

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 465**

21 Número de solicitud: 201231928

51 Int. Cl.:

**C08F 2/48** (2006.01)

**C08F 20/18** (2006.01)

**C08F 12/08** (2006.01)

**C08J 3/28** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**12.12.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**14.07.2014**

Fecha de la concesión:

**13.04.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**20.04.2015**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
Serrano nº 117  
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**PALACIOS CUESTA, Marta;  
RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ, Juan y  
GARCÍA BALLESTEROS, Olga**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **Procedimiento de obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas, los materiales así obtenidos y sus aplicaciones**

57 Resumen:

Se describe un procedimiento para la obtención de superficies estructuradas mediante la formación controlada de arrugas de dimensiones variables. El método se basa en la irradiación con luz y calentamiento simultáneo de una disolución fotosensible. La obtención de las estructuras superficiales se lleva a cabo en pocos minutos. Además, este método permite la incorporación de distintos monómeros funcionales y de copolímeros y/o cargas como aditivos en la mezcla inicial que pueden dotar a la superficie de funcionalidad sin necesidad de etapas adicionales de funcionalización.

ES 2 476 465 B1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas, los materiales así obtenidos y sus aplicaciones

## SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención puede ser aplicada a diversos campos que pueden ir desde los recubrimientos de distintos materiales al campo de los biomateriales. Además de controlar la topografía superficial, se pueden obtener superficies químicamente funcionalizadas. Las aplicaciones de este tipo de superficies con mojabilidad controlada incluyen los recubrimientos para cristales, textiles o pinturas autolimpiables y superficies antiadherentes o antibacterianas. También permitiría su utilización en procesos en los que se precisa un control de la adhesión/fricción. En los campos de la optoelectrónica y de la óptica, las superficies con arrugas controladas pueden ser aplicadas en sensores y son potencialmente interesantes para la fabricación de dispositivos delgados y flexibles como transistores y diodos. Asimismo, si las estructuras generadas poseen tamaños entorno a la longitud de onda de la luz se podrían obtener propiedades reflectantes/antireflectantes y, por tanto, podrían ser utilizadas para otras aplicaciones ópticas como paneles solares, lentes o espejos entre otros.

## ESTADO DE LA TÉCNICA

Hay numerosas propiedades en los materiales poliméricos como la adhesividad, la mojabilidad o la biocompatibilidad, que dependen casi en exclusiva de su superficie. En ocasiones, por tanto, la adaptación de un material a una determinada aplicación requiere del diseño de su superficie. Así, aparte de las propiedades mecánicas del material, para adaptarlo y adecuarlo a su uso final, se debe considerar a que medio va estar expuesto, es decir, tener en cuenta la interfase. Son dos los factores que juegan un papel fundamental en las propiedades finales de la superficie de un material: la funcionalidad y la estructura.

La primera requiere, normalmente, tratamientos químicos o físicos que modifican la parte más superficial del material. La segunda se realiza mediante distintos métodos de fabricación que se pueden agrupar en dos grandes familias: Las técnicas "bottom-up" y "top-down". La combinación de ambos aspectos requiere varias etapas y procesos de larga duración.

La unión estructura y funcionalidad dentro del mismo material requiere, por tanto, la consecución de etapas de funcionalización con etapas de estructuración en procesos, por tanto, multietapa, largos y a menudo costosos.

La formación de arrugas superficiales se han ido desarrollando durante la década pasada (A. Schweikart, A. Fery, *Microchim Acta*, 165, 249, 2009). La gran mayoría de los métodos de formación de arrugas superficiales se basan en la utilización de sistemas bicapa; En las que una de las capas suele ser un material flexible (habitualmente polidimetilsiloxano (PDMS)) y sobre ésta, se deposita una delgada capa de un material más rígido (película metálica, capa inorgánica o polimérica) que como requerimiento inicial debe poseer un módulo de Young mucho más grande que el del PDMS. El primer método descrito consistió en la evaporación de aluminio sobre el material flexible. La cobertura de metal se realiza sobre las películas poliméricas de PDMS una vez expandidas térmicamente, que, al volverse a enfriar a temperatura ambiente, se contraen formando arrugas en la capa superior metálica.

Otro método empleado para la obtención de esta capa superior rígida es mediante la oxidación de la propia película de PDMS (con corriente de UV-ozono o con plasma). Para llevar a cabo este procedimiento se utilizan máquinas de estiramiento mecánico para las películas de PDMS en vez de hacerlo térmicamente. Aunque este método tiene la ventaja de utilizar un único material y no necesita la utilización de metales, la capa superior tiene la limitación de ser muy frágil, por lo que estas muestras sufren frecuentemente craqueos.

La utilización como capa rígida de coberturas de carácter polimérico es posterior. Se han descrito sistemas como poliestireno sobre PDMS expandido o multicapas de polielectrolitos con el módulo de Young muy superior al PDMS. Dependiendo de cada método, se pueden crear microestructuras de arrugas superficiales que van desde los 150 nm hasta los cientos de micras.

La complejidad de estas metodologías y la necesidad de utilizar soportes flexibles han limitado, en gran medida, su desarrollo industrial. Hasta ahora, sólo dos grupos de investigación han publicado recientemente la preparación de arrugas mediante la utilización de reacciones de fotopolimerización para dos sistemas concretos y utilizando montajes experimentales muy diferentes al descrito en esta patente.

El primero de los métodos descritos, consiste en la irradiación UV en dos pasos de una mezcla de acrilatos, (R. Schubert, T. Scherzer, M. Hinkfuss, B. Marquardt, J. Vogel, M. R. Buchmeiser, *Surf. Coat. Technol.*, 203, 1844, 2009) donde, en primer lugar, se irradia con una lámpara de excímero, luz monocromática de Xenón (<230 nm) con baja penetración en acrilatos (<500 nm), que polimeriza sólo la capa superior de la disolución fotosensible. Esta

capa polimeriza gradualmente a lo largo de su espesor y queda flotando sobre las capas inferiores, en disolución, aún no polimerizadas. De esta manera consiguen formar las arrugas superficialmente. Para congelar este cambio estructural se realiza una segunda irradiación con una lámpara de mercurio, con mayor poder de penetración, que acaba polimerizando la totalidad de la película en todo su espesor.

El segundo método descrito, desarrollado por J. Crosby y colaboradores, plantea la creación de arrugas a partir de la irradiación UV de disoluciones acrílicas, de mezclas de monómeros acrílicos mono- y poli-funcionales, sometidas superficialmente a una corriente de oxígeno controlada (D. Chandra, A. J. Crosby, *Adv. Mater.*, 23, 3441, 2011). En este caso, el proceso de fotopolimerización se ve impedido en las capas superiores puesto que los radicales iniciadores se quenchean por el oxígeno y la polimerización en esta capa más superficial no ocurre. Por otro lado, el resto de la mezcla no curada superficialmente es capaz de hinchar la película inferior generando tensiones que provocan la generación de las arrugas en la película. Éste método tiene la desventaja principal de que, aunque se produce en un sólo paso, son necesarios 20 minutos tras la irradiación para que se produzca el hinchamiento de las capas inferiores por parte de la disolución no polimerizada. Además, presenta el inconveniente de que el monómero sin polimerizar quedaría dentro de la película final, con los consiguientes problemas de reactividad o de segregación al exterior, haciendo que este tipo de materiales que no están totalmente polimerizados presenten serios problemas para su aplicación en cierto tipo de usos, por ejemplo, en aplicaciones de tipo biológico o medioambiental (debido a problemas de toxicidad).

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible la obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas mediante la formación de arrugas superficiales partiendo de disoluciones fotosensibles formadas por mezclas de monómero/s, entrecruzante, y fotoiniciador en una cavidad cerrada y aplicando una etapa de calentamiento simultánea a la irradiación UV como sistema fotopolimerizador, aunque también se puede llevar a cabo una etapa previa de calentamiento. Son materiales reticulados, es decir, con una alta estabilidad térmica y química.

Las arrugas se producen superficialmente durante la reacción de fotopolimerización y su tamaño (tanto la anchura como la profundidad) puede ser controlado variando factores externos como el porcentaje de monómero entrecruzante añadido (donde se pueden obtener arrugas con anchuras que van desde las 100 hasta las 720 micras) o variando el tamaño del espaciador empleado y, por lo tanto, el espesor de la película fotosensible irradiada (obteniéndose arrugas con anchuras que van desde las 100 hasta las 720 micras y con profundidades variables de 4 a 15 micras).

A diferencia de los anteriores procedimientos descritos, el procedimiento de la invención parte de disoluciones monoméricas fotosensibles, se ha comprobado que aparte de los sistemas formados por monómeros acrílicos y metacrílicos se puede extender su uso a monómeros de otra naturaleza como, por ejemplo, los vinílicos (estireno), y se desarrolla en una cavidad cerrada aplicando simultáneamente calor durante el proceso de fotopolimerización. Este procedimiento permite, además, un ahorro de tiempo ya que las arrugas superficiales se producen simultáneamente con la polimerización en pocos minutos. El sistema experimental se desarrolla de un solo paso, en tan solo unos pocos minutos y, además, no requiere el empleo de equipos complejos o de alto precio.

A esto se añade el hecho de que estos monómeros pueden incluir alguna funcionalidad o incluso es posible incorporar otros componentes en la disolución fotosensible de partida que modifique las propiedades superficiales de la película final. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, las aplicaciones potenciales de este nuevo método son numerosas.

Además de lo mencionado anteriormente, presenta otras ventajas que incluyen la posibilidad de obtención de dibujos superficiales desde 100  $\mu\text{m}$  hasta centenas de micras y que optimizan los problemas asociados al empleo de otras metodologías de estructuración superficial convencionales, como es la fotolitografía, para conseguir la estructuración de grandes áreas.

Así, un objeto de la invención lo constituye un procedimiento de obtención de materiales con superficies estructuradas con arrugas, en adelante procedimiento de la invención, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una disolución fotosensible en una cámara cerrada con una cubierta superior transparente que permita la irradiación, y
- b) calentamiento e irradiación con luz simultáneas de dicha disolución.

Un objeto de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la preparación de la disolución de a) se lleva a cabo de la siguiente manera:

- i. Colocación de un espaciador sobre un soporte (tapa inferior), donde el soporte puede ser un soporte rígido como un vidrio o un sustrato de silicio así como una superficie flexible, mientras que el

espaciador puede ser de espesor variable en función de las necesidades de anchura del material a obtener y para la tapa superior se puede utilizar cualquier material que deje pasar la luz, como por ejemplo un vidrio (Figura 1).

- ii. Vertido sobre el soporte de a) de la disolución fotosensible en la cámara formada,
- iii. Colocación de una tapa superior sobre la disolución, y
- iv. Fijación de las tapas con algún sistema de presión para mantener la dimensionalidad (Figura 1) y la estanqueidad del sistema.

Durante la reacción de fotopolimerización de la lámina se producen las arrugas superficiales. Transcurrida la fotopolimerización (4-6 minutos para los sistemas concretos utilizados para asegurarse de una polimerización total) se retira el vidrio superior.

Otro objeto particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la irradiación del sistema con luz ultravioleta se realiza durante un tiempo comprendido entre 5 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 4 minutos y 6 minutos.

Otro objeto particular lo constituye el procedimiento de la invención donde se incluye un precalentamiento previo al proceso de irradiación y calentamiento simultáneos. Una realización particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la etapa de precalentamiento tiene una duración comprendida entre 0 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 30 segundos y 60 segundos.

La disolución fotosensible de la invención está formada por una mezcla que comprende un monómero/s fotosensibles, un agente entrecruzante y un fotoiniciador. En un ejemplo de realización particular el fotoiniciador es un compuesto químico capaz de absorber la luz, UV o Visible, y transformarla en energía química generando especies reactivas, radicales libres, que actúan como iniciadores de la polimerización (N. Arsu; *J. Eng. Nat. Sci.*, sigma-1, 1-20, 2006). En los ejemplos de realización se ha utilizado Irgacure 651, pero cualquier otro fotoiniciador capaz de absorber la luz UV o incluso en el visible podría igualmente ser utilizado.

Una realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el monómero funcional de la disolución fotosensible pertenece al grupo siguiente, a título ilustrativo y no limitativo: monómeros metacrílicos, acrílicos y vinílicos.

Un objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el agente entrecruzante que se puede utilizar es un monómero con dos (caso del dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)) o más puntos de entrecruzamiento [caso del triacrilato de pentaeritritol (PETA) o del tetraacrilato de pentaeritritol (PETRA)].

Mediante el procedimiento de la invención la anchura y/o la profundidad de la arruga se puede controlar variando el porcentaje de monómero entrecruzante y/o el tamaño del espaciador empleado, donde los tamaños de las anchuras obtenidas están comprendidos entre 100 y 720 micras y las profundidades de las mismas pueden estar comprendidas en el intervalo de 4-15 micras. (Tabla I).

**TABLA I.- Diferentes tamaños de arrugas superficiales obtenidos para distintas composiciones de monómero y agente entrecruzante. Además se incluyen los espaciadores utilizados para la realización.**

AGENTE ENTRECruzANTE DIFUNCIONAL (%)	ESPACIADOR ( $\mu\text{m}$ )	AMPLITUD DE LA ARRUGA ( $\mu\text{m}$ ) (media)	PROFUNDIDAD ( $\mu\text{m}$ ) (media)
15	50	290	11
	100	510	10
	150	690	14
30	100	240	8
	150	720	4
45	150	720	10

Ya que muchas de las propiedades finales en las superficies poliméricas dependen tanto de la estructuración de la superficie, como de la funcionalización química de ésta, se han utilizado también en las disoluciones fotosensibles de partida monómeros/copolímeros con algún grupo funcional en su estructura que modifique las propiedades químicas superficiales de la película final. Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el grupo funcional puede ser tanto de carácter hidrófobo como hidrófilo, creándose, de este modo, un amplio abanico de posibilidades en cuanto a composición se refiere. El control de la composición superficial, es decir de la funcionalidad, permite dotar al material de propiedades adicionales. La funcionalidad puede hacer que materiales químicamente inertes puedan, una vez funcionalizados adecuadamente, ser utilizados como adhesivos, catalizadores, materiales biocompatibles, etc. Además los grupos funcionales pueden servir como punto de anclaje de otras moléculas que pueden tener interés tanto biológico como en otras áreas.

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el grupo funcional presenta cargas sólidas en las disoluciones fotosensibles. El término "cargas sólidas" utilizado en la presente invención se refiere a compuestos de distinta naturaleza, por ejemplo, orgánica, inorgánica o metálica, que contienen algún grupo funcional en su estructura o en su superficie y que pueden igualmente modificar la composición química superficial o influir en las propiedades finales del compuesto mejorándolas o creando nuevas propiedades, por ejemplo, térmicas, mecánicas, conductoras, fotosensibles, etc.).

Otro objeto de la invención lo constituye un material estructurado con arrugas superficiales obtenido por el procedimiento de la invención, en adelante material estructurado de la invención.

El procedimiento de la invención permite obtener materiales con superficies con mojabilidad y rugosidad controlada. Este nuevo método de creación de arrugas superficiales es simple y económico.

Por último, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del material estructurado de la invención:

- como recubrimientos para, a título ilustrativo y sin carácter limitativo, cristales, textiles o pinturas autolimpiables y superficies antiadherentes o antibacterianas.
- para procesos en los que se precisa un control de la adhesión/fricción.
- para la fabricación de sensores y de dispositivos delgados y flexibles como transistores y diodos, o
- como material reflectante/antireflectante, y
- más concretamente, para otras aplicaciones ópticas como paneles solares, lentes o espejos, entre otros.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

**Figura 1.- Esquema experimental utilizado para la fabricación de las arrugas superficiales de la invención.** Se distingue la etapa 1, o etapa de precalentamiento, donde la muestra se calienta a la temperatura de ebullición del monómero, y la etapa 2, donde se irradia con luz UV, manteniendo esta temperatura constante. **a)** Cubierta de vidrio **b)** Espaciador con espesor variable **c)** Soporte (en este caso oblea de silicio) **d)** Disolución fotosensible, formada por: monómero lineal, monómero entrecruzante, fotoiniciador y carga (en algunos casos), e) Fuente de calor, f) fuente de irradiación UV.

**Figura 2.-Micrografía de un material de naturaleza metacrílica obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención.** Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición MMA (metacrilato de metilo) : EGDMA (dimetacrilato de etilenglicol) 85:15 v/v% y 2%p en IRG 651 (Irgacure 651) utilizando un espaciador de 50 micras, utilizando calentamiento e irradiación de manera simultánea.

**Figura 3.- Micrografía de un material de naturaleza metacrílica obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención.** **A)** Micrografía SEM (microscopía electrónica de barrido) de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición MMA:EGDMA 85:15 v/v% y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía SEM de la sección donde se aprecia la profundidad de las arrugas superficiales.

**Figura 4.- Micrografía de un material de naturaleza no metacrílica obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención.** **A)** Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición PS: DVB 85:15 v/v% y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía SEM de la sección donde se aprecia la profundidad de las arrugas superficiales.

**Figura 5.- Micrografía de un material de naturaleza metacrílica con cargas integradas obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención.** **A)** Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición MMA:EGDMA 85:15 v/v%, 10%p de copolímero PMMA-co-PTFMA (poli(metacrilato de metilo)-co-(polimetacrilato de 2,2,2,-trifluorometilo)) y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía SEM de la sección donde se aprecia la profundidad de las arrugas superficiales.

**Figura 6.- Micrografía de un material de naturaleza metacrílica con funcionalidades obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención.** **A)** Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas con una disolución fotosensible con composición TFMA:EGDMA (metacrilato de 2,2,2,-trifluorometilo:dimetacrilato de etilenglicol) 85:15 v/v% y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía de la sección para el análisis de la profundidad de las arrugas.

## EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

5 Como ejemplos representativos de los materiales objeto de esta patente a continuación se describe la obtención de estas superficies con arrugas superficiales.

**Ejemplo 1.- Obtención de superficies con arrugas superficiales en sistemas metacrílicos aplicando calor e irradiando simultáneamente. (Figura 2)**

10 Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras de espesor. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por: Metacrilato de metilo (MMA), dimetacrilato de Etilenglicol (EGDMA) (Aldrich 99%), en proporción 85:15 v/v y a la que se ha añadido un 2%p, respecto a la cantidad total de monómeros, de Irgacure 651 (IRG 651)(2,2-dimetoxi-1,2-

15 difenilentan-1-ona) (Ciba) como fotoiniciador. El metacrilato de metilo (MMA) utilizado y previamente purificado se obtiene de la siguiente manera: el MMA (Aldrich 99%) se lava tres veces con una disolución acuosa básica (10% NaOH) y después con agua. El monómero resultante se seca sobre sulfato magnésico, se filtra y se destila.

20 Esta disolución se tapa con dos coberturas de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión, tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película.

25 La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C y simultáneamente se comienza a irradiar con una lámpara UV durante otros cuatro minutos para que se produzca la fotopolimerización, mientras se mantiene la temperatura constante. Para las irradiaciones se ha utilizado un sistema de irradiación Hamamatsu modelo Lighthincure L8868 equipada con una lámpara de xenón-mercurio de 200 W de potencia. La intensidad de luz se ha mantenido constante durante todos los experimentos (al 75% de la potencia total de la lámpara) y la luz se ha focalizado sobre las muestras con una fibra óptica emplazada a 8 cm de altura respecto a la muestra. La luz incidente se mantiene constante a 6150 mW/m<sup>2</sup>, medida con un radiómetro marca Luzchem modelo SPR-01.

30 Una vez irradiadas las muestras, se separan las cubiertas de vidrio.

35 Las muestras se caracterizan usando un espectrómetro FTIR-ATR. Las muestras sólidas se colocan en contacto directo con el cristal de diamante del equipo sin preparación previa. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para el análisis de las microestructuras superficiales obtenidas. (Figura 2).

**Ejemplo 2.- Obtención de superficies con arrugas superficiales en sistemas metacrílicos con anchuras y profundidad controladas por el espesor del espaciador. (Figura 3).**

40 Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 de ancho, se coloca un espaciador de espesor variable (50, 100 ó 150 micras). En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por: metacrilato de metilo (MMA), dimetacrilato de Etilenglicol (EGDMA) (Aldrich 99%), en proporción 85:15 v/v y a la que se ha añadido un 2%p, respecto a la cantidad total de monómeros, de Irgacure 651 (IRG 651)(2,2-dimetoxi-1,2-

45 Esta disolución se tapa con dos coberturas de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión, tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película.

50 La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C durante un minuto y pasado este tiempo se comienza a irradiar con una lámpara UV durante otros cuatro minutos para que se produzca la fotopolimerización, mientras se mantiene la temperatura constante. Para las irradiaciones se ha utilizado un sistema de irradiación Hamamatsu modelo Lighthincure L8868 equipada con una lámpara de xenón-mercurio de 200 W de potencia. La intensidad de luz se ha mantenido constante durante todos los experimentos (al 75% de la potencia total de la lámpara) y la luz se ha focalizado sobre las muestras con una fibra óptica emplazada a 8 cm de altura respecto a la muestra. La luz incidente se mantiene constante a 6150 mW/m<sup>2</sup>, medida con un radiómetro marca Luzchem modelo SPR-01.

55 Una vez irradiadas las muestras, se separan las cubiertas de vidrio.

60 Las muestras se caracterizan usando un espectrómetro FTIR-ATR. Las muestras sólidas se colocan en contacto directo con el cristal de diamante del equipo sin preparación previa. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para el análisis de las microestructuras superficiales obtenidas y la medición de las profundidades alcanzadas a partir de los cortes transversales de las muestras.

Tal y como se muestra en la Figura 2 con este método experimental se forman arrugas superficiales cuya anchura y profundidad varía dependiendo del espesor del espaciador utilizado. Estos datos se muestran en la Tabla II.

**TABLA II.-** *Diferentes tamaños de arrugas superficiales obtenidos para distintos tamaños de espaciador. La disolución de partida utilizada en todos ellos ha sido de MMA: EGDMA 85:15 v/v + 2%p IRG 651.*

ESPACIADOR ( $\mu\text{m}$ )	AMPLITUD DE LA ARRUGA ( $\mu\text{m}$ ) (media)	PROFUNDIDAD ( $\mu\text{m}$ ) (media)
50	290	10
100	590	10
150	690	14

**Ejemplo 3.- Extensión del empleo de este método a otros sistemas de naturaleza no metacrílica: Obtención de sistemas vinílicos. (Figura 4).**

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras de espesor. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se introduce la disolución fotosensible formada por: Estireno (ST) (Aldrich 99%) Divinilbenzeno (DVB) (Aldrich 99%) en proporción 85:15 v/v% y a la que se añade un 2%p, respecto a la cantidad total de monómeros presentes en la mezcla, de Irgacure 651 (IRG 651) (2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona) (Ciba) como fotoiniciador.

Esta disolución se tapa con una cubierta de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película.

La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 140 °C durante un minuto y pasado este tiempo se irradia con una lámpara UV durante otros seis minutos para que se produzca la fotopolimerización, manteniendo constante la temperatura de la muestra. El método de irradiación es idéntico al descrito en el Ejemplo 2.

En la Figura 3 se muestran las micrografías superficiales de muestras con composición PS:DVB 85:15 v/v% + 2%p IRG 651.

**Ejemplo 4.- Extensión del empleo de este método a otros sistemas con cargas integradas: Introducción de un copolímero al azar poli(metacrilato de metilo-co-metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo)(PMMA-co-PTFMA) sintetizado por ATRP como aditivo funcional en la mezcla fotosensible (Figura 5).**

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras de espesor. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se introduce la disolución fotosensible formada por: Metacrilato de metilo (MMA) purificado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, Etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) en proporción 85:15 v/v%, a la que se añade un 2%p de Irgacure 651 (IRG 651) (2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona) como fotoiniciador y 10%p respecto al peso total de monómeros del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-2,2,2-metacrilato de trifluoroetilo).(M. Palacios-Cuesta, M. Liras, C: Labrugère, J. Rodríguez-Hernández, O. Garcia J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2012, 50, 4902-4910).

Esta disolución se tapa con una cubierta de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película. La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C durante un minuto y pasado este tiempo se irradia con una lámpara UV durante otros cuatro minutos para que se produzca la fotopolimerización, manteniendo constante la temperatura de la muestra a 100°C. El método de irradiación es idéntico al descrito en el Ejemplo 2.

**Ejemplo 5.- Extensión del empleo de este método a otros sistemas con monómeros que poseen grupos con alguna funcionalidad: Creación de arrugas superficiales con el monómero fluorado 2,2,2-metacrilato de trifluoroetilo (TFMA) en la disolución fotosensible. (Figura 6).**

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por: 2,2,2-metacrilato de trifluoroetilo (TFMA) (Aldrich 99%), Etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) (Aldrich 99%) en proporción 85:15 v/v y a la que se añade un 2%p de Irgacure 651 (IRG 651) (2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona)(Ciba) como fotoiniciador. Estos productos se utilizan sin purificación previa.

Esta disolución se tapa con una cobertura de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película. La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C durante un minuto y pasado este tiempo se irradia con una lámpara UV durante otros cuatro

minutos para que se produzca la fotopolimerización. El método de irradiación es idéntico al descrito en el Ejemplo 2 de este mismo documento.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas con la formación de arrugas, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
  - a) preparación de una disolución fotosensible en una cámara cerrada con una cubierta superior transparente que permita la irradiación, y
  - b) calentamiento e irradiación con luz simultáneas de dicha disolución.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se incluye una etapa de precalentamiento de la disolución fotosensible previa a la etapa b).
- 15 3. Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado por que la etapa de precalentamiento tiene una duración comprendida entre 0 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 30 segundos y 60 segundos.
- 20 4. Procedimiento según reivindicaciones 1 a la 3, caracterizado por que la etapa de irradiación se realiza con luz ultravioleta.
- 25 5. Procedimiento según reivindicación 1 a la 4, caracterizado por que la irradiación del sistema con luz ultravioleta se realiza durante un tiempo comprendido entre 5 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 4 minutos y 6 minutos.
- 30 6. Procedimiento según reivindicación 1 a la 5, caracterizado por que la disolución fotosensible comprende una mezcla de un monómero fotosensible, un agente entrecruzante y un fotoiniciador.
- 35 7. Procedimiento según reivindicación 6, caracterizado por que el monómero fotosensible puede ser del tipo vinílico, acrílico y/o metacrílico.
- 40 8. Procedimiento según reivindicación 7, caracterizado por que el monómero fotosensible pueden tener un grupo funcional en su estructura.
- 45 9. Procedimiento según reivindicación 8, caracterizado por que el grupo funcional puede ser hidrófobo y/o hidrófilo.
- 50 10. Procedimiento según reivindicación 8 a la 9, caracterizado por que el grupo funcional presenta cargas sólidas.
- 55 11. Procedimiento según reivindicación 6 a la 10, caracterizado por que el agente entrecruzante es un monómero con dos o más puntos de entrecruzamiento.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de la película de la etapa a) se lleva a cabo de la siguiente manera:
  - i. colocación de un espaciador sobre un soporte (tapa inferior),
  - ii. vertido sobre el soporte de la etapa a) de la disolución fotosensible en la cámara formada,
  - iii. colocación de una tapa superior sobre la disolución, y
  - iv. fijación de las tapas con algún sistema de presión para mantener la dimensionalidad (Figura 1) y la estanqueidad del sistema.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el soporte es de vidrio o bien un sustrato de silicio.
14. Material estructurado con arrugas en superficie obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
15. Uso del material estructurado según la reivindicación 12, para la fabricación de: recubrimientos para cristales, textiles o pinturas autolimpiables y superficies antiadherentes o antibacterianas, en procesos en los que se precisa un control de la adhesión/fricción, sensores, dispositivos delgados y flexibles como transistores y diodos, materiales reflectantes/anti-reflectantes y para otras aplicaciones ópticas como paneles solares, lentes o espejos.

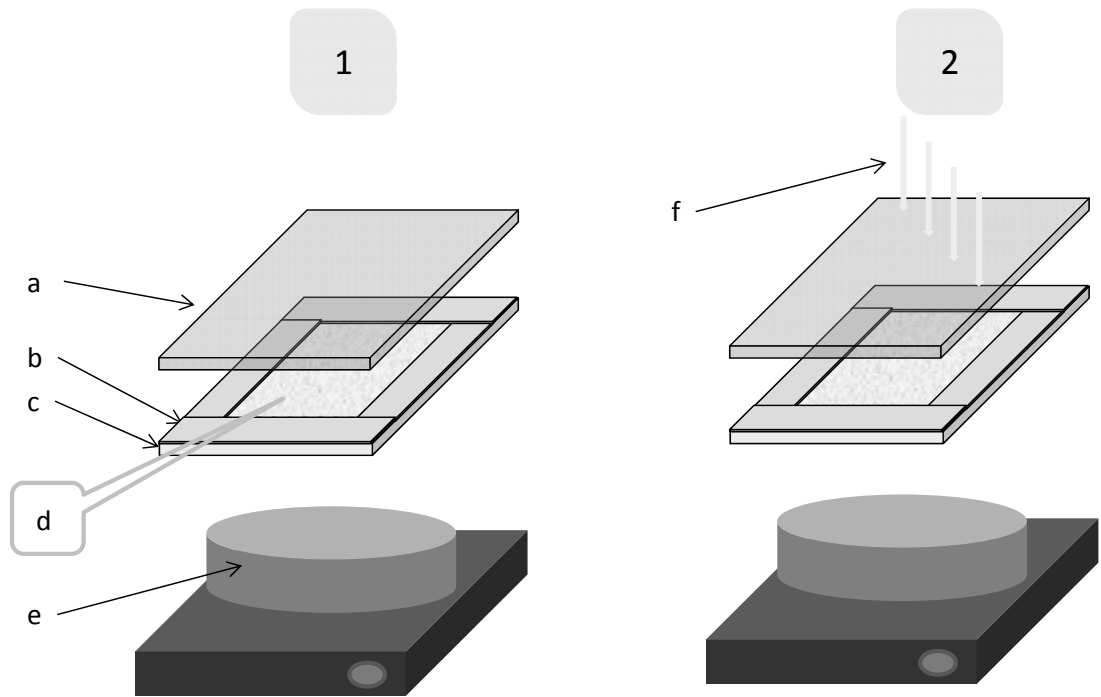


FIGURA 1

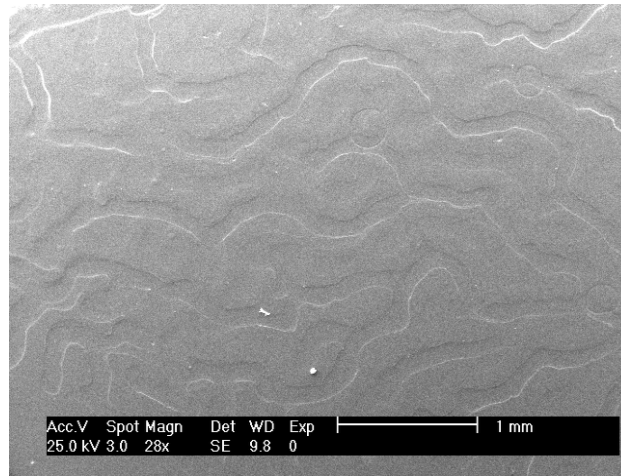


FIGURA 2

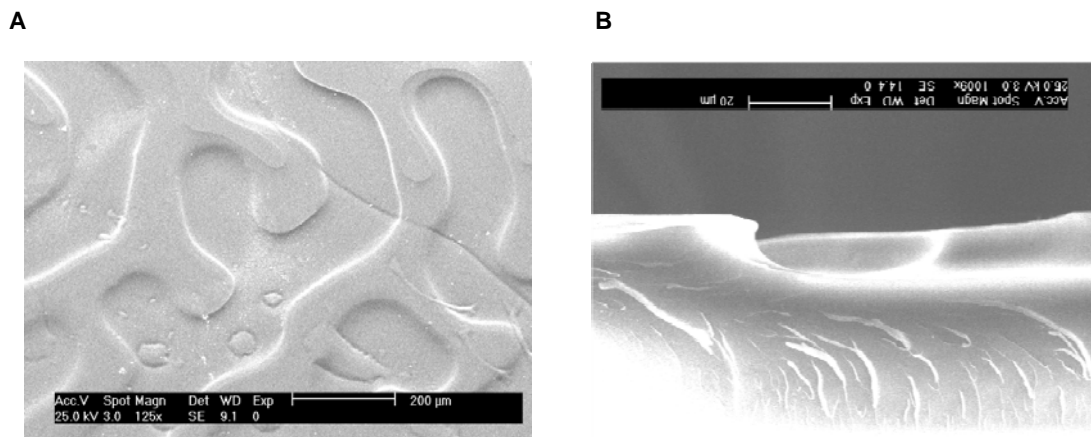


FIGURA 3

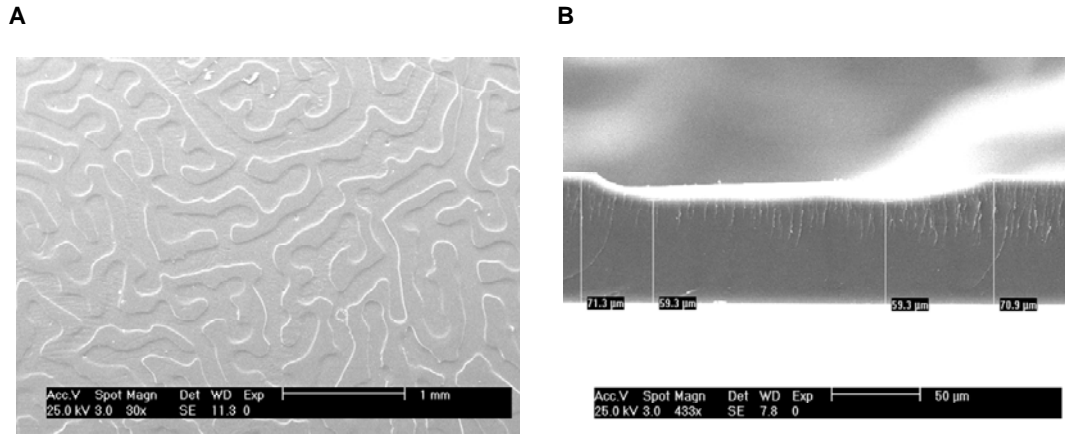


FIGURA 4

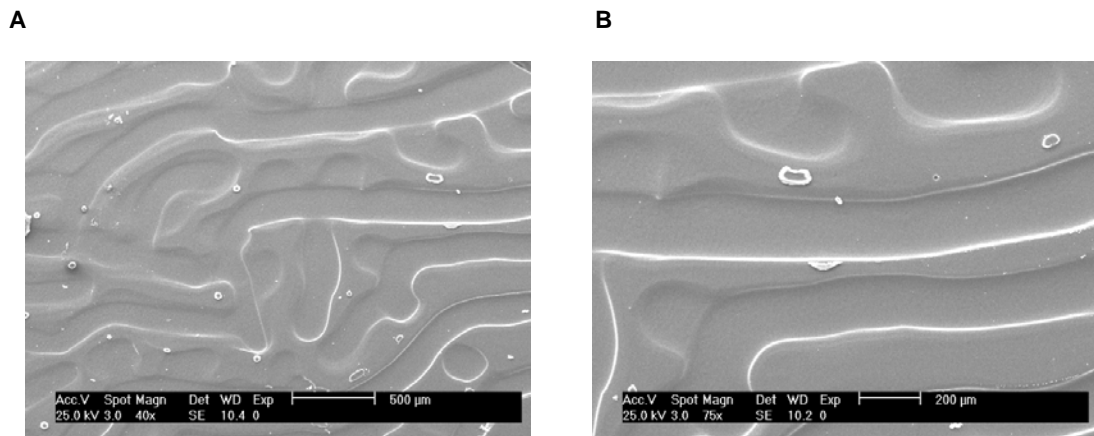
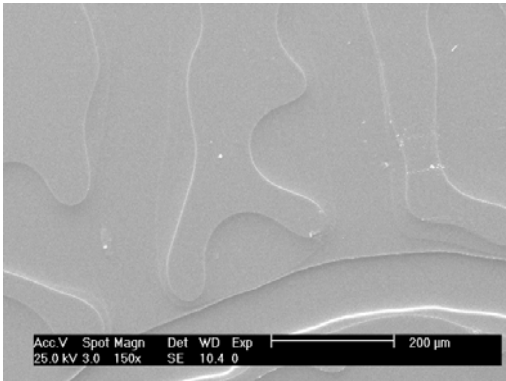


FIGURA 5

A



B

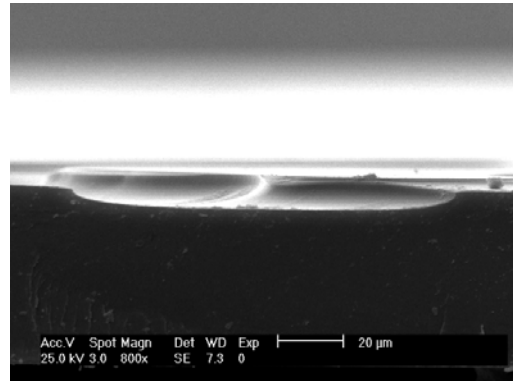


FIGURA 6



- ②① N.º solicitud: 201231928  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.12.2012  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SONG, J-O et al. Depthwise Viscosity Gradients in UV-Cured Epoxy Coatings. Macromolecular Materials and Engineering, Febrero 2013 (publicado en internet 24.04.2012), Vol. 298, Nº 2, pp. 145-152. Ver apartado 2.3. Métodos y 3.3. Efecto de la temperatura.	1-6,10-15
Y		7-9
Y	BASU, S.K. et al. Mechanism of wrinkle formation in curing coatings. Progress in Organic Coatings 2005, Vol. 53, pp 1-16. Ver páginas 1 y 4 (Sistema E).	7-9
Y	CHANDRA, D. et al. Self-Wrinkling of UV-Cured Polymer Films. Advanced Materials 2011, Vol. 23, pp. 3441-3445. Ver página 3441 y página 3444: Sección Experimental.	7-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
09.04.2014

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08F2/48** (2006.01)  
**C08F20/18** (2006.01)  
**C08F12/08** (2006.01)  
**C08J3/28** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08J, C08F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX, INSPEC, BD texto completo (US, GB, EP, WO, AU, CA), HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.04.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 7-9, 10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-6, 11-15	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-15	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.



**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SONG, J-O et al. Depthwise Viscosity Gradients in UV-Cured Epoxy Coatings. <i>Macromolecular Materials and Engineering</i> , Febrero 2013 (publicado en internet 24.04.2012), Vol. 298, Nº 2, pp. 145-152.	24.04.2012
D02	BASU, S.K. et al. Mechanism of wrinkle formation in curing coatings. <i>Progress in Organic Coatings</i> 2005, Vol. 53, pp 1-16.	2005
D03	CHANDRA, D. et al. Self-Wrinkling of UV-Cured Polymer Films. <i>Advanced Materials</i> 2011, Vol. 23, pp. 3441-3445.	2011

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas con formación de arrugas mediante la acción simultánea de calentamiento e irradiación con luz ultravioleta de una disolución fotosensible. También es objeto de la invención el material estructurado con arrugas así obtenido y sus usos como recubrimiento de superficies para distintas aplicaciones.

**NOVEDAD (Art. 6.1. ley 11/1986 de Patentes)**

El documento D01 divulga un procedimiento para obtener superficies con arrugas y se estudian sus condiciones de formación, entre otros procesos, en recubrimientos de resinas epoxi obtenidos mediante el curado con radiación ultravioleta de una disolución de bis-(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato y un fotoiniciador (sal de hexafluorantimonio de triarilsulfonio). Los recubrimientos se realizan sobre sustratos vítreos. También se realiza el curado con luz ultravioleta y calentamiento simultáneo a 60°C para estudiar el efecto de la temperatura en el curado del recubrimiento con luz ultravioleta. Ver apartado 2.3: métodos y 3.3: Efecto de la temperatura.

A la vista de lo divulgado en el documento D01, las reivindicaciones 1 a 6 y 11 a 15 carecen de novedad según el artículo 6.1. de la ley 11/1986 de Patentes.

**ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1. ley 11/1986 de Patentes)**

En relación a la reivindicación 7 relativa a que el monómero fotosensible sea de tipo vinílico, acrílico y/o metacrílico si bien tiene novedad no así actividad inventiva por los siguientes motivos:

El documento D02 divulga un método para obtener materiales con superficies estructuras con arrugas que consiste en la irradiación con luz ultravioleta de un recubrimiento formado por una disolución fotosensible de un monómero acrílico trifuncional (trimetilopropano-triacrilato) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona como fotoiniciador. La irradiación con luz ultravioleta se lleva a cabo con una lámpara de 254 nm durante 10 minutos. Al ser un monómero polifuncional él mismo actúa de entrecruzante. De esta forma se producen recubrimientos con un alto grado de reticulación con aplicación en acabados texturados, como recubrimientos de baja reflectividad, en dispositivos científicos, en binoculares, cámaras fotográficas, etc. Ver páginas 1 y 4 (Sistema E).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de materiales con superficies arrugadas mediante la irradiación con luz ultravioleta de una disolución fotosensible formada por 2-fenoxietil-acrilato como monómero, 1,6 hexanediol como entrecruzante y un fotoiniciador depositada sobre un sustrato de vidrio. La fuente de luz ultravioleta es un lámpara de 365 nm aplicada bien sobre el sistema al aire o bien controlando la atmósfera en un sistema cerrado con una ventana de vidrio transparente. Los materiales con arrugas superficiales obtenidos son de aplicación en electrónica, óptica, adhesivos, etc. Ver página 3441 y página 3444: Sección Experimental.

La diferencia entre el documento D02 ó D03, considerados independientemente, y la reivindicación 7 es que se realice un calentamiento de forma simultánea a la irradiación con luz ultravioleta.

La aplicación simultánea de calentamiento y radiación ya es conocido del documento D01 para la formación de superficies rugosas a partir de soluciones de resinas epoxi. En consecuencia, el experto en la materia, a la vista de esta información, podría aplicarlo al procedimiento de formación de superficies rugosas a partir de monómeros acrílicos con una razonable expectativa de éxito.

En consecuencia, las reivindicaciones 7-9 carecen de actividad inventiva (Art. 8.1. de la ley 11/1986 de Patentes).

En relación a la reivindicación 10 relativa a la inclusión de cargas sólidas en la formulación del recubrimiento si bien tiene novedad no así actividad inventiva dado que es ampliamente conocida la utilización de cargas sólidas en composiciones de revestimiento poliméricas con el fin de mejorar o potenciar ciertas propiedades. La utilización de cargas sería, por lo tanto, una opción o alternativa que el experto en la materia seleccionaría para la obtención de un material según la aplicación a la que se destine.

Por lo tanto, la reivindicación 10 no cumple con el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1. de la ley 11/1986 de Patentes).