



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 468**

51 Int. Cl.:
B41C 1/10 (2006.01)
B41N 3/00 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06743062 .9**
96 Fecha de presentación : **24.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1883534**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.02.2008**

54 Título: **Placa estructurada regenerable con catalizadores de oxidación.**

30 Prioridad: **24.05.2005 DE 10 2005 023 871**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2011

73 Titular/es: **Leibniz-Institut für Neue Materialien
Gemeinnutzige GmbH
Im Stadtwald - Gebäude D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es: **Mennig, Martin;
Oliveira, Peter y
Schmidt, Helmut**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 468 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

La presente invención se refiere a procedimientos para la producción de placas regenerables con superficie estructurada de regiones hidrófilas e hidrófobas, en donde la capa que forma las regiones hidrófilas contiene un catalizador de oxidación, a las placas regenerables con superficie estructurada que se obtienen con ellos, a un procedimiento para la regeneración de estas placas, a un procedimiento de impresión plana y a otros usos para estas placas estructuradas regenerables.

La estructuración de superficies es una técnica interesante y hay distintos procedimientos para lograrlo. Así en la fotolitografía, por ejemplo, se pueden desprender regiones solubles de materiales fotosensibles que se generan por exposición de enmascaramiento, escritura láser o mezcla de doble onda, y, así, se logran estructuras superficiales. En la impresión offset, se modifica la polaridad de las superficies a través de un procedimiento fotolitográfico y, de esta manera, se generan regiones humectables y no humectables (regiones hidrófilas/hidrófobas). Más allá de ello, por modificación química de las superficies, se pueden unir grupos reactivos a superficies que, por ejemplo, se pueden estructurar selectivamente por ablación láser. De esta manera, se pueden generar estructuras superficiales funcionales. Todos estos procedimientos tienen en común, sin embargo, que no pueden revertirse, es decir, no son reversibles.

El ajuste de la hidrofilia o bien la hidrofobia de superficies también es técnicamente significativa, ya que además del uso en procedimientos de impresión, también son conocidas otras aplicaciones en las que es necesario conformar hidrófila o hidrófobamente según demanda una superficie sin que para ello se requieran grandes intervenciones. Las capas de material oxidico muestran a menudo propiedades hidrófilas. Por el contrario, las superficies que son hidrofobadas con capas de silicona, muestran un comportamiento netamente hidrófobo, formando ángulos de contacto de más de 100° respecto del agua. Asimismo son hidrófobas las superficies de metal, vidrio o cerámica cuando se recubren con delgadas películas de aceite.

Como se dijo, los sistemas estructurados superficiales de regiones hidrófilas e hidrófobas se pueden usar, por ejemplo, para procesos de impresión en los que se transfiere un material en imagen sobre un medio receptor. Así se pueden imprimir, por ejemplo, imágenes, registrar informaciones o construir estructuras, por ejemplo, para placas de circuitos impresos. La producción de sistemas de superficie estructurada es complicada y costosa. Por lo general, se requiere un procedimiento de varias etapas que contiene complejas cadenas de reacción química y/o etapas de decapado. Esto implica también largos tiempos de producción y una gran demanda de productos químicos con la problemática asociada de la eliminación. Sobre todo en el caso de micro- y nanoestructuras, estas dificultades aumentan por la necesaria precisión. Además, las estructuras superficiales ya fabricadas no se pueden modificar más, de modo que, con un daño o una modificación deseada de la imagen por imprimir, se debe descartar todo el sustrato.

El documento EP 1 346 847 A2 describe un procedimiento para la regeneración de una placa de impresión para una reutilización posterior, que comprende una capa fotosensible que está conformada sobre la superficie de un soporte y que presenta un fotocatalizador que presenta propiedades hidrófilas sobre luz activante que presenta una energía que es mayor que una distancia entre bandas energéticas del fotocatalizador, y en una o varias regiones hidrófobas de la imagen que se forman usando una composición orgánica sobre la superficie de la capa fotosensible y que presentan la función de absorber tinta, en donde el procedimiento se lleva a cabo después de eliminar la tinta que queda sobre la superficie de la placa de impresión, en donde el procedimiento hidrófiliza toda la superficie de la placa de impresión por medio de las siguientes etapas:

- irradiación de la superficie de una placa de impresión de la que se eliminó la tinta, con luz activante;
- aplicación de agua sobre la superficie de la placa de impresión y
- irradiación de la superficie de la placa de impresión con la luz activante.

Del documento US 2002/0001776 A1, se conoce un procedimiento para fabricar una placa regenerable, en donde la superficie estructurada con regiones hidrófilas e hidrófobas se recubre con una capa hidrófoba adicional de gran superficie, de modo que la placa regenerativa está nuevamente a disposición para una estructuración con un nuevo modelo de imagen.

El objetivo según la invención consistía en proporcionar un procedimiento con el que se pudiera producir de modo simple, económico y rápido una estructura de superficie de regiones hidrófobas e hidrófilas que fuera apropiada para la impresión de materiales y con la que también se pudieran obtener estructuras en el rango micrométrico. En especial, las placas empleadas deben ser regenerables, es decir, el procedimiento debe permitir una conformación variable y reversible de estructuras de superficies definidas para que las placas se puedan reestructurar repetidamente, de modo que sea posible una reutilización de las placas.

El objetivo según la invención se consiguió sorprendentemente hidrofobizando un sistema de revestimiento de acción catalítica de oxidación con un catalizador de oxidación hidrófilo sobre una superficie con sustancias orgánicas o sustancias que contienen grupos hidrófobos orgánicos, de modo que la superficie ya no se pueda humectar con agua, soluciones o suspensiones acuosas, y el sistema obtenido se puede iluminar luego selectivamente, de modo que la capa hidrófoba se calienta localmente en el sitio irradiado y se oxida sin restos por medio del catalizador de oxidación y, así, se elimina. La superficie así irradiada se vuelve nuevamente humectable porque el catalizador de oxidación hidrófilo

que está por debajo posee una superficie humectable.

Conforme a ello, se proporciona según la invención un procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de regiones hidrófilas e hidrófobas, en el que se recubre con una capa hidrófoba la superficie de una placa regenerable, que comprende un sustrato y una capa superior con una superficie específica de la capa de 20 m²/g a 250 m²/g, determinada según el procedimiento BET con nitrógeno, de una masa que contiene un catalizador de oxidación hidrófilo, y se expone fotográficamente, en donde el catalizador y la capa se calientan por la exposición en las regiones iluminadas, de modo que la capa hidrófoba se descompone oxidativamente en las regiones iluminadas exponiendo el catalizador de oxidación hidrófilo que está por debajo.

Por medio del catalizador de oxidación, sorprendentemente es posible calentar una capa hidrófoba estable a temperatura ambiente por exposición fotográfica en las regiones iluminadas a temperaturas suficientemente altas para descomponerlas oxidativamente, mientras que las regiones no iluminadas quedan suficientemente frías como para no ser descompuestas. Sorprendentemente, la selectividad térmica es tan alta que así incluso se pueden obtener estructuras en el intervalo nanométrico.

El procedimiento según la invención se caracteriza en especial por la regenerabilidad, es decir, las placas con superficie estructurada se pueden regenerar sorprendentemente, ya que una placa, que comprende el sustrato y la capa de una masa que contiene catalizador de oxidación hidrófilo que se estructuró con una capa hidrófoba, se puede liberar de forma limpia de regiones hidrófobas que se hallan encima. Esto se puede realizar por medio de una exposición superficial en la que las regiones hidrófobas se pueden destruir termocatalíticamente por oxidación. Termocatalítico implica en este caso que la descomposición oxidativa se produce catalíticamente en el calor. Mediante esta descomposición oxidativa no quedan, contrariamente a una simple descomposición térmica, que lleva a residuos de pirólisis, prácticamente restos o residuos de los componentes hidrófobos sobre la placa. De esta manera, la placa se puede volver a utilizar sin limitaciones para una nueva estructuración por hidrofobización y exposición fotográfica.

Como la placa o el cilindro con la capa que contiene el catalizador de oxidación hidrófilo posee respecto de la capa hidrófoba naturalmente un valor de material de distinta magnitud, la reutilizabilidad o la regenerabilidad de la placa es particularmente importante desde un punto de vista económico.

Mediante la exposición fotográfica se forma sobre la superficie una imagen o modelo correspondiente de las regiones hidrófobas e hidrófilas. Para la posterior impresión, es relevante en especial el modelo bidimensional que se forma sobre la superficie.

En el caso del patrón que se forma, se puede tratar de cualquier patrón deseado. Se puede tratar de patrones regulares o irregulares. Las formas regulares son, por ejemplo, puntos, líneas o superficies tales como triángulos, rectángulos, cuadrados, círculos o elipses. De hecho, también se puede tratar de líneas curvas o de superficies irregulares. Por combinación de distintas formas, se puede formar el patrón general deseado, por ejemplo, para la reproducción de números, letras, imágenes, circuitos, otras informaciones o determinadas estructuras para la construcción. El patrón por imprimir puede responder a la región hidrófila o a la región hidrófoba.

La capa hidrófila y la capa hidrófoba se hallan sobre el sustrato. El sustrato puede presentar cualquier forma apropiada. Está presente, por ejemplo, como sustrato plano o cilíndrico que es apropiado, por ejemplo, como placa de impresión o cilindro de impresión. En la descripción y en las reivindicaciones, la placa contiene también, conforme a ello, un cilindro o un rodillo. Los sustratos planos se pueden tensar, por ejemplo, sobre un cilindro. La placa según la invención también puede adoptar correspondientemente una forma apropiada, por ejemplo, plana o cilíndrica. En el caso del sustrato, se puede tratar de cualquier material apropiado para la finalidad. Los ejemplos de materiales apropiados son metales o aleaciones de metales, vidrio, cerámica, incluyendo cerámica oxidica, cerámica de vidrio, papel o plástico, incluyendo goma. El sustrato puede estar presente también en forma de una lámina.

Por supuesto, también se puede tratar de sustratos que están provistos de una capa superficial para la que también se pueden usar los materiales previamente mencionadas. En el caso de la capa superficial, se puede tratar, por ejemplo, de una metalización, un esmaltado, por ejemplo, una chapa esmaltada, una capa cerámica o un laqueado. En caso de superficies de cerámicas, se puede tratar, por ejemplo, de recubrimientos delgados de componentes cerámicos sobre metales. Los sustratos pueden estar pretratados. De modo ilustrativo, pueden ser limpiados, por ejemplo, con detergentes alcalinos usuales en el mercado o se pueden preparar para un revestimiento, por ejemplo, por tratamiento de corona.

Son ejemplos de metales o aleaciones metálicas acero, incluyendo acero inoxidable, cromo, cobre, titanio, estaño, zinc, latón y aluminio. Son ejemplos de vidrio, vidrio de sosa y cal, vidrio de borosilicato, cristal de plomo y vidrio de sílice. Se puede tratar, por ejemplo, de vidrio plano, vidrio hueco como vidrio de recipientes, o de vidrio de equipo de laboratorio. En el caso de la cerámica, se trata, por ejemplo, de una cerámica a base de óxido SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ o MgO o los correspondientes óxidos mixtos. Una superficie laqueada se puede formar a partir de pinturas de base usuales o lacas a base de aglutinantes orgánicas. Eventualmente, el sustrato puede representar en sí la capa hidrófila, de modo que la capa hidrófoba se aplica directamente sobre un sustrato con propiedades superficiales hidrófilas. Pero con preferencia, la capa hidrófila se encuentra sobre un sustrato separado.

Sobre el sustrato, se halla una capa con el catalizador de oxidación hidrófilo y sobre ella, una capa hidrófoba.

5 El concepto de la hidrofilia / hidrofobia es bien conocido como concepto básico de la química por el especialista. Las sustancias hidrófobas repelen el agua, mientras que las sustancias hidrófilas atraen el agua. El carácter hidrófilo se puede formar, por ejemplo, mediante funciones hidroxilo, oxo, carboxilato, sulfato, sulfonato o cadenas de poliéter en la sustancia. Un carácter hidrófobo se genera, por ejemplo, típicamente mediante restos hidrocarbonados como restos alquilo o restos aromáticos en la sustancia.

10 El carácter hidrófobo o hidrófilo de las capas se determina en especial por las sustancias utilizadas para las capas y eventualmente su modificación. Para el experto es obvio qué materiales y métodos de elaboración debe seleccionar. El carácter hidrófobo / hidrófilo de una capa se puede determinar, por ejemplo, por el ángulo de contacto respecto del agua u otro disolvente apropiado.

15 La diferencia entre el carácter hidrófilo de una capa y el carácter hidrófobo de la otra capa no necesita ser tan grande como para que se garantice una suficiente selectividad del material por imprimir para una de las dos capas. El experto conoce los ajustes necesarios. Con preferencia, la región hidrófila presenta un ángulo de contacto medido sobre superficie plana respecto del agua $\leq 30^\circ$, mientras que la región hidrófoba presenta un ángulo de contacto medido sobre superficie plana respecto del agua $\geq 85^\circ$.

20 La capa inferior está compuesta de una masa que contiene el catalizador de oxidación hidrófilo, con lo cual se conserva en al menos los lugares en los que se halla el catalizador de oxidación una capa hidrófila. El catalizador de oxidación comprende una especie catalíticamente activa y eventualmente un material de soporte. La masa puede contener, además del catalizador de oxidación, un aglutinante, para garantizar o mejorar la adhesión del catalizador de oxidación sobre el sustrato.

25 La capa inferior contiene uno o varios catalizadores de oxidación hidrófilos, tratándose preferentemente de catalizadores de óxido. Los catalizadores de oxidación se conocen desde hace tiempo y el experto puede seleccionar sin más catalizadores de oxidación convencionales. Se halla un artículo de reseña, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4.^a edición, volumen 13, páginas 517–570; los ejemplos de catalizadores de oxidación se enumeran en la tabla 15F en la página 548 y los catalizadores de óxido tratados a continuación se tratan en general en la página 530 y 531. En el caso del catalizador de oxidación, se trata en especial de un catalizador de oxidación inorgánico.

30 Los catalizadores de oxidación están en condiciones de catalizar reacciones de oxidación con activación de calor. Según las condiciones y los materiales seleccionados, en la catálisis la oxidación de sustancias orgánicas puede avanzar tanto que las sustancias orgánicas se descomponen formando fracciones volátiles o evaporables (por ejemplo, ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, CO_2).

35 El intervalo de temperaturas apropiado depende naturalmente de los materiales presentes (por ejemplo, la capa hidrófoba), catalizadores y formas de estado, por lo general, los componentes se seleccionan de modo tal que la reacción de descomposición catalítica no tiene lugar a temperatura ambiente sino solo con calentamiento, por ejemplo, a una temperatura de 40°C o 60°C o más para la reacción de descomposición. Con preferencia, la temperatura para la activación térmica de la reacción de descomposición está en el intervalo de 100°C a 900°C , con preferencia, 100° a 700°C , y con preferencia especial, 200°C a 500°C . El catalizador de oxidación se puede seleccionar en función de las capas hidrófilas e hidrófobas de forma adecuada respecto del intervalo de temperatura deseado. La selectividad de la reacción de descomposición oxidativa se logra por la diferencia de temperaturas entre las regiones iluminadas y no iluminadas.

40 Los catalizadores de oxidación de acción termocatalítica comprenden especies catalíticamente activas. En el caso de las especies catalíticamente activas, se trata preferentemente de óxidos, en especial óxidos de metal y sobre todo óxidos de metales de transición. Por metales de transición se entiende como es usual los elementos de los grupos Ib a VIIIb del sistema periódico y los elementos de lantánidos y actínidos. El catalizador de oxidación comprende preferentemente un óxido de al menos un metal de transición seleccionado de La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ta, Ag y Zn.

45 Con preferencia, se usan como catalizadores de oxidación sistemas de múltiples componentes que están compuestos de un óxido de dos o más metales de transición. Las estructuras obtenidas pueden ser complejas y comprenden mezclas de óxidos de metal de distintos óxidos de metal u óxidos de metales mixtos (un óxido con al menos dos distintos metales) o mezclas de ellos y metales en distintas etapas de oxidación. Las estructuras no se aclaran a veces por completo en todos sus detalles.

50 Además de los metales de transición mencionados previamente, el catalizador de oxidación puede contener elementos adicionales tales como Bi, Sn, P, Sb, metales alcalinos o metales alcalinotérreos, como promotores para aumentar las actividades. Estos promotores o cocatalizadores se pueden emplear, por ejemplo, en cantidades del 1 al 5% en peso, referido al óxido de metal de transición empleado. Los cocatalizadores apropiados son, por ejemplo, óxido de K, Mg, Ca, Ba y Sr, así como óxidos de Al, Si y Sn. Como sales son apropiados, por ejemplo, los correspondientes halogenuros, hidróxidos, nitratos, carbonatos, fosfatos o carbonatos. Según las condiciones empleadas, los aniones de las sales empleadas pueden quedar en el catalizador, se pueden lavar o se pueden transformar. De esta manera, se pueden evaporar, por ejemplo, los nitratos con una calcinación como óxidos de nitrógeno eventualmente dejando tras de

sí los óxidos.

En una forma de realización preferida, los catalizadores de oxidación contienen catalizadores de óxido de al menos dos metales de transición y eventualmente promotores. Otro catalizador de óxido preferido contiene, por ejemplo, Mn y Ce, eventualmente con otros metales de transición, tales como óxidos de Mn/Co/Ce, Mn/Cu/Ce, Mn/Ni/Ce, Mn/Fe/Ce o Mn/Co/Ni/Ce. Otro catalizador de óxido preferido comprende un óxido de CuN/La. Se prefieren en especial catalizadores de óxido, que contienen manganeso y cobre, por ejemplo, Mn/Cu/Ce, prefiriendo aún más los óxidos de Mn/Cu/K con potasio como promotor. Por supuesto, los demás catalizadores de óxido también pueden contener promotores.

En los óxidos de metales de transición, se pueden preferir, por ejemplo, las siguientes cantidades de los correspondientes óxidos de metal en la mezcla de óxidos de metales: Ce: 1–70% en peso, V: 5–70% en peso, Mn: 20–95% en peso, Fe: 20–95% en peso, Co: 1–50% en peso, Ni: 1–50% en peso y/o Cu: 1–95% en peso. Los ejemplos de los distintos óxidos de metales de transición son CuO, Cu₂O, V₂O₅, MnO₂ (pirolusita), γ -MnO₂, Co₃O₄, Co₂O₃, CoO y CeO₂.

Los catalizadores de oxidación comprenden en una forma de realización preferida también un material de soporte. Los materiales de soporte son, por lo general, catalíticamente inertes y sirven, por ejemplo, para formar una gran superficie. Estos materiales de soporte son conocidos por el experto en el campo de los catalizadores y se pueden usar los materiales de soporte convencionales. Son ejemplos de materiales de soporte óxidos de aluminio, óxidos de silicio, en especial geles de sílice, carbón activado, carburo de silicio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, distintos silicatos y zeolitas. Se emplean con preferencia especial materiales de soporte oxidicos. La porosidad y la superficie específica de los soportes se pueden ajustar según necesidad de acuerdo con procedimientos conocidos por el experto.

La preparación de los catalizadores de oxidación se puede realizar por medio de los procedimientos convencionales usuales para el experto tales como, por ejemplo, tal como se explica en general en el artículo antes mencionado de Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Los catalizadores de oxidación se pueden formar, por ejemplo, como catalizadores de precipitación o como catalizadores de impregnación o inmersión y luego se pueden someter a otras etapas de tratamiento como secado o calcinación. En la presente invención, se usan con preferencia catalizadores, que se obtienen por impregnación de especies catalíticamente activas o sus precursores en materiales de soporte y eventualmente otras etapas de tratamiento.

Los catalizadores de oxidación son hidrófilos y se pueden obtener por lo general, por ejemplo, en forma de partículas en una capa. El diámetro de las partículas del catalizador de oxidación se puede seleccionar según necesidad. En una forma de realización preferida, se trata en el caso del catalizador de oxidación de una sustancia de absorción IR para reforzar el efecto de calentamiento por exposición en el la gama de ondas IR.

Se prefieren 1% en peso a 100% en peso, se prefieren más 5% en peso a 70% en peso y en especial 10% en peso a 25% en peso de la capa lista de catalizadores de oxidación hidrófilos.

La capa inferior puede estar compuesta sólo por el catalizador de oxidación, de modo que la composición de revestimiento para aplicar esta capa sobre el sustrato sólo está compuesta por el catalizador de oxidación y eventualmente disolventes. La composición del revestimiento para la producción de la capa inferior contiene, además del catalizador de oxidación hidrófilo, preferentemente también un aglutinante para mejorar la adhesión de la capa al sustrato y/o la resistencia de la capa. Como aglutinantes se pueden emplear polímeros orgánicos, pero usualmente se trata de policondensados inorgánicos y en especial de policondensados inorgánicos orgánicamente modificados o sus precursores y/o partículas a nanoescala. La composición de los policondensados ventajosos y partículas a nanoescala se describe a continuación. El aglutinante está presente preferentemente en forma de un sol.

En el caso de un policondensado inorgánico o inorgánico orgánicamente modificado se trata en especial de un condensado de semimetaloideos o metales M, que también se denominan elementos formadores de vidrio o cerámica, en especial de los grupos IIIa a Va y/o los grupos IIb a Vb del sistema periódico de elementos y Mg. Con preferencia, se trata de los elementos Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, Mg, V o Zn, en especial aquellos de Si, Al, Ti, Zr y Mg o mezclas de dos o más de estos elementos. De hecho, también se pueden incorporar otros semimetales o metales M, en especial aquellos de los grupos Ia y IIa del sistema periódico (por ejemplo, Na, K y Ca) y los grupos VIb a VIIIb del sistema periódico (por ejemplo, Mn, Cr, Fe y Ni). También se pueden usar lantánidos. En el caso de los policondensados inorgánicos orgánicamente modificados, están contenidos en el condensado grupo laterales orgánicos.

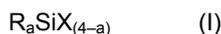
El aglutinante se obtiene preferentemente a partir de compuestos hidrolizables según el procedimiento de sol-gel. En el caso del procedimiento de sol-gel, se hidrolizan compuestos habitualmente hidrolizables con agua, eventualmente bajo catálisis ácida o básica y eventualmente al menos se condensan parcialmente. Las reacciones de hidrólisis y/o condensación llevan a la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo, oxo y/o puentes oxo, que sirven como precursores. También se pueden usar cantidades de agua estequiométricas, pero también mayores o menores cantidades. El sol que se forma se puede ajustar por medio de parámetros apropiados, por ejemplo, grado de condensación, disolventes o valor del pH, a la viscosidad deseada para la composición de revestimiento. Se describen más detalles del procedimiento de sol-gel, por ejemplo, por C. J. Brinker, G. W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990).

Como aglutinantes se usan preferentemente policondensados inorgánicos orgánicamente modificados que se pueden obtener según el procedimiento de sol-gel o sus precursores. Los policondensados inorgánicos orgánicamente modificados o sus precursores comprenden preferentemente poliorganosiloxanos o sus precursores. Los restos orgánicos pueden contener eventualmente grupos funcionales a través de los cuales es posible una humectación. Las composiciones de revestimiento a base de policondensados inorgánicos orgánicamente modificados se describen, por ejemplo, en los documentos DE 19613645, WO 92/21729 y WO 98/51747, a los que se hace referencia en su totalidad.

Los policondensados inorgánicos orgánicamente modificados se forman a partir de compuestos hidrolizables que, además de grupos hidrolizables, también presentan al menos un grupo no hidrolizable. Se pueden usar exclusivamente compuestos hidrolizables con al menos un grupo no hidrolizable para la preparación de los condensados, pero habitualmente se emplean en mezcla con compuestos hidrolizables sin grupos hidrolizables.

Como compuestos de partida hidrolizables para la preparación de los policondensados inorgánicos orgánicamente modificados se pueden emplear, por ello, compuestos con grupos hidrolizables, en donde al menos una parte, por ejemplo, al menos el 10% en moles de estos compuestos también comprenden grupos no hidrolizables. Con preferencia, al menos 50% en moles y con mayor preferencia, al menos el 60% en moles de los compuestos de partida hidrolizables empleados comprenden al menos un grupo no hidrolizable. La relación de cantidad de sustancia de compuestos hidrolizables sin grupos no hidrolizables a compuestos hidrolizables con al menos un grupo no hidrolizable es, por ejemplo, de 5-50:50-95 y con preferencia, de 1:1 a 1:6 y con mayor preferencia, de 1:3 a 1:5, por ejemplo, 1:4. También se pueden emplear oligómeros ya parcialmente convertidos, pero las relaciones de cantidad se refieren siempre a los compuestos de partida monoméricos.

Como compuestos de partida hidrolizables que presentan al menos un grupo no hidrolizable se emplean preferentemente organosilanos hidrolizables o sus oligómeros. Un aglutinante preferido se basa, según esto, en un policondensado asequible según el procedimiento de sol-gel o sus precursores en base a uno o varios silanos de la fórmula general



en la que los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo y a tiene el valor de 1, 2 ó 3, o un oligómero derivado. El valor a es con preferencia 1 ó 2.

En la fórmula general (I), los grupos hidrolizables X, que pueden ser iguales o diferentes, son, por ejemplo, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (con preferencia, alcoxi C₁₋₆, como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (con preferencia, aril C₆₋₁₀-oxi, como, por ejemplo, fenoxi), aciloxi (con preferencia, acil C₁₋₆-oxi, como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (con preferencia, alquil C₂₋₇-carbonilo), como, por ejemplo, acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino con preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 6 átomos de carbono. Los restos hidrolizables preferidos son halógeno, grupos alcoxi y grupos aciloxi. Los restos hidrolizables de especial preferencia son grupos alcoxi C₁₋₄, en especial metoxi y etoxi.

En el caso de los restos R no hidrolizables que pueden ser iguales o diferentes, se puede tratar de restos R no hidrolizables con un grupo funcional, a través del cual es posible eventualmente una reticulación o preferentemente de restos R no hidrolizables sin tal grupo funcional.

El resto R no hidrolizable funcional es, por ejemplo, alquilo (con preferencia, alquilo C₁₋₈, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo, pentilo, hexilo, octilo) o ciclohexilo), alquenilo (con preferencia, alquenilo C₂₋₆), como, por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo), alquinilo (con preferencia, alquinilo C₂₋₆), como, por ejemplo, acetilenilo y propargilo), arilo (con preferencia, arilo C₆₋₁₀, como, por ejemplo, fenilo y naftilo) así como alquilarilos y arilalquilos derivados de ellos. Los restos R y X pueden presentar eventualmente uno o varios sustituyentes habituales como, por ejemplo, halógeno o alcoxi.

Los ejemplos preferidos son alquiltrialcoxisilanos como metiltri(m)etoxisilano, dialquildialcoxisilanos, ariltrialcoxisilanos como feniltri(m)etoxisilano y diarildialcoxisilanos como difenildi(m)etoxisilano, en donde en especial alquilo es alquilo C₁₋₈ y alcoxi es metoxi o etoxi. Los compuestos preferidos son metiltri(et)oxisilano (MTEOS), etiltri(et)oxisilano, feniltri(et)oxisilano (PTEOS) o dimetildietoxisilano.

El resto R no hidrolizable con un grupo funcional a través del cual es posible una reticulación puede comprender, por ejemplo, como grupo funcional un grupo epoxi (por ejemplo, glicidilo o glicidiloxi), hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, eventualmente grupos anilino, amida, carboxi, acriloxi, metacriloxi, metacriloxi, mercapto, ciano, alcoxi, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico sustituidos, prefiriéndose los grupos epoxi y amino. Estos grupos funcionales están unidos al átomo de silicio a través de grupos alquilenos, alquenileno o arileno en puente que pueden estar interrumpidos por grupos oxígeno o -NH. Los grupos en puente contienen, con preferencia, 1 a 18, con preferencia, 1 a 8 y en especial 1 a 6 átomos de carbono.

Los grupos en puente divalentes mencionados y eventualmente los sustituyentes presentes como en los grupos alquilamino, se derivan, por ejemplo, de los restos monovalentes antes mencionados de alquilo, alquenilo o arilo. Naturalmente, el resto R también puede presentar más de un grupo funcional.

Ejemplo para silanos con grupos funcionales son γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), γ -glicidiloxipropiltriethoxisilano (GPTES), 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropildimetilclorosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS), 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-(aminoetilamin)propiltriethoxisilano, N-[N'-(2'-aminoetil)-2-aminoetil]-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltriethoxisilano, bis-(hidroxietil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-hidroxietil-N-metilaminopropiltriethoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltriethoxisilano y 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano. Otros ejemplos de silanos hidrolizables que se pueden emplear según la invención pueden extraerse también, por ejemplo, del documento EP-A-195493.

Como compuestos adicionales sin grupos hidrolizables son apropiados en especial silanos hidrolizables de la fórmula



en la que X se define como en la fórmula (I). Los ejemplos de silanos hidrolizables que se pueden usar para la producción del aglutinante, son $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O}-\text{n}-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$. De estos silanos, se prefieren tetraalcoxisilanos y en especial tetrametoxisilano y tetraetoxisilano (TEOS).

El policondensado inorgánico orgánicamente modificado se forma, con preferencia, a partir de un tetraalcoxisilano y al menos un silano que está seleccionado de alquiltrialcoxisilanos, dialquildialcoxisilanos, ariltrialcoxisilanos y diarildialcoxisilanos, prefiriendo en especial mezclas de metiltriethoxisilano (MTEOS) y TEOS. El policondensado inorgánico orgánicamente modificado se puede formar, por ejemplo, también a partir de MTEOS puro.

Otros compuestos hidrolizables sin grupos no hidrolizables que se pueden usar junto o en lugar de los compuestos de silicio de la fórmula (II), presentan en especial la fórmula general MX_b , en la que M es el elemento M formador de vidrio o cerámica antes definido salvo Si, X es un grupo hidrolizable o hidroxilo, pudiendo estar dos grupos X reemplazados por un grupo oxo, y b equivale a la valencia del elemento y la mayoría de las veces es 3 ó 4. Son ejemplos de los grupos hidrolizables X, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br o I, en especial Cl o Br), alcoxi (por ejemplo, alcoxi C_{1-6} , como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y n-, i-, sec.- o terc.-butoxi), ariloxi (con preferencia, aril C_{6-10} -oxi, como, por ejemplo, fenoxi), alcariloxi, por ejemplo, benzoiloxi, aciloxi (por ejemplo, acil C_{1-6} -oxi, con preferencia, alcoxi C_{1-4} -oxi, como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi), amino y alquilcarbonilo (por ejemplo, alquil C_{2-7} -carbonilo como acetilo). Dos o tres grupos X también pueden estar unidos entre sí, por ejemplo, en el caso de complejos de Si-poliol con glicol, glicerina o pirocatequina. Los grupos mencionados pueden contener eventualmente sustituyentes tales como halógeno o alcoxi. Los restos X hidrolizables preferidos son halógeno, grupos alcoxi y grupos aciloxi.

En el caso de los compuestos de titanio que se pueden emplear, se trata en especial de compuestos hidrolizables de la fórmula TiX_4 . Los titanatos concretos y que se usan con preferencia para preparar una composición de revestimiento según el procedimiento de sol-gel son TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(2\text{-etilhexoxi})_4$, $\text{Ti}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ o $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$. Otros ejemplos de compuestos hidrolizables que se pueden emplear de elementos M son $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O-sec.-C}_4\text{H}_9)_3$, AlCl_3 , $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, ZrOCl_2 , $\text{Zr}(2\text{-etilhexoxi})_4$, así como compuestos de Zr que presentan restos complejantes como, por ejemplo, restos de β -dicetona y (met)acrilato, metilato de sodio, acetato de potasio, ácido bórico, BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, VOCl_3 y $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$.

Los policondensados puramente inorgánicos o precursores como aglutinantes se pueden formar de manera análoga a partir de uno o varios compuestos hidrolizables de la fórmula (II) o de la fórmula MX_b , tal como se definió previamente.

Como aglutinantes también se pueden usar partículas a nanoescala solos o adicionalmente a los policondensados mencionados (también denominados condensados). Las partículas a nanoescala pueden presentar la misma composición que los policondensados previamente descritos. En el caso del procedimiento de sol-gel, se puede obtener el producto, por ejemplo, a veces según las condiciones seleccionadas como policondensado o en forma de partículas a nanoescala. Otros ejemplos de partículas a nanoescala se describen más abajo.

Las partículas de sustancia sólida a nanoescala, a continuación también denominadas nanopartículas, pueden ser nanopartículas orgánicas, por ejemplo, de un plástico o preferentemente nanopartículas inorgánicas. Con preferencia, se trata de nanopartículas de metal, incluyendo aleaciones metálicas, en especial calcogenuros de metal, con preferencia especial los óxidos y sulfuros, en donde los metales también incluyen aquí B, Si y Ge. Se puede emplear una especie de nanopartículas o una mezcla de nanopartículas. El aglutinante puede ser ventajosamente una combinación de partículas a nanoescala y policondensados inorgánicos orgánicamente modificados.

Otras nanopartículas pueden ser cualquier compuesto metálico. Son ejemplos óxidos (eventualmente hidratados) tales como ZnO , CdO , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 (en especial bohemita, $\text{AlO}(\text{OH})$, también como hidróxido de aluminio), B_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cu_2O , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 o WO_3 ; otros calcogenuros, como, por ejemplo, sulfuros (por ejemplo, CdS , ZnS , PbS y Ag_2S), selenuros (por ejemplo, GaSe , CdSe y ZnSe) y teluridos (por ejemplo, ZnTe o CdTe); halogenuros tales como AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CdI_2 y PbI_2 ; carburos tales como CdC_2 o SiC ; arsenuros tales como AlAs , GaAs y GeAs ; antimonuros tales como InSb ; nitruros tales como BN , AlN , Si_3N_4 y Ti_3N_4 ; fosfuros tales como GaP , InP , Zn_3P_2 y Cd_3P_2 ; fosfatos, silicatos, circonatos, aluminatos,

estannatos y los correspondientes óxidos mixtos (pigmentos brillantes con compuestos que contienen Y o Eu, espinelas, ferritas u óxidos mixtos con estructura de perovskita como BaTiO₃ y PbTiO₃).

En el caso de las partículas de sustancia inorgánicas a nanoescala se trata preferentemente de un óxido o hidrato de óxido de Si, Ge, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo o W, con preferencia especial de Si, Al, B, Ti y Zr. Con preferencia especial, se emplean óxidos o hidratos de óxidos. Las partículas de sustancia inorgánicas a nanoescalas preferidas son SiO₂, Al₂O₃, ITO, ATO, AlOOH, Ta₂O₅, ZrO₂ y TiO₂, prefiriendo en especial SiO₂.

La preparación de estas partículas a nanoescala se puede realizar de manera usual, por ejemplo, por pirólisis de llama, procedimientos plasmáticos, técnicas coloides, procesos de sol-gel, procesos de germinación y crecimiento controlados, procedimientos MOCVD y procedimientos de emulsión. Estos procedimientos se describen extensamente en la bibliografía. El procedimiento de sol-gel se explicó con anterioridad.

Las partículas se pueden usar en forma de un polvo o directamente como dispersión en un dispersante. Son ejemplos de dispersiones asequibles en el mercado los soles acuosos de sílice de Bayer AG (Levasile[®]), así como organosoles coloidales de Nissan Chemicals (IPA-ST, MA-ST, MEK-ST, MIBK-ST). Como polvos se pueden obtener, por ejemplo, ácidos silícicos pirógenos de Degussa (productos Aerosil).

Las partículas a nanoescala poseen un diámetro medio de partícula (volumen medio, medición: de ser posible, por rayos X, caso contrario, dispersión dinámica de luz láser (con un analizador de partículas ultrafinas (UPA)) por debajo de 1 μm, por lo general, por debajo de 500 nm. Las partículas de sustancia sólida a nanoescala poseen preferentemente un diámetro medio de partícula no superior a 300 nm, con preferencia no superior a 200 nm y en especial no superior a 50 nm y superior a 1 nm y con preferencia, superior a 2 nm, por ejemplo, 1 a 20 nm. Este material se puede usar en forma de un polvo, pero se emplea con preferencia en forma de un sol o una suspensión.

Las nanopartículas también pueden estar modificadas en la superficie. En el caso de la modificación de la superficie de partículas a nanoescala, se trata de un procedimiento conocido tal como fue descrito por la solicitante, por ejemplo, en los documentos WO 93/21127 (DE 4212633) o WO 96/31572. La preparación de las partículas de superficie modificada se puede realizar en principio por dos vías, a saber, por un lado, por modificación de la superficie de partículas a nanoescala ya preparadas y, por otro, por preparación de estas partículas usando agentes de modificación de superficies.

Como agentes de modificación de superficies son apropiados compuestos que, por un lado, disponen de uno o varios grupos que pueden reaccionar o interactuar con grupos reactivos existentes sobre la superficie de las nanopartículas (como, por ejemplo, grupos OH). Los agentes de modificación de superficies pueden formar, por ejemplo, enlaces covalentes, coordinativos (formación de complejos) e iónicos (de tipo salino) con la superficie de las nanopartículas, mientras que entre las interacciones puras se han de mencionar, a modo de ejemplo, interacciones dipolo-dipolo, enlaces de puentes hidrógeno e interacciones de Van der Waals. Se prefiere la formación de enlaces covalentes.

Para la modificación de la superficie de las nanopartículas se tienen en cuenta ácidos inorgánicos y orgánicos, bases, formadores de quelatos, formadores de complejos tales como β-dicetonas, proteínas que pueden presentar estructuras formadoras de complejos, aminoácidos o incluso silanos. Son ejemplos concretos de agentes de modificación de superficies ácidos mono- y policarboxílicos saturados o insaturados, los correspondientes anhídridos de ácidos, cloruros de ácidos, ésteres y amidas de ácidos, aminoácidos, proteínas, iminas, nitritos, isonitritos, compuestos epoxi, mono- y poliaminas, compuestos β-dicarbonílicos, como β-dicetonas, oximas, alcoholes, halogenuros de alquilo, compuestos metálicos que disponen de un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos superficiales de las partículas, por ejemplo, silanos con grupos hidrolizables con al menos un grupo no hidrolizable, que se describieron con anterioridad. Otros compuestos especiales para agentes de modificación de superficies se mencionan, por ejemplo, en los documentos WO 93/21127 y WO 96/31572 antes citados.

Las nanopartículas también pueden estar dotadas con al menos otro metal o metaloide. El empleo de nanopartículas en el aglutinante es una forma de realización preferida, en donde los policondensados previamente descritos se preparan preferentemente en presencia de nanopartículas, con lo cual se logra una mayor ligación entre el aglutinante y el policondensado. Por medio de las nanopartículas, las capas se vuelven más duras y más resistentes a las rayaduras. Las nanopartículas también se pueden añadir por separado a la composición de revestimiento. El uso de las nanopartículas como único aglutinante es posible, tal como se dijo.

Como disolventes empleables para la composición de revestimiento se tienen en cuenta tanto agua como también disolventes orgánicos o mezclas. En este caso, se trata de disolventes usuales empleados en el campo de los revestimientos. Son ejemplos de disolventes orgánicos apropiados alcoholes, con preferencia, alcoholes alifáticos inferiores (alcoholes C₁-C₈), tales como metanol, etanol, 1-propanol, i-propanol y 1-butanol, cetonas, con preferencia, dialquilocetonas inferiores tales como acetona y metilisobutilcetona, éteres, con preferencia, éteres de diaquilo inferiores tales como éter dietílico o monoéter de diol, amidas tales como dimetilformamida, tetrahydrofurano, dioxano, sulfóxidos, sulfonas o butilglicol y sus mezclas. Con preferencia se usan alcoholes. También se pueden usar disolventes de alto punto de ebullición. En el caso del procedimiento de sol-gel, el disolvente también puede ser eventualmente un alcohol

formado en la hidrólisis a partir de compuestos de alcoholato.

Los componentes de la composición de revestimiento para la capa que contiene el catalizador de oxidación se pueden añadir en cualquier orden. Por ejemplo, al sol de aglutinante preparado según el procedimiento de sol-gel se puede añadir el catalizador de oxidación en forma de un polvo, sol o como suspensión. Además de los componentes mencionados, se pueden añadir eventualmente según necesidad otros aditivos conocidos para el experto en el campo de los revestimientos. La composición es preferentemente una dispersión que comprende partículas de catalizadores de oxidación y un sol de aglutinante.

Para el revestimiento del sustrato con la composición de revestimiento se pueden usar los procedimientos de revestimiento usuales, por ejemplo, inmersión, con rodillos, con rasqueta, chorreado, arrastre, inyección, centrifugado o extensión. Un procedimiento de aplicación conveniente es la aplicación con un rodillo de offset. La composición de revestimiento aplicada se seca eventualmente y se endurece o compacta.

En especial en el caso de los aglutinantes reticulables, se tiene en cuenta un endurecimiento térmico o fotoquímico de la capa. En el caso del endurecimiento fotoquímico, es conveniente la radiación con luz UV. Sin grupo desplazable, se compacta o calcina la capa hidrófila por medio de termotratamiento. La temperatura y la duración para el endurecimiento o compactación o calcinación dependen naturalmente de los materiales utilizados. En general, son convenientes temperaturas de entre 90 y 600 °C para una compactación.

Los aglutinantes, en caso de emplearlos, sirven para mejorar la adhesión, seleccionándose las relaciones cuantitativas y las condiciones de manera habitual y conocida de modo tal que los catalizadores de oxidación hidrófilos se hallen en la superficie de la capa lista, es decir, al menos una parte de los catalizadores de oxidación no esté rodeada completamente por aglutinante. En la medida en que se emplee un policondensado inorgánico orgánicamente modificado y/o partículas a nanoescala correspondientes como aglutinantes, existe la posibilidad de que los componentes orgánicos del aglutinante se descompongan parcial o totalmente en el procedimiento según la invención en el curso del procedimiento de revestimiento (por ejemplo, durante la calcinación) y/o en el posterior uso, de modo que el componente residual de aglutinante sólo podría presentar componentes inorgánicos.

La capa obtenida puede presentar una determinada porosidad, ya que, por lo general, está ligada una mejora de la actividad catalítica con ello. Sin embargo, en función de la longitud de onda de la exposición, hay que tener en cuenta los efectos de la dispersión. Por ello, el revestimiento es más convenientemente una capa porosa. Se puede dar una porosidad adecuada de la capa, por ejemplo, con una superficie específica de la capa determinada según el procedimiento BET con nitrógeno, de 20 m²/g a 250 m²/g, con preferencia, de 30 m²/g a 150 m²/g y en especial de 40 m²/g a 80 m²/g.

La capa que contiene el catalizador de oxidación hidrófilo presenta convenientemente un espesor de capa seca de 1 a 100 µm, con preferencia, de 2 a 20 µm y en especial de 3 a 10 µm. Contrariamente a ello, la capa hidrófoba aplicada sobre ella es con preferencia netamente delgada. En este sentido, también se la puede denominar película. La capa hidrófoba presenta, con preferencia, un espesor de capa de no más de 100 nm, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 100 nm. Con mayor preferencia, se trata en el caso de la capa hidrófoba de capas muy delgadas o incluso de una película molecular, es decir, de uno o varios "estratos" de sustancias formadoras de la capa hidrófoba sobre la superficie de la capa hidrófila, por ejemplo, capas mono-, di- o trimoleculares. La hidrofobización no es crítica, por ello, en cuanto al volumen.

La capa hidrófoba se prepara en especial por hidrofobización de la capa que contiene los catalizadores de oxidación hidrófilos. Para ello, se aplica con preferencia un agente hidrofobizante de manera usual. Para el agente hidrofobizante, se puede recurrir a todas las sustancias hidrofobizantes usuales conocidas en la técnica. Estas pueden ser, por ejemplo, hidrocarburos, compuestos orgánicos con cadenas de alquilo largas o sus sales, polímeros orgánicos o sus mezclas. El agente hidrofobizante no debe contener dentro de lo posible ningún resto inorgánico. Por ello, se trata preferentemente de sustancias orgánicas puras. La sustancia hidrofobizante se puede usar en forma pura o preferentemente en un disolvente para la aplicación. Se pueden usar una o varias sustancias hidrofobizantes. La capa hidrófoba está libre así en especial de compuestos o restos inorgánicos para garantizar una completa capacidad de oxidación y eliminación.

Son ejemplos de sustancias hidrofobizantes para la capa hidrófoba en el agente hidrofobizante parafinas, ceras, grasas y aceites, hidrocarburos de cadena larga, ácidos grasos, ácidos oleicos y jabones. Los ejemplos de las ceras son ceras naturales como cera de candelilla y cera de carnaúba, ceras sintéticamente modificadas como ceras de éster montana, o ceras sintéticas tales como ceras de polialquileno. Son ejemplos de un ácido graso ácido oleico, ácido palmítico y en especial ácido esteárico.

Como disolventes se pueden usar agua y/o disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos clorados, éteres, ésteres, alcoholes superiores a partir de butanol o los disolventes antes mencionados. La sustancia hidrofobizante forma en el disolvente con preferencia una solución o una emulsión / dispersión, por ejemplo, emulsiones acuosas. El agente hidrofobizante puede contener, además de la sustancia hidrofobizante y el disolvente, también eventualmente catalizadores metálicos, emulsionantes y/o polímeros de todo tipo como flexibilizantes.

El agente hidrofobizante se aplica de manera usual sobre la capa hidrófila. Cada procedimiento de aplicación

apropiado puede ser utilizado, por ejemplo, raspado o los procedimientos de revestimiento antes mencionados. Luego sigue, por lo general, sólo un secado para evaporar el disolvente. El espesor de la capa se puede controlar, por ejemplo, por dilución en el disolvente. Eventualmente, también puede realizarse un tratamiento térmico para una fijación más fuerte con la capa hidrófila. Pero en general es conveniente que las sustancias hidrofobizantes no tengan ningún enlace covalente con los grupos de superficie, sin duda, tales enlaces producen un menoscabo esencial.

El sustrato así obtenido se expone fotográficamente. La estructuración se puede realizar, por ejemplo, por una técnica de enmascaramiento, a través de técnicas holográficas, por ejemplo, mezcla de dos ondas, óptica de campo cercano (por ejemplo, nanolitografía) y por procedimiento de lectura láser. Para la exposición se pueden usar, por ejemplo, luz IR, luz UV o luz en la región visible, prefiriéndose el empleo de luz láser. Al utilizar luz láser, se pueden usar sistemas asequibles comercialmente (por ejemplo, equipos de grabado con láser). La velocidad de escritura o la duración de la exposición se adapta al espesor de la capa y puede estar en el intervalo de menos de 1 s a tiempos de exposición más prolongados.

Un láser apropiado es el láser de CO₂, que trabaja en la región infrarroja. En el último tiempo, se pudo lograr un ancho de escritura de hasta 10 μ con láseres de CO₂. De esta manera, se puede escribir cualquier patrón sobre tal superficie. Por exposición con un láser de CO₂ se pueden calentar los lugares expuestos de una manera relativamente sencilla hasta la temperatura deseada. De esta manera, por ejemplo, se pueden lograr con un láser de CO₂ calentamiento locales a aproximadamente 300 °C, que llevan en los lugares expuestos con el oxígeno del aire a una oxidación y descomposición de la capa hidrófoba.

El uso de un láser UV es, por el contrario, a menudo relativamente inapropiado cuando se requiere un calentamiento relativamente alto, por ejemplo, por sobre los 300 °C, ya que el acoplamiento de energía es muy bajo y con frecuencia casi no puede lograrse un calentamiento de la superficie expuesta suficiente para la descomposición. Sin embargo, si al agente hidrofobizante se le agrega una sustancia que se absorbe en UV, entonces se aumenta la absorción del rayo láser UV de manera considerable y la radiación UV se transforma por procesos de relajación en calor. Los agentes de absorción UV son apropiados también en la irradiación con luz en el campo visible (VIS), pero se prefiere la luz UV. Con estos aditivos se pueden realizar aumentos de temperaturas eficaces y así catálisis oxidativas asimismo térmicamente activadas, de modo que por medio de una medida tal, también se pueden usar láseres UV de manera conveniente para escribir. La ventaja de estos láseres UV consiste en que la capacidad de disolución es claramente mejor que la de los láseres de CO₂, de modo que se puede describir con líneas aún más finas (hasta aproximadamente 1 μm).

Un procedimiento de exposición ventajoso es también la óptica de campo cercano que, por ejemplo, se puede usar para la nanolitografía. Con particular ventaja, en presencia de agentes de absorción de UV en la capa hidrófoba, se puede trabajar con métodos de óptica de campo cercano en la región de luz UV y/o luz VIS.

En una forma de realización preferida por el uso de luz UV y/o VIS, la capa hidrófoba contiene, por ello, un agente de absorción UV, con preferencia un agente de absorción UV orgánico. Los ejemplos de agentes de absorción UV son habituales sin más para el experto y éste puede seleccionar uno apropiado según el caso. Son ejemplos preferidos derivados de la benzofenona, en donde los sustituyentes (por ejemplo, grupos hidroxilo y/o alcoxi) se hallan preferentemente en posición 2 y/o 4; los benzotriazoles sustituidos, acrilatos sustituidos con fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico) y salicilatos. Otros absorbentes UV preferidos son sustancias naturales tales como ácido 3-(5-imidazolil)acrílico (ácido urocánico) y ergosterol. La concentración de absorbentes UV en la capa hidrófoba lista es, en caso de usarla, con preferencia del 0,1 al 10% en peso, en especial del 2 al 8% en peso y con mayor preferencia, del 3 al 5% en peso.

La amplitud de resolución para la estructuración está condicionada exclusivamente por la longitud de onda de la exposición, en especial la amplitud del rayo láser. En principio, también se pueden lograr resoluciones muy bajas mediante la exposición a través de métodos de óptica de campo cercano en la región UVNIS (hasta la región de nm). Por ello, se pueden formar según la invención estructuraciones en el rango micro- y/o nanométrico. Las estructuraciones que se pueden lograr con una exposición UV en el rango de los μm son suficientes, por ejemplo, para la calidad de impresión requerida para los libros.

Por la exposición de la superficie, se produce una descomposición de la capa hidrófoba en las regiones expuestas fotográficamente por el calor formado en combinación con la acción del catalizador de oxidación, quedando expuesto en estas regiones el catalizador de oxidación hidrófilo que está por debajo. De esta manera, se forma la estructura deseada sobre la superficie.

En el caso de la estructura, se trata preferentemente de una microestructura, es decir, al menos en algunas regiones se forman estructuras con finuras en el rango micrométrico. Sin pretender quedar ligado a alguna teoría, se parte de la base de que en la descomposición de la capa hidrófoba se oxidan las sustancias hidrofobizantes que se hallan allí y así se descomponen y evaporan. Con preferencia, tiene lugar una descomposición libre de residuos.

Las placas así obtenidas con superficie estructurada son apropiadas de modo excelente para imprimir una estructura sobre un medio receptor. A este respecto, se aplica un material de impresión que es hidrófobo o hidrófilo sobre el sustrato, en donde el material se separa en virtud del carácter hidrófilo/hidrófobo sólo en las regiones

hidrófilas/hidrófobas de la superficie estructurada del sustrato. Naturalmente, un material hidrófilo se distribuye sobre las regiones hidrófilas de la superficie y un material hidrófobo, sobre las regiones hidrófobas. Luego se pone en contacto el sustrato cargado con el material con un medio receptor aplicando convenientemente presión, y luego se separan el sustrato y el medio receptor con transferencia gráfica del material al medio receptor.

5 El procedimiento de impresión, dejando de lado el sustrato según la invención, se lleva a cabo como en un procedimiento convencional de impresión plana. Los ejemplos de procedimientos de impresión plana son la litografía y la impresión offset. La placa estructurada se puede usar, por ejemplo, como placa de impresión o rodillo de impresión. El material de impresión se puede aplicar, por ejemplo, por pulverización, inmersión, racleado, esparcido o por medio de rodillos. Con el procedimiento según la invención es posible obtener a través del cambio de hidrofilia e hidrofobia una
10 transferencia de prácticamente cualquier componente líquido a pastoso.

El material para impresión presenta una consistencia líquida a pastosa. Se puede tratar, por ejemplo, de soluciones acuosas, suspensiones o pastas. Se pueden usar materiales convencionales que son conocidos para la impresión o la transferencia en la técnica. Se puede tratar, por ejemplo, de pastas con contenido de metales, pastas con contenido de cerámica y pastas con contenido de semiconductores o las suspensiones correspondientes. Si se presionan las superficies cargadas sobre un medio receptor, este interaccionará con los componentes que se hallan sobre la superficie cargada, de modo que se puede generar una imagen de la estructura sobre el correspondiente medio receptor. El material transferido al medio receptor se puede secar, endurecer, compactar o seguir tratando de otra
15 manera.

El medio receptor puede ser por ejemplo uno que sea apropiado para la construcción de conexiones microeléctricas. Se puede tratar, por ejemplo, de plástico, por ejemplo, una lámina plástica, metal, papel, vidrio o una superficie cerámica. Naturalmente, se han de armonizar las propiedades del medio receptor, por ejemplo, respecto de la hidrofilia, con las del material para imprimir.

Al usar las regiones hidrófilas, se pueden recubrir las regiones libres para evitar reacciones no deseadas con otra capa hidrófila como capa de protección. La inmovilización o eliminación del material propiamente dicho para
25 imprimir se puede realizar entonces sobre esta segunda capa hidrófila.

La ventaja especial del objeto de la invención consiste en la capacidad de regeneración de las placas según la invención, de modo que las placas ya estructuradas también se pueden reestructurar, es decir, la estructuración es reversible y la placa valiosa es reutilizable como tal. Esto es así en todo momento, por ejemplo, después de desgaste, daño o incluso en caso de una modificación deseada del patrón por imprimir.

La regeneración se logra por ejemplo de manera ventajosa por limpieza eventual de la superficie después de su uso, por ejemplo, para eliminar el material de impresión residual, y luego las regiones hidrófobas de la estructura de superficie se pueden retirar en toda la superficie. La capa así liberada, que contiene el catalizador de oxidación hidrófilo se puede recubrir luego nuevamente con una capa hidrófoba, de modo que la placa regenerable se puede usar para un nuevo trabajo de estructuración.

La separación en toda la superficie de la capa hidrófoba es posible preferentemente mediante dos procedimientos. Por un lado, la superficie se puede exponer para eliminar por completo las regiones hidrófobas por descomposición termocatalítica de la superficie. De esta manera, se puede liberar la placa de forma limpia de todos los componentes hidrófobos o agentes de absorción UV eventualmente existentes, sin que queden restos como productos de pirólisis. La placa regenerada se puede volver a usar, por ello, sin limitación alguna.

La eliminación de la capa hidrófoba en toda la superficie se puede realizar por dilución con un detergente. Como detergentes son apropiados, por ejemplo, cualquier disolvente orgánico en el que sea soluble el agente hidrofobizante, por ejemplo, un disolvente no polar como hexano, benceno o tolueno, o un detergente que contenga un tensioactivo. Naturalmente, se ha de tener en cuenta que el detergente no ataque la capa que contiene el catalizador hidrófilo.

Alternativamente, la regeneración se puede realizar simplemente aplicando otra vez agente hidrofobizante, eventualmente después de limpiar la superficie, de manera directa sobre la superficie estructurada, a fin de obtener nuevamente una capa hidrófoba en toda la superficie sin que se eliminen las regiones hidrófobas de la anterior estructuración.

Después de la nueva hidrofobación en toda la superficie, está a disposición la placa así regenerada para una reestructuración con otro patrón gráfico. De esta manera, es posible cualquier reutilización repetible.

La aplicación de la invención alcanza en general de procesos de impresión en la industria gráfica a una técnica de transferencia en la que se transfieren determinadas informaciones o determinadas estructuras sobre materiales aplicados sobre sustratos. Otra aplicación es la construcción de estructuras, en especial microestructuras como microrreactores, placas de goteo o incluso reactores para combinatoria en los que se producen correspondientes regiones hidrófilas o hidrófobas. Otra aplicación consiste en la generación de estructuras muy finas en el rango nanométrico o micrométrico en las que la hidrofilia o la hidrofobia se emplea para alojar células u otros componentes biológicos en disposiciones deseadas (arrays).

Además de la hidrofiliación pura en las superficies expuestas, también es posible realizar en las regiones hidrófilas liberadas por medio de exposición reacciones con reactivos apropiados que producen una modificación química de la superficie (por ejemplo, introducción de grupos funcionales). De esta manera, se pueden generar, por ejemplo, por acoplamiento de silanos funcionales y su posterior reacción casi todas las funciones superficiales. De esta manera, se pueden estirar, por ejemplo, grupos amino sobre las regiones expuestas (grafting), que pueden seguir reaccionando de acuerdo con reacciones químicas habituales (por ejemplo, a través de reacciones con bases de Schiff o cloruros de ácido) o que también pueden servir para el acoplamiento de componentes biológicos u otros componentes.

Las posibilidades preferidas de aplicación de estas superficies estructurables reversibles son capas con interacciones seleccionables hidrófobas/hidrófilas en la superficie del rango μm hasta nm, por ejemplo, para generar superficies antitrombogénicas, para la inmovilización dirigida de determinadas células u otros componentes biológicos, en especial para la inmovilización de enzimas, para implantes, para la producción de placas de impresión reversibles que se pueden volver a escribir y rodillos de impresión (digital printing), en especial para rodillos de offset, la estructuración de piedra para litografía y la producción de másters para la microóptica y hologramas de seguridad.

El siguiente ejemplo sirve para seguir explicando la presente invención.

15 EJEMPLO

1. Preparación de aglutinantes

Para preparar el aglutinante, se divide una mezcla de 1069,9 g (6,0 mol) de metiltrietoxisilano y 312,5 g (1,5 mol) de tetraetoxisilano en dos porciones iguales. A la primera porción, se añaden bajo agitación 246,8 g de sol de sílice (Levasil 300/30, empresa Bayer). Después de formarse una emulsión (aproximadamente 30 s), se añaden 5,60 g de HCl al 36%. Después de una breve agitación (30 a 50 s), la mezcla de reacción queda clara bajo calentamiento. A ello se añade la segunda porción de la mezcla de silano antes preparada rápidamente en un movimiento. Después de un corto tiempo, la mezcla de reacción se enturbia por un segundo precipitado (NaCl). A continuación, se agita durante 15 min bajo enfriamiento en un baño de hielo. Se deja reposar el hidrolizado de silano durante 12 horas a temperatura ambiente, se decanta del sólido sedimentado, obteniendo así el sol para almacenar. Se ajusta antes de usar por activación con ácido clorhídrico (8% de proporción en masa, adición 0,108 g de ácido por g de sol) a un grado de hidrólisis de 0,8.

2. Preparación de catalizador de oxidación y suspensión de revestimiento

Los materiales catalíticamente activos se preparan por impregnación de polvos de óxido de aluminio con soluciones de nitrato. Se impregnan 100 g de óxido de aluminio (Nabalox® NG100) con una solución de 22,97 g de nitrato de manganeso, 27,27 g de nitrato de cobre y 3,46 g de nitrato de potasio en 25 g de agua, se seca en una estufa de secado y se calcina a 440 °C durante una hora. Análogamente se tratan 50 g de óxido de aluminio (Martoxid® MR70) con una solución de 3,82 g de nitrato de manganeso, 4,53 g de nitrato de cobre y 0,57 g de nitrato de potasio en 10 g de agua.

La suspensión de revestimiento está compuesta por 10,5 g de NG 100, 4,50 g de MR 70 (pesaje respecto de los óxidos impregnados), así como 1,16 g de un pigmento inorgánico negro (como impregnación sobre los óxidos), 8,25 g del aglutinante previamente preparado y 0,89 g de ácido clorhídrico para la activación. Para ello se vierten 7,5 g de 2-butoxietanol. Para la mezcla homogénea, se mezclan todos los componentes (después de la activación del aglutinante) salvo el polvo NG100 durante 20 min añadiendo perlas de vidrio en un mezclador agitador y después de añadir NG 100 se agita durante otros 5 minutos.

3. Revestimiento del sustrato

Como sustratos se usaron acero inoxidable o chapas esmaltadas (Pemco® 52092). La limpieza previa se realizó con una solución de isopropanol-KOH en baño de ultrasonido (15 min), limpieza con agua desionizada y secado en estufa de secado. La suspensión previamente preparada que contiene el catalizador de oxidación se aplica por pulverización y se seca de 80 a 100 °C en la estufa de secado durante 20 min. Luego se endurece la capa a 440 °C en horno de mufla durante 1 h.

Sobre el sustrato revestido catalíticamente, se aplicó una capa de cera (cera de Aldrich, 34,689-6) por recubrimiento por inmersión (115 °C) a una velocidad de 4,5 mm/s. Para regular el espesor de la capa de cera, se realizó un posterior tratamiento en horno a 140 °C durante 20 min.

4. Estructuración por procedimiento de escritura

El sistema láser X2-600 de la empresa Universal Laser Systems es un láser de CO₂ y contiene dos modos operativos distintos con los que son posibles movimientos de rejilla o movimientos por vectores. En el modo movimiento de rejilla, es posible un grabado en la superficie, en el que se estructura por línea por un movimiento para adelante y para atrás. El modo movimiento por vectores permite la estructuración de contornos.

La intensidad del láser se controla por el hecho de que el controlador de la impresora del sistema láser le asigna a cada color utilizado en el dibujo gráfico una determinada intensidad del 0 al 100%, en donde el 100% equivale

a una potencia del láser de 50 Watt. Como el láser tiene pulsos proporcionales, la intensidad porcentual equivale a la duración de los impulsos del láser (con $\varnothing = 127 \mu\text{m}$). Básicamente, la regulación de la intensidad se refiere directamente a la profundidad deseada del grabado. Debido a la regulación lineal de la intensidad, es grabado con una intensidad del 100% es dos veces más profunda que con una intensidad del 50%.

5 La capa de cera del sustrato previamente preparado se irradió con el sistema láser X2-600 con una potencia de 5 W y una velocidad de 50 cm/s. Por recalcancia durante la irradiación con láser, se produce la estructuración deseada.

5. Evaluación de la estructura obtenida

10 La Figura 1 es una toma con un microscopio electrónico que muestra un límite entre regiones que fueron irradiadas con el láser de CO_2 , y regiones no irradiadas. Muestra que la capa de cera aplicada sobre la capa porosa catalíticamente activa se descompuso termocatalíticamente en la región expuesta.

15 La estructura también se evaluó por medio de energía sobre la superficie por medición del ángulo de contacto respecto del agua. En un ensayo previo, se midió un ángulo de contacto respecto de H_2O para una capa con catalizador de oxidación, sobre la que no se había aplicado ninguna capa hidrófoba, de $<10^\circ$. Para el sustrato estructurado, resultó para las regiones no iluminadas un ángulo de contacto (H_2O) de 100° (capa de cera), mientras que las regiones expuestas presentaban un ángulo de contacto (H_2O) de $<10^\circ$.

Como las regiones expuestas presentaban iguales ángulos de contacto que la capa que contenía el catalizador, que no fue tratada con una capa hidrófoba, resulta que la capa de cera en las regiones expuestas se descompuso por completo por calentamiento local (radiación con láser de CO_2).

20 6. Revestimiento sin especies catalíticamente activas

Cuando un sustrato se expone de igual manera que en el ejemplo antes mencionado, salvo que los óxidos de aluminio no se impregnan con los óxidos de metales de transición catalíticamente activos, por irradiación con láser no se puede producir una estructuración, ya que no es posible una descomposición termocatalítica de la capa hidrófoba.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de regiones hidrófilas e hidrófobas, en el que se recubre con una capa hidrófoba la superficie de la placa regenerable, que comprende un sustrato y una capa porosa que está sobre él con una superficie específica de la capa de 20 m²/g a 250 m²/g, determinada según el procedimiento BET con nitrógeno, de una masa que contiene catalizador de oxidación hidrófilo, y se expone fotográficamente, en donde el catalizador y la capa en las regiones iluminadas se calientan por la exposición, de modo que la capa hidrófoba en las regiones iluminadas se descompone oxidativamente quedando expuesto el catalizador de oxidación hidrófilo que está por debajo.
- 10 2. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la capa hidrófoba comprende un agente de absorción UV y la superficie se expone con luz UV y/o luz VIS o por medio de óptica de campo cercano en el rango UV y/o VIS, con lo cual la capa hidrófoba se calienta en las regiones expuestas y se descompone termocatalíticamente quedando expuesto el catalizador de oxidación hidrófilo que está por debajo.
- 15 3. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se expone con luz IR
- 20 4. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se expone con luz de láser, en especial de un láser UV o un láser de CO₂.
- 25 5. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la exposición fotográfica se emplea un procedimiento de enmascaramiento, un procedimiento holográfico, un procedimiento de óptica de campo cercano (nanolitografía) o un procedimiento de escritura con láser.
- 30 6. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se hidrofobiza la capa con el catalizador de oxidación hidrófilo por aplicación de un agente de hidrofobización para obtener la capa hidrófoba que está por encima.
- 35 7. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se recubre la capa con el catalizador de oxidación hidrófilo expuesto con otra capa como capa protectora o se provee por reacción con un reactivo de grupos funcionales a través de los cuales se pueden acoplar eventualmente otros componentes.
- 40 8. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador de oxidación hidrófilo es una capa que absorbe IR.
- 45 9. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la masa que contiene el catalizador de oxidación hidrófilo comprende adicionalmente un aglutinante.
- 50 10. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el aglutinante comprende un condensado y/o partículas a nanoescala que se forman en cada caso, con preferencia, a partir de un tetraalcoxisilano y al menos un silano seleccionado de alquiltrialcoxisilanos, dialcoxisilanos, ariltrialcoxisilanos y diarildialcoxisilanos.
11. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el catalizador de oxidación comprende como componente catalíticamente activo un óxido de metal de transición o una mezcla de óxidos de metales de transición.
12. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la capa hidrófoba comprende o está compuesta por parafina, cera, aceite, grasa, hidrocarburos, un jabón y/o un ácido graso, por ejemplo, ácido esteárico o ácido oleico.
13. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la capa hidrófoba se destruye esencialmente de modo oxidativo por calentamiento por exposición.
14. Procedimiento para la producción de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque a) el sustrato se recubre con una suspensión que comprende el catalizador de oxidación en forma de partículas y eventualmente un sol de aglutinante que contiene un condensado y/o partículas a nanoescala y b) se recubre la capa formada con un agente hidrofobizante.
15. Placa regenerable con superficie estructurada de regiones hidrófilas e hidrófobas, que comprende un sustrato y una capa porosa con una superficie específica de la capa de 20 m²/g a 250 m²/g, determinada por el procedimiento BET con nitrógeno, de una masa que contiene catalizador de oxidación hidrófilo y una capa hidrófoba que

está por encima, en donde la capa hidrófoba está dispuesta gráficamente sobre la capa que contiene el catalizador de oxidación hidrófilo, de modo que resulta la superficie estructurada de regiones hidrófobas y regiones hidrófilas.

16. Placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque la capa hidrófoba contiene al menos un agente de absorción UV.

5 17. Placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16, que se puede obtener de acuerdo con uno de los procedimientos de las reivindicaciones 1 a 14.

18. Placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizada porque es una placa de impresión o un rodillo de impresión.

10 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la regeneración de la placa de la superficie estructurada con regiones hidrófilas e hidrófobas se eliminan las regiones hidrófobas esencialmente de toda la superficie y la capa expuesta que contiene el catalizador de oxidación hidrófilo se recubre nuevamente con una capa hidrófoba, de modo que la placa regenerable está disponible otra vez para una estructuración con un nuevo patrón de imagen.

15 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque se eliminan las regiones hidrófobas

a) exponiendo la superficie entera para eliminar esencialmente por completo las regiones hidrófobas por descomposición termocatalítica o

b) eliminando esencialmente por completo las regiones hidrófobas de las superficies estructuradas con un detergente.

20 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para regenerar la placa se recubre la superficie estructurada con las regiones hidrófilas e hidrófobas como está directamente con una capa hidrófoba adicional, de modo que la placa regenerable está nuevamente a disposición para una estructuración con un nuevo patrón de imagen.

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para imprimir un material con consistencia líquida o pastosa

25 a) se aplica el material que es hidrófilo o hidrófobo sobre una placa regenerable con superficie estructurada, en donde se distribuye según su naturaleza hidrófila o hidrófoba sobre las regiones hidrófilas o las regiones hidrófobas,

b) se pone en contacto la placa regenerable cargada con el material con un medio receptor y el material se transfiere gráficamente al medio receptor.

30 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque la placa se usa como placa de impresión o como rodillo de impresión.

24. Uso de una placa regenerable con superficie estructurada de acuerdo con la reivindicación 15 para impresión, tal como impresión offset, para la microelectrónica, para la inmovilización de componentes biológicos, como superficie antitrombógena o para implantes.

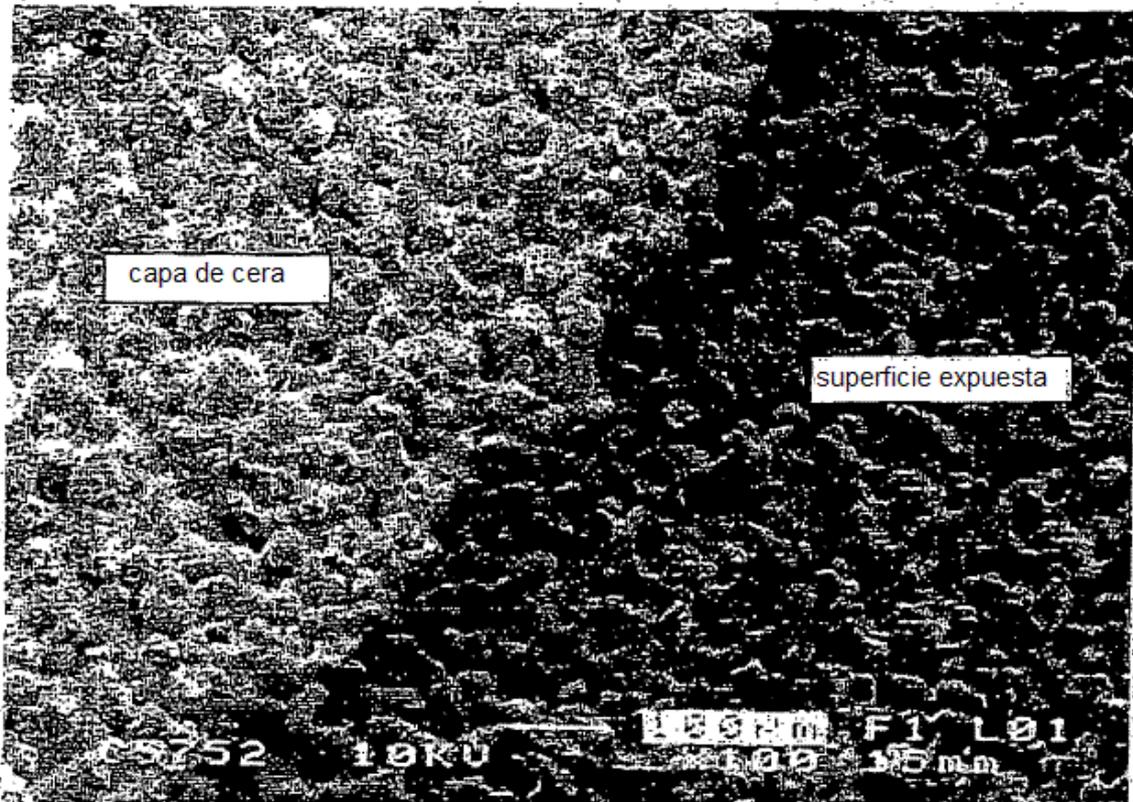


FIG. 1