frasco de vidrio de 0,9 L (32 oz.) relleno (un "Tarro de Mason ") con 0,7 L (24 oz.) de agua. Después una medida inicial de la altura de agua para cada placa, se frota el frasco sobre la frontera sobre una de las caras de la placa 50, 100, 150, 200 y 300 veces con una medida de la altura del agua retenida por la placa después de cada grupo de frotos. Los datos se muestran en la tabla 13B.

Tabla 13B

Placa de vidrio Muestra No.	Tipo de Frontera	Altura de agua retenida en milímetros para los números de frotos indicados entre paréntesis					
		(control 0 frotos)	(50)	(100)	(150)	(200)	(300)
1	Invisible	4,7	4,65	4,33	4,33	4,33	4,17
3	Visible (Arena)	4,86	4,81	4,81	4,81	4,81	4,81
5	Visible Professional 30sec, Glass Etch	4,7	4,81	4,65	4,49	4,49	4,49

Ejemplo 14: Comportamiento hidrofóbico y oleofóbico de las superficies tratadas.

- 20 Se miden los datos de ángulo de contacto para agua y aceite mineral sobre placas de vidrio de 50,8 mm (2 pulgadas) por 50,8 mm (2 pulgadas) que se trataron con uno de los nueve diferentes agentes silanizantes. Antes del tratamiento con los agentes silanizantes, las placas se activan por ataque químico sobre la superficie con HF acuoso al 5% durante 30 segundos, secando a 93°C (200°F) entre 15 y 30 minutos, enfriando, y tratando las placas con uno de los nueve silanos diferentes de la tabla 14(a). Después del tratamiento con los silanos, las placas se curan a 93°C (200°F) entre 15 y 30 minutos y se enfrían. Se hacen diez medidas de los ángulos de contacto para agua y aceite mineral (Aceite Mineral, Baja Viscosidad, Grado Técnico, PTI Process Chemicals, Ringwood, IL) sobre cada placa.
- 25 Los promedios y las desviaciones estándar para dichas medidas se resumen en la tabla 14(a), que también incluye los datos para el vidrio que no se trató con un agente silanizante usado como "Control de No Silanización". Todas las medidas se hacen a temperatura ambiente.

Tabla 14(a) Ángulo de contacto para superficies de vidrio tratadas con uno de los nueve diferentes silanos para formar una región de frontera que no es visible

ID de Silano:	Grupo Saliente	Funcionalidad Terminal	Ángulo de contacto para Agua (grados)	
			Promedio	Desviación Estándar
SIT8173.0	Trihidro	Flúor (13)	91,569	6,1189
SIT8174.0	Tricloro	Flúor (13)	116,212	3,2937

ES 2 654 377 T3

SIT8175.0	Trietoxilo	Flúor (13)	64,5037	8,0617
SIT8176.0	Trimetoxilo	Flúor (13)	91,722	6,8284
SIH5840.5	Dimetilamino	Flúor (17)	81,006	8,5750
SIH5841.7	Tris(dimetilamino)	Flúor (17)	85,491	8,6567
SIO6645.0	Trimetoxilo	Metilo (18)	83,045	10,6766
SIO6715.0	Trietoxilo	Metilo (18)	62,4912	0,9539
SIN6597.4	Dimetilamino	Flúor (9)	59,7741	5,6127
Control de Silanización	No--	--	18,395	1,4045
ID de Silano:	Grupo saliente	Funcionalidad Terminal	Ángulo de contacto para aceite (grados)	
			Promedio	Desviación Estándar
SIT8173.0	Trihidro	Flúor (13)	72,0708	7,0987
SIT8174.0	Tricloro	Flúor (13)	108,7258	3,0468
SIT8175.0	Trietoxilo	Flúor (13)	33,1158	3,1323
SIT8176.0	Trimetoxilo	Flúor (13)	55,3158	7,2287
SIH5840.5	Dimetilamino	Flúor (17)	41,068	2,8977
SIH5841.7	Tris(dimetilamino)	Flúor (17)	56,337	3,7703
SIO6645.0	Trimetoxilo	Metilo (18)	34,531	1,0548
SIO6715.0	Trietoxilo	Metilo (18)	34,6855	1,0308
SIN6597.4	Dimetilamino	Flúor (9)	27,0033	7,2239
Control de Silanización	No--	--	12,341	3,6562
*La medida control se hizo sobre la superficie no sometida a tratamiento con HF				

Los datos de ángulo de contacto para agua y aceite mineral se miden en placas de vidrio de 50,8 mm (2 pulgadas) por 50,8 mm (2 pulgadas) preparadas usando uno de los siguientes tres tratamientos activadores:

1. Arenado con arena fina (57,5 μm);
- 5 2. Arenado con arena gruesa (387,5 μm); y
3. Ataque químico usando la Crema 30 Sec Etching

Después del tratamiento de activación, se tratan las placas con uno de los tres diferentes agentes silanizantes de alquilo fluorado (SIH 5840.5, SIH 5841.7, y SIT 8174.0) para convertir la superficie a una superficie hidrofóbica u oleofóbica tal como se usaría en una frontera resistente a los derrames. Para las placas arenadas con arena gruesa, también se emplea un silano no fluorado (SIO 6715.0) para convertir la superficie a una frontera resistente a los derrames. Después del tratamiento con los agentes silanizantes, las placas se curan a 93°C (200°F) entre 15 y 30 minutos y se enfrían. Se hacen cinco medidas de los ángulos de contacto para agua y aceite mineral en cada placa. Los promedios y las desviaciones estándar para dichas medidas se resumen en la tabla 14(b), que también incluye

los datos para un vidrio que no tiene se ha tratado con un agente silanizante. Todas las medidas se hacen a temperatura ambiente.

Tabla 14(b) Ángulo de contacto para superficies de vidrio tratadas con silanos para formar una región de frontera visible

ID de Silano:	Frontera Visible	Líquido	Ángulo de contacto (grados)	
			Promedio	Desviación Estándar
SIH 5840.5	Arenado Fino	agua	76,93	5,797098
SIH 5840.5	Arenado Grueso	agua	71,37	3,014489
SIH 5840.5	Crema 30 Sec. Etching	agua	46,41	4,425683
SIH 5841.7	Arenado Fino	agua	112,64	1,951766
SIH 5841.7	Arenado Grueso	agua	106,79	2,053628
SIH 5841.7	Crema 30 Sec. Etching	agua	108,01	11,83157
SIT 8174.0	Arenado Fino	agua	123,74	2,899724
SIT 8174.0	Arenado Grueso	agua	124,72	3,995871
SIT 8174.0	Crema 30 Sec. Etching	agua	110,87	1,73312
SIO 6715.0	Arenado Grueso		85,22	1,815218
Control de No Silanización	Arenado Fino	agua	26,25	11,89606
Control de No Silanización	Arenado Grueso	agua	41,61	6,504281
Control de No Silanización	Crema 30 Sec. Etching	agua	33,35	1,308337
SIH 5840.5	Arenado Fino	aceite mineral	29,71	4,563883
SIH 5840.5	Arenado Grueso	aceite mineral	26,25	2,987117
SIH 5840.5	Crema 30 Sec. Etching	aceite mineral	38,13	5,513698
SIH 5841.7	Arenado Fino	aceite mineral	52,73	4,227723
SIH 5841.7	Arenado Grueso	aceite mineral	79,85	3,850016
SIH 5841.7	Crema 30 Sec. Etching	aceite mineral	75,81	9,344477
SIT 8174.0	Arenado Fino	aceite mineral	88,22	4,614441
SIT 8174.0	Arenado Grueso	aceite mineral	91,88	1,734779
SIT 8174.0	Crema 30 Sec. Etching	aceite mineral	85,75	4,597758
SIO 6715.0	Arenado Grueso	aceite mineral	10,51	0,398026
Control de No Silanización	Arenado Fino	aceite mineral	Menor que 10	----
Control de No Silanización	Arenado Grueso	aceite mineral	13,66	1,212068
Control de No Silanización	Crema 30 Sec. Etching	aceite mineral	16,21	2,340523
*Las medidas control se hacen sobre la superficie después del arenado o el ataque químico				

5

Ejemplo 15: Fronteras resistentes a los derrames y su comportamiento con los aceites

El comportamiento de las fronteras resistentes a los derrames se evalúa con aceites mediante la determinación de la altura de una capa de aceite mineral que la frontera retendrá sin derrame. Para la evaluación, se forman fronteras de 12,7 mm (0,5 pulgadas) sobre el borde de placas de vidrio enmascaradas de 101 mm (4 pulgadas) por 101 mm (4 pulgadas). La región que formará la frontera sobre tres de las placas se activa con HF acuoso al 5%, dos de las cuales se tratan con un agente silanizante que contiene flúor y una con un agente silanizante que no contiene flúor. La región que formará la frontera en las restantes tres placas se activa por arenado con partículas de 250 micrones (malla de 60), seguido por el tratamiento con los mismos tres silanos empleados para las placas activadas con HF. Los datos de altura de aceite mineral y ángulo de contacto obtenidos para las seis muestras se resumen en la tabla 15.

10

15

Tabla 15 – Altura de Aceite Mineral para las Fronteras sobre Vidrio con Dos Activadores Diferentes y Tres Silanos Diferentes

ID de Placa	Fórmula de Silano	Altura (mm)	Ángulo de contacto (°)	Desviación Estándar
Sand Blast 8174	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	2,38		
Sand Blast 5841.7	C ₁₆ H ₂₂ F ₁₇ N ₃ Si	2,06		
Sand Blast 6715.0 (Non-F)	C ₁₄ H ₃₂ O ₃ Si ₃	0,95		
HF 8174	C ₈ H ₄ Cl ₃ F ₁₃ Si	1,91	108,7	3,04
HF 5841.7	C ₁₆ H ₂₂ F ₁₇ N ₃ Si	2,05	56,34	3,77
HF 6715.0 (Sin F)	C ₁₄ H ₃₂ O ₃ Si ₃	1,17	34,7	1,03

*Sin F indica que la funcionalidad terminal no contiene átomos de flúor.

Ejemplo 16 Efecto de Grupos de Agente Silanizante Saliente sobre la Retención de Agua de las Fronteras Resistentes a los Derrames Formadas sobre las Superficies de Vidrio

La eficacia de los grupos salientes de silano y las funcionalidades terminales sobre la capacidad de las fronteras resistentes a los derrames para retener el agua se evalúa para ver nueve silanos diferentes bajo condiciones controladas. Para la evaluación, se enmascaran nueve placas de vidrio cuadradas de 101 mm (4 pulgadas) por 101 mm (4 pulgadas) con cinta aislante para crear un área de 12,7 mm (0,5 pulgadas) de ancho sin enmascarar alrededor del borde externo como en el Ejemplo 1. El área sin enmascarar es atacada químicamente con HF al 5% durante 1 minuto, se lava el ácido agua fría, y se secan las placas a aproximadamente 93°C (200°F) entre 15 y 30 minutos, seguido por enfriamiento, y tratamiento de las placas por separado con uno de los nueve diferentes silanos en solución del silano al 1 % en hexano. Todas las placas se curan por calor a aproximadamente 93°C (200°F) entre 15 y 30 minutos, y después de enfriar se desenmascaran y se mide la altura del agua retenida por la frontera resistente a los derrames. Todas las placas se procesan al mismo momento para minimizar cualquier diferencia en el tratamiento que pudiese surgir. Los datos de altura de agua se resumen en la tabla 16.

Tabla 16: Altura de Agua para las Fronteras Resistentes a los Derrames Creadas por Ataque Químico con HF al 5% y Usando Nueve Silanos Diferentes

No.	Nombre del Silano ^a	Altura de Agua (mm)	Grupo Saliente	Funcionalidad Terminal ^b
1	SIT8173	3,92	Trihidro	Flúor (13)
2	SIT8174	4,59	Tricloro	Flúor (13)
3	SIT8175	3,90	Trietoxilo	Flúor (13)
4	SIT8176	4,00	Trimetoxilo	Flúor (13)
5	SIH5840.5	4,30	Dimetilamino	Flúor (17)
6	SIH5841.7	4,59	Tris(dimetilamino)	Flúor (17)
7	SIO6645.0	4,08	Trimetoxilo	Metilo (18)
8	SIO6715.0	3,69	Trietoxilo	Metilo (8)
9	SIN6597.4	3,50	Dimetilamino	Flúor (9)

^a Todos los silanos son de Gelest y la entrada de "Nombre de Silano" representa su referencia en Gelest. ^b Los números entre paréntesis representan el número de flúor en los grupos funcionales terminales.

Ejemplo17 Tamaño de Partícula de Arenado versus Tamaño Característico de las Fronteras de Vidrio

Se usan tres diferentes tamaños de partícula de arena para crear diferentes tamaños característicos en las fronteras de vidrio. Las arenas son: fina, con tamaño de partícula en el rango entre 45 y 70 µm; gruesa, con tamaños de partícula de entre 250 y 525 µm; o media, que está compuesta por una mezcla 50:50 de arenas finas y gruesas, y da un tamaño de partícula en el rango entre 45 y 525 µm.

Los tamaños característicos se miden tomando micrografías con una magnificación de 200x para cada una de las fronteras arenadas hechas sobre placas de vidrio de 101 mm (4 pulgadas) por 101 mm (4 pulgadas). La arena usada y los tamaños característicos observados se resumen en la tabla 17.

Tabla 17 Tamaños de Partícula y Tamaños Característicos Observados

Tipo de Arena	Promedio de Tamaño de Arena en micrones (µm)	Tamaño Característico en Frontera de Vidrio (µm)
Fina	57,5	60,4
Media	222,5	109,6
Gruesa	387,5	202,0

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar fronteras resistentes a los derrames sobre una superficie de un estante de un refrigerador que comprende: aplicar a una superficie una composición que incrementa el carácter hidrofóbico y el carácter oleofóbico de una porción de la superficie que servirá como frontera sobre la superficie superior del estante, donde dicha frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área que tiene un menor carácter hidrofóbico y un menor carácter oleofóbico que la frontera; y activar por lo menos una parte de dicha porción de dicha superficie antes de aplicar dicha composición.
2. El método de la reivindicación 1, donde dicha activación comprende grabar la superficie con un agente químico.
3. El método de la reivindicación 1, donde dicha activación comprende la abrasión de la superficie.
4. El método de cualquiera de reivindicaciones 1-3, donde dicha frontera resistente a los derrames retiene más de 2,0 mm de un líquido que se selecciona entre el grupo que consiste en agua, soluciones acuosas, suspensiones acuosas, o emulsiones acuosas.
5. El método de cualquiera de reivindicaciones 1-3, donde dicha frontera resistente a los derrames retiene más de 4,0 mm de agua.
6. El método de cualquiera de reivindicaciones 1-5, donde dicha frontera resistente a los derrames resiste la dispersión de un líquido que comprende aceite.
7. El método de cualquiera de reivindicaciones 1-6, donde dicha composición comprende un agente silanizante con una funcionalidad terminal que se selecciona entre el grupo que consiste en un alquil o fluoroalquil silano.
8. Una superficie que se prepara por el método de cualquiera de reivindicaciones 1-7.
9. Un estante de un refrigerador con una superficie superior que comprende una frontera hidrofóbica y oleofóbica resistente a los derrames, donde dicha frontera forma un perímetro alrededor de por lo menos un área que tiene un menor carácter hidrofóbico y un menor carácter oleofóbico que dicha frontera, donde la frontera comprende un alquilsilano o fluoroalquilsilano unido a la superficie.
10. El estante de un refrigerador de la reivindicación 9, donde dicha frontera es una frontera que no es visible.
11. El estante de un refrigerador de la reivindicación 9, donde dicha frontera es una frontera visible pero transparente, una frontera visible fina, o una frontera visible gruesa.
12. El estante de un refrigerador de cualquiera de reivindicaciones 9-11, donde dicha superficie comprende vidrio.
13. El estante de un refrigerador de cualquiera de reivindicaciones 9-12, donde dicha frontera resistente a los derrames retiene más de 2,0 mm de un líquido que se selecciona entre el grupo que consiste en agua, soluciones acuosas, suspensiones acuosas, y emulsiones acuosas.
14. El estante de un refrigerador de cualquiera de reivindicaciones 9-12, donde dicha frontera resistente a los derrames resiste la dispersión de un líquido que comprende aceite y vinagre.
15. El estante de un refrigerador de cualquiera de reivindicaciones 9-12, donde dicha frontera resistente a los derrames resiste la dispersión de un líquido que comprende aceite.
16. El estante de un refrigerador de cualquiera de reivindicaciones 9-12, donde dicha frontera resistente a los derrames retiene más de 4,0 mm de agua.

Figura 1

Figura 1 panel A

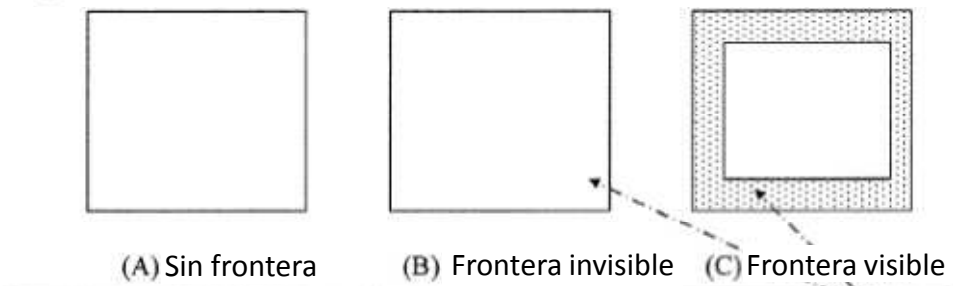


Figura 1 panel B

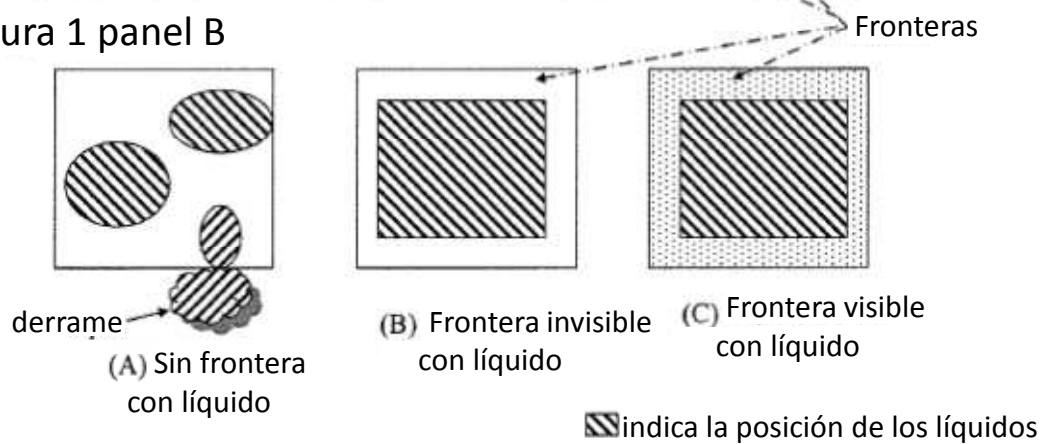


Figura 2

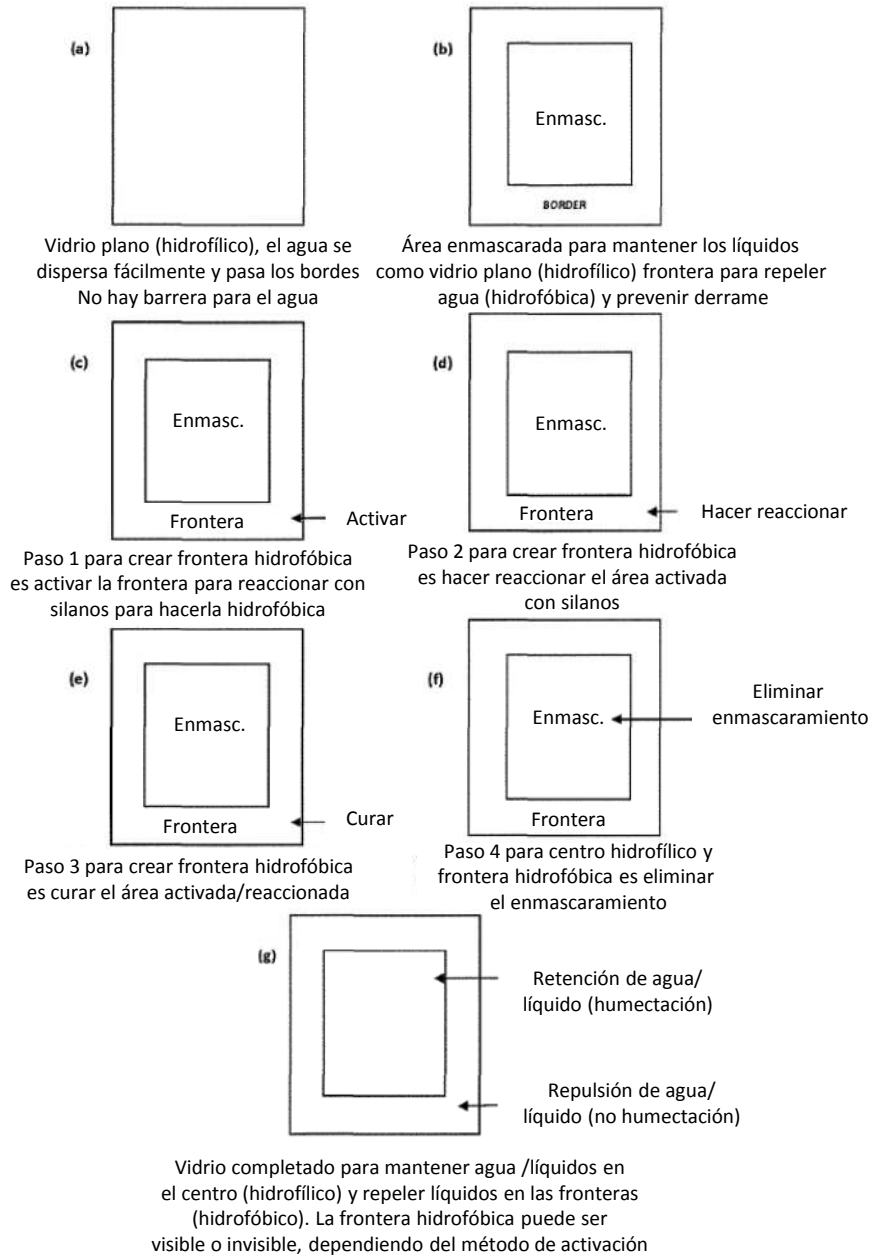


Figura 3

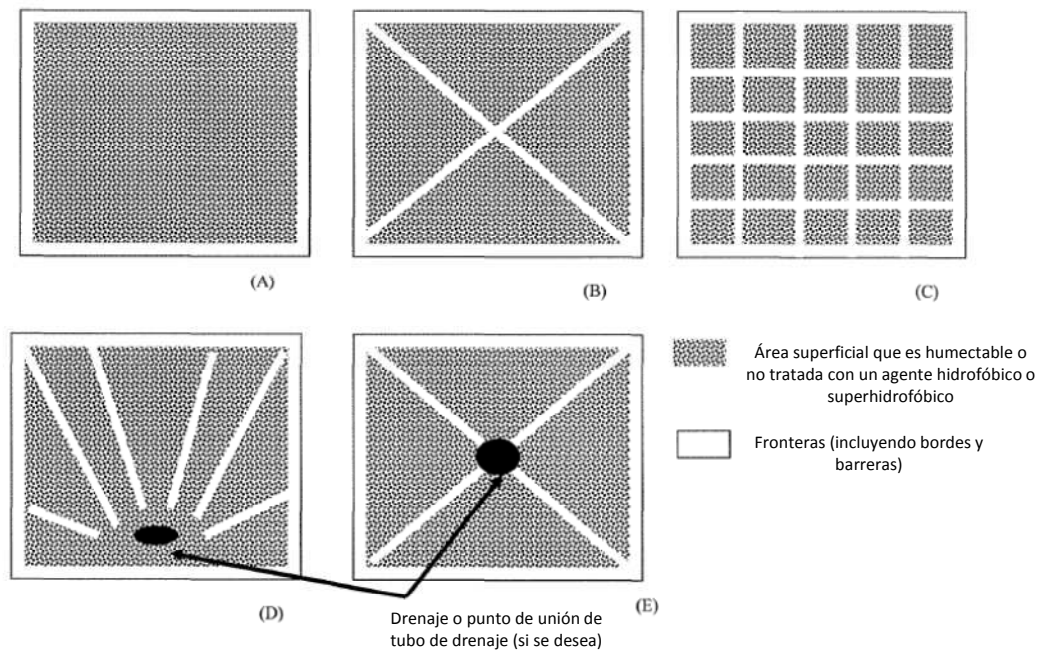


Figura 4

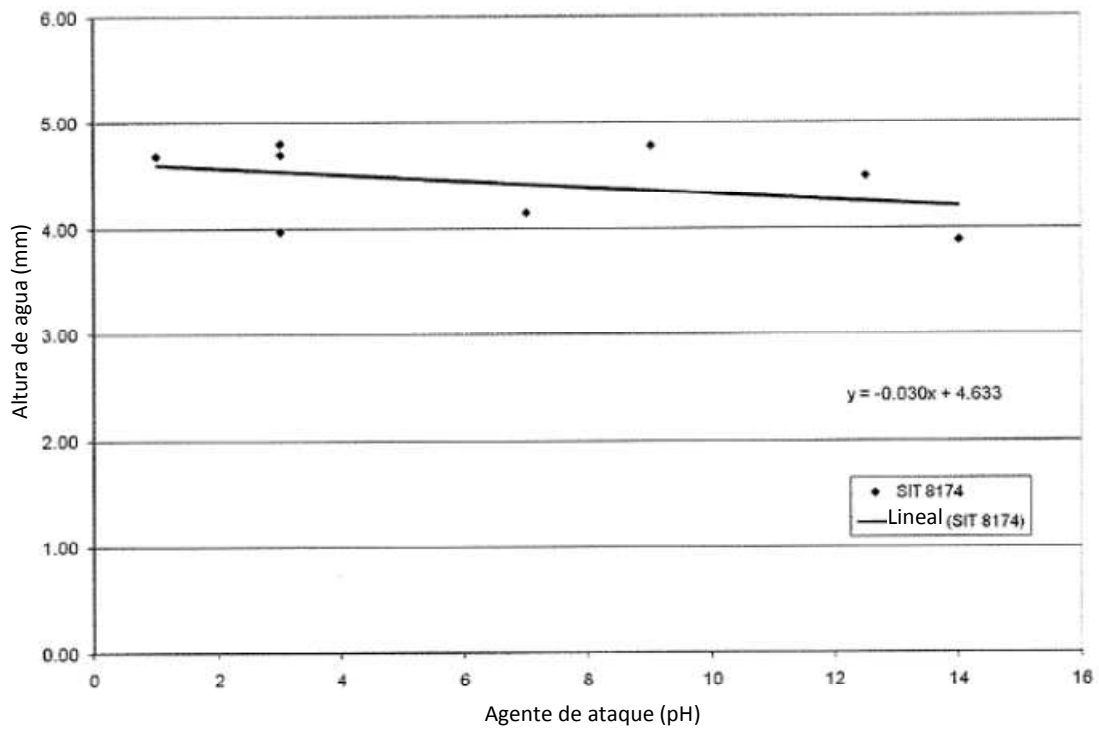


Figura 5

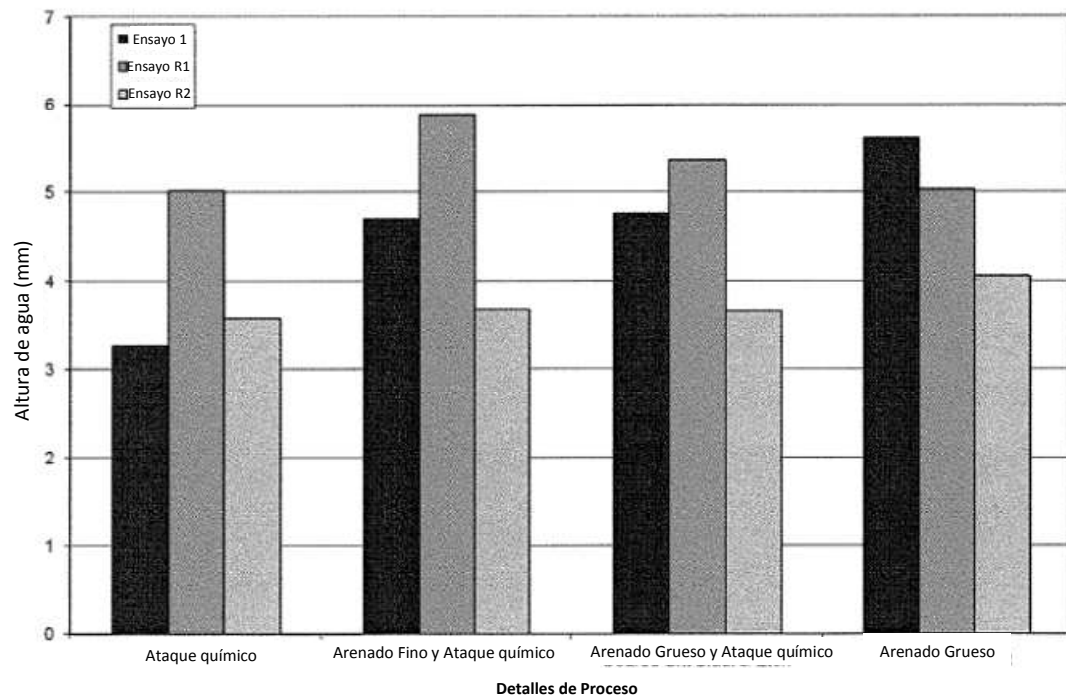


Figura 6

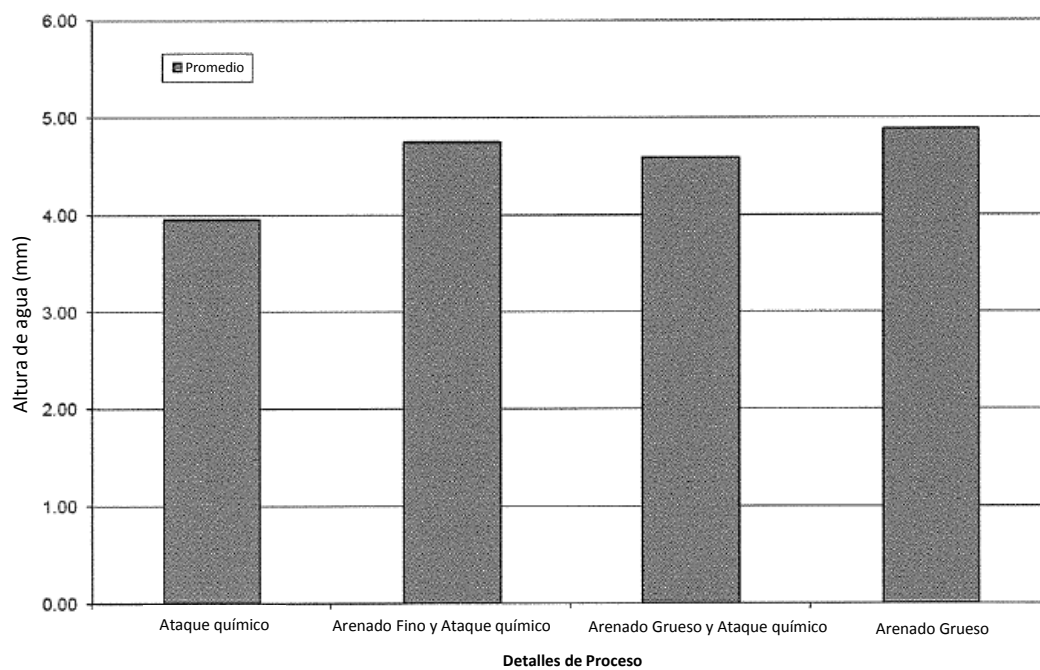
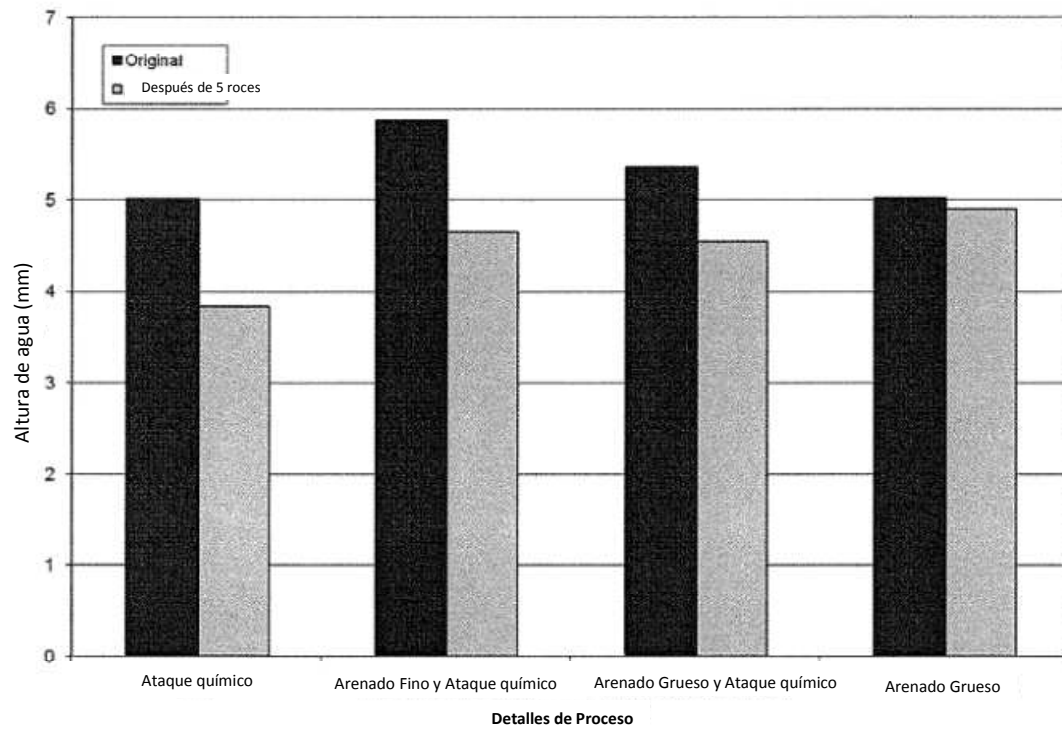
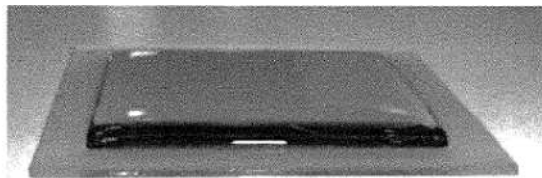
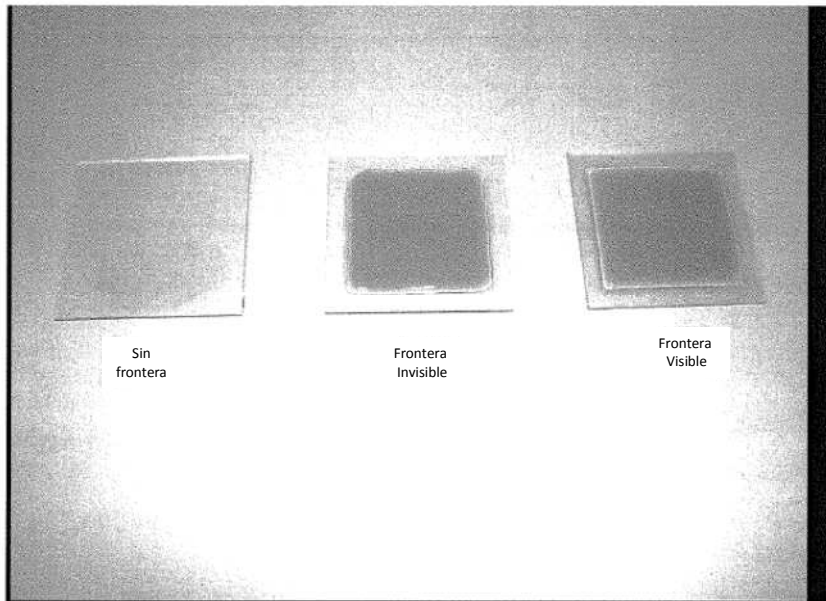


Figura 7



Fotografías de placas mostradas en la Figura 1B con agua con colorante azul y acercamiento de la placa con una frontera visible en un ángulo inferior



Frontera Visible

Micrografías de fronteras producidas por arenado con partículas abrasivas gruesas, medias o finas seguido por ataque químico de las fronteras con HF

Las fronteras que no son visibles (transparentes) no se pueden fotografiar

