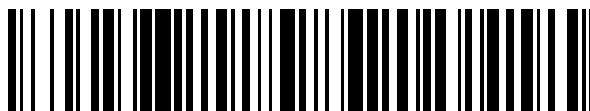


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 092**

51 Int. Cl.:

G02B 6/122 (2006.01)

C08F 257/00 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2008 E 08787404 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2191309**

54 Título: **Cristales fotónicos a partir de partículas poliméricas con interacción interparticular**

30 Prioridad:

24.08.2007 EP 07114965

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

01.08.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LEYRER, REINHOLD J. y
WOHLLEBEN, WENDEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 482 092 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

Cristales fotónicos a partir de partículas poliméricas con interacción interparticular

La invención se refiere al uso de partículas poliméricas con interacción interparticular para la producción de cristales fotónicos y a cristales fotónicos que se pueden obtener por medio de este uso.

- 5 Un cristal fotónico está constituido por estructuras dieléctricas dispuestas periódicamente que influyen en la dispersión de ondas electromagnéticas. A diferencia de los cristales normales, las estructuras periódicas tienen unas dimensiones que pueden producir interacciones con la radiación electromagnética de longitud de onda grande y, por lo tanto, los efectos ópticos en el intervalo de la luz UV, la luz visible, la radiación IR o también de microondas pueden aprovecharse para fines técnicos.
- 10 Ya se han usado polímeros sintéticos para la fabricación de cristales fotónicos. Por los documentos EP-A-955 323 y DE-A-102 45 848 se conoce el uso de polimerizados en emulsión con una estructura de núcleo/envuelta. Con las partículas de núcleo/envuelta se forman películas en las que la envuelta blanda exterior forma una matriz en la que está encerrado el núcleo sólido. La estructura reticular se forma por los núcleos, la envuelta sirve después de la formación de película únicamente para fijar la estructura.
- 15 Chad E. Reese y Sandford A. Asher, *Journal of Colloid and Interface Science* 248, 41-46 (2002) divulgan el uso de partículas poliméricas cargadas grandes para la producción de cristales fotónicos. El polímero usado está constituido por estireno y acrilato de hidroxietilo (HEA). El persulfato de potasio usado como iniciador reacciona también con el HEA, formando los grupos iónicos deseados.
- 20 La fabricación de partículas poliméricas grandes de poli(metacrilato de metilo) se describe en el documento EP-A-1 046 658, aunque no se menciona su uso para la fabricación de cristales fotónicos.
- 25 T. Ruhl y col., "Photonic crystals from inorganic - polymeric hybrid - particles", *Proceedings of the SPIE*, vol. 6182, páginas 61820J-1:10 describe una dispersión acuosa de partículas de "silica-PMMA core-shell" (núcleo-envuelta de sílice-PMMA) que se forman mediante volatilización del agua, realizándose la unión de las partículas mediante enlace físico ("*thin outer adhesive layer of polyethylacrylate*" (capa adhesiva exterior fina de poli(acrilato de etilo)) en sus puntos de contacto. El núcleo de las partículas híbridas poliméricas inorgánicas está constituido, no obstante, por cuarzo. Las partículas híbridas poliméricas no son, por lo tanto, partículas poliméricas cuyo núcleo esté constituido por más del 70 % en peso de monómeros de hidrocarburo monovalentes.
- 30 F. Fleischhaker y col., "Functional opals from reactive polymers: complex structures, sensors, and modified photoluminescence", *Macromolecular Symposia*, volumen 254, N° 1, páginas 210-216 (10-08-2007) describe una dispersión acuosa de partículas poliméricas de "PtBMA-epoxy group core-shell" (núcleo-envuelta de PtBMA-grupo epoxi), que se forman mediante volatilización del agua, realizándose la unión de las partículas mediante enlace químico ("*temperature induced chemical crosslinking*" (reticulación química inducida por la temperatura) en sus puntos de contacto. Las partículas poliméricas de "PtBMA-epoxy group core-shell" (núcleo-envuelta de PtBMA-grupo epoxi), sin embargo, no se usan para la fabricación de un cristal fotónico inverso.
- 35 La solicitud de patente europea no publicada con prioridad anterior con el número de referencia 06123516.4 se refiere a cristales fotónicos de partículas poliméricas no cargadas, que preferentemente no contienen ningún grupo iónico y preferente tampoco contienen ningún grupo polar. Las partículas poliméricas no presentan en sus puntos de contacto ningún sitio de unión.
- 40 Para muchas aplicaciones se desean cristales fotónicos lo más grandes posible. A este respecto, los requisitos para lograr propiedades ópticas muy buenas son una estructura reticular configurada lo mejor posible, es decir, lo más ideal posible, a lo largo de la totalidad del cristal fotónico.
- Un objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar cristales fotónicos grandes con buenas propiedades ópticas y partículas poliméricas adecuadas para su fabricación.
- 45 El objetivo se logra según la invención mediante el uso de partículas poliméricas para la producción de cristales fotónicos en los que las partículas poliméricas no forman películas y presentan en sus puntos de contacto en el cristal fotónico sitios de unión que permiten una unión de las partículas mediante enlace físico o químico, sin reducir el volumen de la fase intersticial en más del 10 %. El objetivo se logra mediante las características de la reivindicación 1.
- 50 El objetivo se logra, además, mediante cristales fotónicos, dado el caso estructurados, que se obtienen usando las partículas poliméricas anteriores.
- Además, el objetivo se logra mediante un procedimiento de fabricación de cristales fotónicos, dado el caso estructurados, en el que los cristales fotónicos se forman a partir de una dispersión acuosa de las partículas poliméricas mediante volatilización del agua.

Además, la invención se refiere al uso de cristales fotónicos, dado el caso estructurados, para la producción de plantillas, como componentes ópticos, o para la producción de componentes ópticos.

5 Las partículas poliméricas usadas según la invención presentan en sus puntos de contacto en el cristal fotónico sitios de unión. A este respecto, no es necesario que haya presencia de sitios de unión en todos los puntos de contacto. Preferentemente hay sitios de unión en al menos el 40 %, de modo particularmente preferente en al menos el 60 %, en particular en al menos el 80 %, de modo muy particularmente preferente en al menos el 90 % de los puntos de contacto presentes en el cristal fotónico.

10 A este respecto, la unión se realiza mediante enlace físico o químico de tal modo que el volumen de la fase intersticial no se reduzca en más del 30 %, preferentemente en más del 10 %, cero incluido. De modo particularmente preferente, el volumen de la fase intersticial no se reduce en más del 5 %, en particular en más del 2 %. Es deseable según la invención que el volumen de la fase intersticial se reduzca lo menos posible. Se realiza una reducción, por ejemplo, mediante una formación de matriz, tal como se describe en el documento DE-A-102 45 848.

15 Se denomina fase intersticial a los espacios huecos remanentes en el cristal fotónico que se forman después de la formación del cristal fotónico a partir de una dispersión acuosa de las partículas poliméricas mediante volatilización del agua. Según la invención es preferente que mediante la unión de las partículas no se produzca ninguna disminución esencial de estos espacios huecos, para que posteriormente estén a disposición en su totalidad para la fabricación de un cristal fotónico inorgánico.

Según la invención, la unión de las partículas se realiza mediante enlace químico covalente o enlace de puentes de hidrógeno.

20 Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas presenten un tamaño de partícula promedio en peso > 600 nm.

Es preferente según una forma de realización de la invención que el índice de polidispersidad como medida de la uniformidad de las partículas poliméricas sea < 0,15, calculándose el índice de polidispersidad con la fórmula $i.p. = (D90 - D10) / D50$, en la que D90, D10 y D50 designan diámetros de partícula, para los que rige:

25 D90: el 90 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula $< \phi = D90$

D50: el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula $\leq D50$

D10: el 10 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula $< \phi = D10$.

30 Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas presenten al menos en los puntos de contacto polímeros polimerizados en su superficie que puedan difundirse unos en otros y cuya temperatura de transición vítrea sea inferior a la temperatura de cristalización del cristal fotónico.

Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas presenten al menos en los puntos de contacto grupos polares en su superficie o grupos adecuados para la formación de puentes de hidrógeno, que posibiliten una unión en la cristalización del cristal fotónico.

35 Según la invención, el enlace químico covalente se logra porque las partículas poliméricas presentan al menos en sus puntos de contacto grupos químicos unidos a las partículas poliméricas, que pueden unirse entre sí covalentemente a temperatura ambiente, térmicamente, mediante reacción redox, fotoquímicamente, dado el caso también usando iniciadores o catalizadores fotoactivables y/o mediante un agente de reticulación adicional.

40 Según la invención, las partículas poliméricas presentan al menos en sus puntos de contacto grupos químicos unidos al polímero que pueden generar entre sí, o mediante un agente de reticulación adicional, enlaces de puente de hidrógeno.

Según la invención, las partículas poliméricas están constituidas al menos en el núcleo en más del 70 % en peso, preferentemente más del 90 % en peso por monómeros de hidrocarburo monovalentes y del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso por monómeros reticulantes.

45 Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas estén constituidas en más del 90 % por estireno y el agente de reticulación sea divinilbenceno.

Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas formen la estructura reticular del cristal fotónico sin estar embebidas en una matriz líquida o sólida.

Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas tengan un tamaño de partícula promedio en peso superior a 900 nm.

50 Es preferente según una forma de realización de la invención que el índice de polidispersidad como medida de la uniformidad de las partículas poliméricas sea inferior a 0,10.

Es preferente según una forma de realización de la invención que no se halle en la superficie de las partículas poliméricas ningún coadyuvante tensioactivo que se use para la dispersión de partículas poliméricas en agua.

Es preferente según una forma de realización de la invención que los monómeros con los que están constituidas las partículas poliméricas estén presentes en las partículas poliméricas en forma no cargada.

- 5 Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas al menos en el núcleo estén constituidas por del 0,01 % en peso al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso de monómeros reticulantes (agentes de reticulación).

Es preferente según una forma de realización de la invención que las partículas poliméricas al menos en el núcleo posean una temperatura de transición vítrea superior a 50 °C, preferentemente superior a 80 °C.

- 10 Es preferente según una forma de realización de la invención que la producción de las partículas poliméricas se realice mediante polimerización en emulsión sin emulsionantes o con emulsionantes.

Es preferente según una forma de realización de la invención que la producción de las partículas poliméricas se realice mediante polimerización en emulsión sin emulsionantes o con emulsionantes y aglomeración salina.

- 15 Es preferente según una forma de realización de la invención que la producción de las partículas poliméricas se realice mediante polimerización en emulsión sin emulsionantes o con emulsionantes y polimerización por hinchamiento.

Es preferente según una forma de realización de la invención que la producción de las partículas poliméricas se realice mediante polimerización en emulsión sin emulsionantes o con emulsionantes, aglomeración salina y polimerización por hinchamiento.

- 20 Es preferente según una forma de realización de la invención que también la polimerización por hinchamiento sea sin emulsionante o con emulsionante.

Es preferente según una forma de realización de la invención que la polimerización por hinchamiento se realice en al menos dos etapas (etapas de hinchamiento).

- 25 Es preferente según una forma de realización de la invención que el polímero o las partículas poliméricas estén reticulados y el agente de reticulación se añada en la fabricación en la última etapa de hinchamiento.

Según una forma de realización de la invención, los cristales fotónicos tienen preferentemente una distancia entre partículas, con respecto al centro de gravedad de las partículas, > 600 nm, de modo especialmente preferente > 900 nm.

- 30 Son preferentes según una forma de realización de la invención cristales fotónicos con al menos una longitud de arista > 200 μm, preferentemente > 500 μm, de modo especialmente preferente superior a 2 mm.

En la fabricación de plantillas es preferente según una forma de realización que los cristales fotónicos se usen para la fabricación de plantillas con estructuras defectuosas definidas.

Partículas poliméricas

- 35 Para el uso según la invención las partículas poliméricas deben tener un tamaño adecuado, teniendo que ser todas las partículas poliméricas lo más uniformes posible, es decir, teniendo en el caso ideal exactamente el mismo tamaño.

- 40 El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula pueden determinarse de un modo conocido, por ejemplo con una ultracentrifugadora analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984) páginas 1025-1039) y deducir a partir de los mismos los valores de D10, D50 y D90 y determinar el índice de polidispersidad; a estos procedimientos se refieren los valores y datos de la descripción y de los ejemplos.

Otro procedimiento para determinar el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula es el fraccionamiento hidrodinámico (HDF).

- 45 La configuración de medición del HDF consiste en un analizador de la distribución del tamaño de partícula PSDA (Particle Size Distribution Analyser) de la empresa Polymer Labs. Los parámetros son los siguientes: Se usa un cartucho de tipo N° 2 (convencional). La temperatura de medición es: 23,0 °C, el periodo de medición es de 480 segundos, la longitud de onda del detector UV es de 254 nm. También con este procedimiento se deduce el valor de D10, D50 y D90 de la curva de distribución y se determina el índice de polidispersidad.

El valor de D50 de la distribución del tamaño de partícula corresponde al tamaño de partícula promedio en peso; el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula inferior o igual a D50.

- 50 Es preferente que el tamaño de partícula promedio en peso sea superior a 900 nm.

El índice de polidespersidad es una medida de la uniformidad de las partículas poliméricas, se calcula según la fórmula

$$I.P. = (D90 - D10)/D50$$

en la que D90, D10 y D50 designan diámetros de partícula, para los que se quiere:

- 5 D90: el 90 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula inferior o igual a D90
 D50: el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula inferior o igual a D50
 D10: el 10 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula inferior o igual a D10.

El índice de polidispersidad es preferentemente inferior a 0,15, de modo particularmente preferente inferior a 0,10, de modo muy particularmente preferente inferior a 0,06.

- 10 En el procedimiento de polimerización en emulsión se emulsionan los monómeros hidrófobos que se van a polimerizar en agua usando un compuesto tensioactivo, por ejemplo un emulsionante o un coloide de protección, y después se polimerizan. El compuesto tensioactivo se encuentra después de la polimerización en la superficie de las partículas poliméricas obtenidas distribuidas en la dispersión acuosa. También después de la eliminación del agua y de la formación de una película polimérica permanecen estos compuestos como aditivos en el polímero.

- 15 En las partículas poliméricas que se usan según la invención no se encuentra, opcionalmente, ningún coadyuvante tensioactivo de este tipo en la superficie. Se puede prescindir ya en la producción de las partículas poliméricas de coadyuvantes tensioactivos.

- 20 Los sitios de unión en los puntos de contacto de las partículas poliméricas pueden preverse de distintos modos, por ejemplo mediante la funcionalización superficial de las partículas poliméricas. A este respecto, el núcleo de las partículas poliméricas puede construirse tal como se ha descrito anteriormente. La funcionalización puede estar presente en sitios individuales de la superficie del núcleo, o también en forma de una envuelta alrededor del núcleo. No es necesario según la invención que el núcleo esté recubierto en su totalidad por una envuelta con la funcionalización. El grado de funcionalización debe ser preferentemente tal que estén presentes las proporciones mencionadas anteriormente de puntos de unión.

- 25 Preferentemente el polímero del núcleo está constituido en más del 90 % por monómeros hidrófobos que no contienen ningún grupo iónico y preferentemente tampoco ningún grupo polar.

De modo muy particularmente preferente, el polímero del núcleo está constituido en más del 90 % en peso por monómeros de hidrocarburo, por ejemplo, por monómeros que no contienen ningún átomo diferente de carbono e hidrógeno.

- 30 De modo particularmente preferente el polímero del núcleo está constituido en más del 90 % en peso, de modo particularmente preferente en más del 95 % en peso, por estireno.

Preferentemente, el polímero del núcleo está reticulado, o las partículas poliméricas del núcleo están reticuladas, al menos parcialmente.

- 35 El polímero del núcleo está constituido, o las partículas poliméricas del núcleo están constituidas, por del 0,01 % en peso al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso, de monómeros reticulantes (agentes de reticulación).

Los agentes de reticulación son, en particular, monómeros con al menos dos, preferentemente dos grupos etilénicamente insaturados copolimerizables. Se considera, por ejemplo, el divinilbenceno.

- 40 El polímero del núcleo o las partículas poliméricas del núcleo tienen preferentemente una temperatura de transición vítrea superior a 50 °C, preferentemente superior a 80 °C.

La temperatura de transición vítrea se calcula en el marco de la presente solicitud según la ecuación de Fox a partir de la temperatura de transición vítrea, los homopolimerizados de los monómeros presentes en el copolimerizado y sus proporciones en peso:

$$1/T_g = xA/T_gA + xB/T_gB + xC/T_gC +$$

- 45 Tg: Temperatura de transición vítrea calculada del copolímero
 TgA: Temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero A
 TgB, Tg correspondiente a los monómeros B, C, etc.
 xA: Masa del monómero A/masa total del copolímero,

xB, xC correspondiente a los monómeros B, C, etc.

La ecuación de Fox se indica en libros especializados de uso común, por ejemplo, también en Handbook of Polymer Science and Technology, Nueva York, 1989 por Marcel Dekker, Inc.

Preparación del polímero

- 5 La preparación se realiza preferentemente mediante polimerización en emulsión.

Cuando las partículas poliméricas no contienen en la superficie ningún coadyuvante tensioactivo, se realiza la preparación de modo particularmente preferente mediante polimerización en emulsión sin emulsionantes.

- 10 En la polimerización en emulsión sin emulsionantes los monómeros se dispersan sin coadyuvantes tensioactivos en agua y se estabilizan; esto se realiza preferentemente mediante agitación intensiva. En caso contrario se trabaja con emulsionantes, tal como se describe en el estado de la técnica mencionado al principio.

- 15 La polimerización en emulsión se realiza generalmente a de 30 a 150, preferentemente de 50 a 100 °C. El medio de polimerización puede estar constituido solo por agua o también por mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma como metanol. Preferentemente se usa solo agua. El procedimiento de alimentación puede llevarse a cabo en un modo de funcionamiento en etapas o en gradiente. Es preferente el procedimiento de alimentación en el que se dispone una parte de la preparación de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y, a continuación, se alimenta el resto de la preparación de polimerización, habitualmente mediante varias alimentaciones separadas espacialmente, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura, en continuo, en etapas o superponiendo un gradiente de concentración con mantenimiento de la polimerización en la zona de polimerización. En la polimerización también puede disponerse, por ejemplo, para ajustar mejor el tamaño de partícula, una semilla polimérica.
- 20

- 25 El modo en que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización es conocido por el experto con conocimientos medios. Puede disponerse en el recipiente de reacción tanto totalmente como también usarse según su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales en continuo o en etapas. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciadores, como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte y el resto se añade según el consumo a la zona de polimerización.

- Puede disponerse una cantidad parcial de los monómeros, cuando se desee, al principio de la polimerización en el recipiente de polimerización, añadiendo el resto de los monómeros o todos los monómeros, si no hay ningún monómero presente, con el procedimiento de alimentación en el transcurso de la polimerización.

- 30 También puede disponerse el regulador en parte, en caso de usarlo, total o parcialmente durante la polimerización o hacia el final de la polimerización.

Mediante la polimerización en emulsión según la invención, por ejemplo sin emulsionantes, se pueden obtener emulsiones de partículas poliméricas grandes.

- 35 Se conocen otras medidas que aumentan el diámetro de partícula promedio. Se consideran particularmente la aglomeración salina, por ejemplo sin emulsionante, o la polimerización por hinchamiento, por ejemplo sin emulsionante.

En el procedimiento de la aglomeración salina las sales disueltas son causantes de una aglomeración de partículas poliméricas y, de este modo, dan como resultado un aumento del tamaño de partícula.

- 40 Preferentemente, la polimerización en emulsión, por ejemplo sin emulsionantes, se combina con la aglomeración salina; la preparación de las partículas poliméricas se realiza, por lo tanto, preferentemente mediante polimerización en emulsión, por ejemplo sin emulsionantes, y aglomeración salina.

Preferentemente, la sal se disuelve en agua ya al comienzo de la polimerización en emulsión, de modo que la aglomeración se produce ya al comienzo de la polimerización en emulsión y las partículas poliméricas aglomeradas obtenidas crecen entonces de forma uniforme durante la polimerización en emulsión.

- 45 La concentración de la sal es preferentemente del 0,5 al 4 % con respecto al polímero que se va a aglomerar, o del 0,05 % al 0,5 % con respecto al agua o disolvente usado.

Como sales se consideran todas las sales hidrosolubles, por ejemplo, los cloruros o sulfatos de los metales alcalinos o alcalinotérreos.

- 50 La polimerización en emulsión, por ejemplo sin emulsionante, también puede combinarse con una polimerización por hinchamiento. En la polimerización por hinchamiento se añaden a una dispersión polimérica acuosa ya obtenida, preferentemente mediante polimerización en emulsión, por ejemplo sin emulsionantes, (abreviadamente, 1ª etapa) otros monómeros y la polimerización de estos monómeros (2ª etapa o etapa de hinchamiento) comienza solo

después de que estos monómeros se hayan difundido en las partículas poliméricas ya presentes y las partículas poliméricas se hayan hinchado.

5 En la 1ª etapa se polimeriza preferentemente del 5 al 50 % en peso, de modo particularmente preferente del 10 al 30 % en peso de todos los monómeros o las partículas poliméricas a partir de los cuales se construye el polímero, mediante polimerización en emulsión, por ejemplo sin emulsionantes. Los monómeros restantes se polimerizan en la etapa de hinchamiento. La cantidad de los monómeros en la etapa de hinchamiento es un múltiplo de la cantidad de monómeros usados en la primera etapa, preferentemente de dos a diez veces, de modo particularmente de tres a cinco veces.

La polimerización por hinchamiento también puede realizarse sin emulsionantes.

10 En particular, los monómeros se alimentan a la etapa de hinchamiento solo cuando los monómeros de la 1ª etapa están polimerizados al menos en un 80 % en peso, en particular al menos en un 90 % en peso.

La característica de la polimerización por hinchamiento es que la polimerización de los monómeros solo se inicia después de realizar el hinchamiento.

15 Por lo tanto, durante y después de la adición de los monómeros a la etapa de hinchamiento no se añade preferentemente ningún iniciador. Si se añade iniciador o se encuentra iniciador en el recipiente de polimerización, la temperatura se mantiene tan baja que no se realice ninguna polimerización. La polimerización de los monómeros de la etapa de hinchamiento se lleva a cabo solo después de realizar el hinchamiento mediante la adición del iniciador y/o mediante un aumento de la temperatura. Este puede ser el caso, por ejemplo, después de un periodo de al menos media hora después de finalizar la adición de los monómeros. Los monómeros de la etapa de hinchamiento se polimerizan después, lo que da como resultado un aumento del tamaño de partícula estable.

20 La polimerización por hinchamiento puede efectuarse particularmente también en al menos dos etapas (etapas de hinchamiento), de modo particularmente preferentemente en 2 a 10 etapas de hinchamiento. En cada etapa de hinchamiento se alimentan los monómeros que se van a polimerizar, se hinchan y, a continuación, se polimerizan; después de la polimerización de los monómeros se realiza la adición y el hinchamiento de los monómeros de la siguiente etapa de hinchamiento con polimerización posterior, etc. Preferentemente se distribuyen de forma uniforme en las etapas de hinchamiento todos los monómeros que se deben polimerizar mediante polimerización por hinchamiento.

25 En una forma de realización preferente, el polímero o las partículas poliméricas se reticulan, usándose para ello de forma conjunta un monómero reticulante (agente de reticulación) (véase anteriormente). Preferentemente, el agente de reticulación se añade solo en la polimerización por hinchamiento, de modo particularmente preferente en la última etapa de hinchamiento, y se polimeriza.

30 En una forma de realización especial la producción de las partículas poliméricas se realiza, por lo tanto, mediante polimerización en emulsión, por ejemplo sin emulsionantes, seguida por una polimerización por hinchamiento.

35 Es especialmente preferente la combinación de la polimerización en emulsión, por ejemplo sin emulsionantes, con la aglomeración salina, tal como se ha descrito anteriormente, y una polimerización por hinchamiento posterior.

Unión de las partículas

40 Mediante la superficie funcional según la invención no se deforman las partículas poliméricas y presentan, no obstante, también sin formación de matriz, una superficie de contacto dura muy estable entre sí, de modo que no se deforman. A este respecto no es necesaria una capa intermedia para la preparación de las partículas, lo que simplifica claramente el proceso de preparación. Según la invención es posible modificar las partículas poliméricas para aumentar la estabilidad del cristal de modo que puedan generarse enlaces físicos o químicos en los sitios de contacto, sin que deba aplicarse una envuelta de un polímero modificado. Por lo tanto, es posible que en la producción de los cristales fotónicos mediante inversión con materiales inorgánicos tales como TiO₂ o Si se logre una estabilidad mecánica alta del cristal orgánico. Para la producción de la estructura inversa no se usa en la

45 partícula ningún precursor. La unión de las partículas poliméricas en los puntos de contacto puede realizarse, a este respecto, mediante enlace físico y químico, preferentemente mediante enlace químico covalente, enlace iónico o polar, enlace de puente de hidrógeno, enlace de van der Waals o entrelazamiento (interdifusión).

50 La interdifusión se logra, en particular, porque sobre las partículas se polimerizan polímeros cuya temperatura de transición vítrea es inferior a la temperatura de transición vítrea del cristal fotónico. Por ejemplo, sobre un núcleo de poliestireno pueden polimerizarse acrilatos con una temperatura de transición vítrea reducida. Es particularmente adecuado el acrilato de n- o terc-butilo. La proporción del polímero con capacidad de difusión en la totalidad de las partículas poliméricas es preferentemente del 1 al 30 % en peso. La aplicación es posible, por ejemplo, mediante polimerización por hinchamiento. La cantidad aplicada se ajusta de modo que no se produzca formación de matriz en la interdifusión, de modo que el volumen de la fase intersticial no se reduzca.

Según otra forma de realización de la invención las partículas poliméricas presentan, al menos en los puntos de contacto, grupos polares en su superficie o grupos adecuados para la formación de puentes de hidrógeno, que posibilitan una unión en la cristalización del cristal fotónico. Por ejemplo, puede aplicarse monoacrilato de butanodiol a la superficie para obtener una superficie polar.

- 5 Los grupos polares se proporcionan preferentemente mediante grupos hidroxilo. Las uniones por puentes de hidrógeno entre las partículas poliméricas se generan, preferentemente, mediante grupos hidroxilo y grupos ácido.

Las interacciones físicas pueden producirse, a este respecto, ya en el secado de la dispersión a temperatura ambiente o temperaturas más reducidas, sin que sea necesaria una etapa de templado adicional a temperaturas más elevadas. Típicamente, la interacción física debería aparecer ya a temperatura en el intervalo de 10 a 30 °C. En otros casos también puede templarse a temperatura elevadas, por ejemplo en el intervalo de 30 a 50 °C.

10 La unión se realiza preferentemente mediante un enlace químico covalente, cuando se desee una fortaleza de unión particularmente elevada. A este respecto, la interacción interparticular se logra preferentemente mediante grupos reactivos que producen una interacción química o una reticulación. Es particularmente adecuado usar metacrilato de N-metilol (MAMOL) o acrilato de N-metilol (AMOL). Estos monómeros reactivos se unen preferentemente al núcleo con forma de partícula (preferentemente mediante polimerización por hinchamiento) y, a continuación, se hacen reaccionar mediante reacción redox o térmicamente o durante el proceso de secado, dado el caso también a temperatura ambiente, en la fabricación del cristal. Los grupos de ácido acrílico pueden reticularse por medio de templado a temperatura aumentada en el intervalo de 50 a 100 °C mediante formación de anhídrido. También es posible la formación de anhídrido de ácido maleico. Además, pueden usarse agentes de reticulación tales como aminometilsilano en el suero de la dispersión para lograr una estabilización adicional. Los agentes de reticulación de este tipo también pueden haberse dispuesto, en la producción de los cristales fotónicos, antes en el sustrato de vidrio.

Si se usa acrilato de terc-butilo, que es hidrófobo de por sí, puede lograrse una unión química en la superficie. Mediante la separación de isobuteno posterior, el ácido acrílico hidrófilo unido puede liberarse, que puede reticularse, por ejemplo, mediante formación de sal (con Zn) o formación de anhídrido. También puede usarse para ello una dispersión que contenga ácido acrílico.

El acrilato de terc-butilo también puede añadirse en forma de dispersión, asociándose la partícula hidrófoba a la partícula polimérica o introduciéndose en la misma. Los agentes de reticulación de sal de Zn dan como resultado una estabilidad aumentada en disolventes orgánicos, incluso sin templado.

30 En vez de ácido acrílico, para la formación de sal también puede usarse anhídrido de ácido maleico. Una formación de sal preferente se realiza con $Zn(NH_3)_4(HCO_3)_2$. Las cantidades que se van a usar son conocidas por el experto o pueden determinarse mediante ensayos sencillos.

Pueden estar presentes también diacetonaacrilamida (DAAM) en las partículas y dihidrazida de ácido adípico (ADDH) en el suero, con lo que la formación de dihidrazona y, con ello, una reticulación interparticular a temperatura ambiente sin templado es posible. Las partículas poliméricas que presentan grupos hidroxilo libres, pueden hacerse reaccionar con oligómeros de melamina-formaldehído en el suero (por ejemplo Luwipal®, en particular los tipos 063, 072, 073 y 069), realizándose una reticulación química interparticular. La cantidad de compuestos modificables es preferentemente del 0,01 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso, con respecto a la totalidad de las partículas poliméricas.

40 El uso de acrilato de hidroxietilo (HEA), acrilato de hidroxipropilo (HPA) de anhídrido de ácido acrílico y ácido maleico, en mezcla con tetraborato de sodio da como resultado una reticulación interparticular sin templado.

Según una forma de realización de la invención son preferentes las dispersiones para cristales fotónicos que pueden reticularse interparticularmente mediante radiación UV o pueden estructurarse mediante exposición a modo de imagen tridimensional. A este respecto, pueden aparecer espacios huecos o conducciones a partir de la estructura. La estructuración debería ser más fina, a este respecto, que la longitud de onda de la luz (IR) en el uso posterior como elemento óptico.

Un ejemplo de un agente de reticulación disuelto en el suero de la dispersión lo representa tri(etoxiacrilato) de trimetilolpropano (Laromer® 8863) usando el iniciador UV de Ciba Specialty Chemicals Irgacure 500. La reticulación activada por radiación UV mediante irradiación del cristal fotónico con luz UV da como resultado, a este respecto, la reticulación interparticular y una estabilidad aumentada del cristal. Preferentemente, se usan sistemas de reticulación activados por radiación UV en una cantidad del 0,01 al 20 %, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, de modo particularmente preferente en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, con respecto a las partículas poliméricas.

Irgacure 500 contiene el 50 % de 1-hidroxiclohexilfenilcetona y el 50 % de benzofenona.

55 También es posible proporcionar partículas en dispersión con grupos epóxido sobre la superficie que se activan mediante un donante de ácido activable por radiación UV como catalizador o mediante un iniciador catiónico

5 activable por radiación UV para la reticulación interparticular. Los donantes de ácido activables por radiación UV pueden ser particularmente sales de yodonio o sales de sulfonio, que se usan en una cantidad del 0,01 al 20 %, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, de modo particularmente preferente en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, con respecto a las partículas poliméricas. La proporción de grupos epóxido, con respecto a la totalidad de las partículas poliméricas, es preferentemente, a este respecto, del 0,1 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 10 % en peso.

10 Al usar grupos acrilato de terc-butilo sobre la superficie de las partículas poliméricas puede añadirse un donante de ácido activable por radiación UV que produce la degradación catalítica del acrilato de terc-butilo en ácido acrílico en el cristal preparado a partir de la dispersión. Los sitios sometidos a exposición con radiación UV son, entonces, solubles y pueden eliminarse con una solución acuosa de lejía de sodio. Estos espacios libres pueden llenarse con materiales muy refractivos tales como TiO_2 o silicio, de modo que se genere un cristal fotónico estructurado tridimensionalmente inverso.

15 Debe tenerse en cuenta, en conjunto, que no es necesaria ninguna envuelta cerrada alrededor de la partícula polimérica, sino que es suficiente una presencia a modo de puntos de los componentes reactivos. Las fuerzas de unión entre las partículas poliméricas deben ser lo suficientemente grandes como para superar la presión capilar en el secado del cristal y el ablandamiento de las partículas mediante depresión del punto de fusión mediante las fuerzas de unión.

Fabricación de los cristales fotónicos

20 Para fabricar cristales fotónicos se usan preferentemente las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas en los procedimientos de producción descritos anteriormente.

25 El contenido en sólidos de las dispersiones poliméricas acuosas es, para ello, preferentemente del 0,01 al 60 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,1 al 30 % en peso, de modo muy particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso. A este respecto se usan las dispersiones poliméricas preparadas tal como se ha descrito anteriormente, que preferentemente se sintetizan con un contenido en sólidos del 30 al 60 %, generalmente diluidas con agua desmineralizada.

30 Preferentemente, los cristales fotónicos se conforman sobre un soporte adecuado. Como soportes son adecuados sustratos de vidrio, de silicio, de polímeros naturales o sintéticos, de metal o de otros materiales discrecionales. Los polímeros deben fijarse a la superficie del soporte lo mejor posible. La superficie del soporte, por lo tanto, se somete preferentemente a un pretratamiento químico o físico, para producir una buena humectación y una buena adherencia. La superficie puede pretratarse, por ejemplo, mediante una descarga de corona, recubrirse con adhesivos o hidrofilarse mediante tratamiento con un oxidante, por ejemplo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$.

35 La temperatura de la dispersión polimérica y del soporte se encuentra en la formación de los cristales fotónicos preferentemente en el intervalo de 15 a 70 °C, de modo especialmente preferente de 15 a 40 °C, particularmente a temperatura ambiente (18 a 25 °C). La temperatura se encuentra particularmente por debajo del punto de fusión y por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero.

La producción de los cristales fotónicos se realiza a partir de dispersiones acuosas de las partículas poliméricas preferentemente mediante volatilización del agua.

El soporte y la dispersión polimérica se ponen en contacto.

40 La dispersión polimérica acuosa puede recubrirse sobre el soporte dispuesto horizontalmente, y al volatilizar el agua se forma el cristal fotónico.

Preferentemente el soporte se sumerge al menos parcialmente en la dispersión polimérica diluida. Mediante la evaporación del agua se produce la reducción del menisco y se genera el cristal fotónico sobre los sitios anteriormente humedecidos del soporte.

45 A este respecto, en caso de un ángulo entre el soporte y la superficie del líquido diferente a 90° el orden cristalino, en particular en partículas superiores a 600 nm, se mejora claramente. Con un ángulo de cristalización de 50° a 70° se logra el mejor orden cristalino.

50 En una forma de realización particular, el soporte y la dispersión polimérica pueden moverse mecánicamente uno con respecto a otro, preferentemente con una velocidad de 0,05 a 5 mm/hora, de modo especialmente preferente de 0,1 a 2 mm/hora. Para ello puede extraerse el soporte sumergido lentamente de la dispersión polimérica acuosa y/o la dispersión polimérica puede evacuarse del recipiente, por ejemplo mediante bombeo.

Las partículas poliméricas se ordenan en los cristales fotónicos de forma correspondiente a una estructura reticular. Las distancias entre las partículas corresponden, a este respecto, al diámetro de partícula promedio. El tamaño de partícula (véase anteriormente) y también, con ello, la distancia entre partículas, con respecto al punto de gravedad de las partículas, es preferentemente superior a 600 nm, preferentemente superior a 900 nm.

El orden o la estructura reticular se producen en la fabricación anterior. En particular se produce una estructura reticular fcc (fcc = cúbica centrada en la superficie = *face-centered cubic*), con simetría hexagonal en los planos cristalográficos paralela a la superficie del soporte.

5 Los cristales fotónicos que pueden obtenerse según la invención tienen un orden cristalino muy alto, es decir, preferentemente muestran menos del 10 %, de modo especialmente preferente menos del 5 %, de modo muy especialmente preferente menos del 2 % de la superficie de cada plano cristalográfico una orientación diferente de la del resto del cristal o ninguna orientación cristalina, y hay pocos sitios defectuosos; en particular la proporción de sitios defectuosos o con un orden diferente es, por lo tanto, inferior al 2 %, o el 0 %, con respecto a la superficie en cuestión. El orden cristalino puede determinarse microscópicamente, en particular con la microscopía de fuerza atómica. En este procedimiento se considera la capa superior del cristal fotónico; los datos de porcentaje anteriores sobre la proporción máxima de sitios defectuosos sirven, por lo tanto, en particular para esta capa superior. Los espacios intermedios entre las partículas poliméricas están vacíos, es decir, contienen en todo caso aire.

10 Los cristales fotónicos obtenidos muestran preferentemente una reducción de la transmisión (banda de detención) a longitudes de onda de 1400 nm o superior (a un diámetro de partícula de 600 nm), de modo particularmente preferente de 2330 nm o superior (a un diámetro de partícula de 1000 nm).

Según la invención se pueden obtener cristales fotónicos cuyas regiones de orden cristalino uniforme en al menos una dirección espacial tenga una longitud superior a 100, de modo particularmente preferente superior a 200, de modo muy particularmente preferente superior a 500 μm , especialmente de 1 mm a 20 mm.

20 De modo especialmente preferente, los cristales fotónicos tienen al menos una longitud, de modo particularmente tanto una longitud como una anchura superiores a 200 μm , en particular superiores a 500 μm , especialmente de 1 mm a 20 mm. El espesor de los cristales fotónicos es preferentemente superior a 10 μm , de modo particularmente preferente superior a 30 μm .

Uso de los cristales fotónicos

25 El cristal fotónico puede usarse como plantilla para la producción de un cristal fotónico inverso. Para ello se rellenan los espacios huecos entre las partículas poliméricas según procedimientos conocidos con los materiales deseados, por ejemplo con silicio, y después se eliminan las partículas poliméricas, por ejemplo mediante fusión y eliminación por disolución o mediante eliminación por combustión a altas temperaturas. La plantilla obtenida tiene el orden reticular inverso correspondiente del cristal fotónico anterior.

30 El cristal fotónico o el cristal fotónico inverso fabricado a partir del mismo son adecuados como componente óptico. Si se graban defectos en el cristal fotónico según la invención, por ejemplo usando un láser o una disposición de 2 láseres de fotones o una disposición de láser holográfica y se fabrica el cristal fotónico inverso a partir del mismo, se pueden usar tanto este cristal fotónico modificado como también los cristales fotónicos inversos estructurados correspondientes como componentes ópticos electrónicos, tales como por ejemplo como multiplexor o como semiconductor óptico. A este respecto, es posible una estructuración térmica o también por UV.

35 El cristal fotónico o los espacios huecos del cristal coloidal pueden usarse para la introducción (infiltración) de sustancias inorgánicas u orgánicas.

La invención se explicará con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Abreviaturas usadas:

- 40 NaPS = peroxidisulfato de sodio;
MAMol = N-metilolmetacrilamida;
Texapon NSO = lauriletersulfato de sodio con aproximadamente 2 mol de OE;
MAS = ácido metacrílico
HPA = acrilato de hidroxipropilo
- 45 HEA = acrilato de hidroxietilo
Lutavit C = ácido ascórbico
DVB = divinilbenceno
AMOL = N-metilolacrilamida

Ejemplo de referencia 1

Polimerización en emulsión sin emulsionante sin superficie funcional

En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 1300 g de agua. El contenido del matraz se calentó a continuación y se agitó con una velocidad de giro de 200 min⁻¹. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 85 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor el 10 % de suministro de monómeros, compuesto por 600 g de estireno y el 10 % de una solución de peroxodisulfato de sodio de 6 g de peroxodisulfato de sodio en 114 g de agua y se oxidó previamente durante 5 minutos, después se añadió el resto de la solución de peroxodisulfato de sodio en un periodo de 3 horas. Simultáneamente se dosificó el resto del suministro de monómeros durante 3 horas. Después de finalizar el suministro de monómeros y solución de peroxodisulfato de sodio se agitó durante 3 horas adicionales a 85 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

La composición de las alimentaciones fue la siguiente:

Alimentación previa:

1300,00 g de agua totalmente desmineralizada

Alimentación 1: Alimentación de monómeros

600,00 g de estireno

Alimentación 2: Solución de iniciador

120 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 5 % en agua

Valores de la muestra húmeda:

CAU: Centrifugadora automática

Contenido en sólidos: 29,2 %

Tamaño de partícula promedio en peso en CAU: 624 nm

Índice de polidispersidad IPD (CAU): 0,09

B) Producción de los cristales fotónicos

Deposición vertical sobre el sustrato no perpendicular mediante evaporación a temperatura ambiente.

Un portaobjetos de vidrio de 3 x 8 cm de tamaño para microscopia se purificó con ácido de Caro (H₂O₂:H₂SO₄ en relación 3:7) durante la noche y se hidrofiliizó. El portaobjetos se mantuvo después en un vaso de precipitados en un ángulo de 60° con la horizontal. La dispersión polimérica sin emulsionante se diluyó con agua totalmente desmineralizada a una concentración másica del 0,3 % y se pasó al vaso de precipitados hasta el recubrimiento parcial del portaobjetos. En un armario térmico a 23 °C se evaporó el agua a la mitad, se retiró después el portaobjeto y se secó totalmente.

El cristal fotónico fabricado con ello se representó mediante microscopia de fuerza atómica (AFM, Asylum MFP3D) y presentaba regiones de orden cristalino fcc uniforme en el plano de la superficie del soporte.

Si se dirige radiación láser de 488 nm de longitud de onda (tal como se describe por García-Santamaría y col., PHYSICAL REVIEW B 71 (2005) 195112) con un diámetro de 1 mm sobre la muestra, el modelo de difracción indica la cristalinidad.

El espesor del cristal fotónico sobre el soporte se determinó que era de 40 µm. En la transmisión IR se muestra una banda de detención a 1400 nm con una densidad óptica de 1,7, que se comprueba también en la reflexión IR.

El examen de estabilidad de los cristales que se han fabricado a partir de estas dispersiones se resume en la tabla siguiente. En particular en isopropanol se podía reconocer después de 60 segundos un desprendimiento de gran superficie de partes del cristal del sustrato de vidrio. La interacción de las partículas entre sí en el cristal no era lo suficientemente fuerte para evitar una eliminación por disolución de estas partes de gran superficie.

Independientemente de ello también se podía apreciar mediante la difracción láser que el grado de cristalinidad con el 70 % no era muy alto, es decir, proporciones del 30 % de la superficie eran amorfas.

45

Ejemplo	Composición	Agua	isopropanol	Difracción de láser	Isopropanol 3 h	Ormocer isopropanol 1 día
R1	100 pphm de estireno, 1 pphm de NaPS, Preparación de 2 kg a 200 rpm	Después de aprox. 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de aprox. 60 s FA: desprendimiento de aprox. 8 mm ²	70/90	0 %	0 %

Explicaciones de la tabla:

FA: Fallos de adhesión: en agua o en isopropanol:

- 5 Se desprenden trozos del vidrio o se desprenden trozos del cristal, porque el líquido llega a un sitio defectuoso y de este modo desde debajo del cristal "se hacen saltar". Partiendo de estos sitios se aumentan los huecos en el cristal.

FC: Fallos de cohesión: en agua o en isopropanol:

= se desprenden látices individuales del cristal

Difracción láser antes del tratamiento con agua o disolvente

- 10 (Porcentaje de regiones cristalinas/porcentaje de fcc monocristalino)

Se recogieron dos valores mediante valoración visual de muestras de difracción similares cuando la radiación láser se dirigió a la totalidad de la muestra:

- a) Porcentaje de regiones cristalinas (el valor se reduce cuando hay presencia de regiones amorfas, identificadas como estructuras de anillo en la difracción)
- 15 b) Porcentaje de fcc monocristalinas (modelo de difracción hexagonal en las regiones cristalinas (el valor se reduce cuando la orientación dependiente del ángulo se modifica o en caso de estar presente un modelo casi cúbico (90°), lo que indica una orientación de la capa < 100 >)).

Una muestra perfecta tiene los valores numéricos 100/100, una muestra amorfa tiene los valores numéricos 0/-.

- 20 Además, se llevaron a cabo experimentos de infiltración con isopropanol durante tres horas u Ormocer® e isopropanol durante un día: Para grabar una estructura (defecto) en el cristal coloidal, debe infiltrarse una sustancia fotosensible (o material con índice apropiado). Después de haber grabado los defectos con un láser, el material debe eliminarse a continuación. En este proceso de eliminación se desprende el cristal coloidal del sustrato.

Se llevaron a cabo dos ensayos para cada tipo de muestra, correspondientes al proceso de manipulación necesario para eliminar el material infiltrado, en este caso un Ormocer®.

- 25 Ensayo 1 Disponer la muestra en un baño de isopropanol con agitación reducida (100 rpm) durante un periodo de tres horas

Ensayo 2 Infiltración del material fotosensible durante tres días a temperatura ambiente. Después, se disponen muestras en un baño de isopropanol durante un día, habiéndose reemplazado ocasionalmente el isopropanol. Los valores numéricos indicados indican la superficie porcentual desprendida.

- 30 El Ormocer®, *micro resist technology* GmbH, Köpenicker Str. 325, D-12555 Berlín es un polímero híbrido inorgánico-orgánico. Debido a esta red inorgánica-orgánica las propiedades de ORMOCER® tales como, por ejemplo, dureza, estabilidad con la temperatura y estabilidad química se encuentran entre las de cerámicas inorgánicas o vidrios y las de polímeros orgánicos. El índice de refracción puede adaptarse a las exigencias correspondientes y puede variar en intervalos amplios. Las estructuras de ORMOCER® deseadas se logran mediante fotoestructuración.

- 35 **Ejemplo de referencia 2**

Polimerización en emulsión sin emulsionante y polimerización por hinchamiento

En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 764,47 g de agua. El contenido del matraz se calentó a continuación y se agitó con una velocidad de giro de 200 min⁻¹. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 85 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor el 10 % de suministro de monómeros, compuesto por 350 g de estireno y el 10 % de una solución de peroxodisulfato de potasio de 1,74 g de peroxodisulfato de potasio en 56,26 g de agua y se oxidó previamente durante 5 minutos, después se añadió el resto de la solución de peroxodisulfato de sodio en un periodo de 3 horas. Simultáneamente se dosificó el resto del suministro de monómeros durante 3 horas. Después de finalizar el suministro de monómeros y solución de peroxodisulfato de potasio se agitó durante 3 horas adicionales a 85 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

De esta dispersión se dispusieron 282,69 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 927,01 g de agua, 1,07 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua) y 120 g de estireno. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min⁻¹ y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor una solución de peroxodisulfato de sodio de 0,6 g de peroxodisulfato de sodio en 7,97 g de agua y se polimerizó durante 7 horas. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

De esta dispersión se dispusieron 642,86 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 462,70 g de agua, 0,8 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua) y 90 g de estireno. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min⁻¹ y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor una solución de peroxodisulfato de sodio de 0,67 g de peroxodisulfato de sodio en 8,97 g de agua y se polimerizó durante 7 horas. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

La composición de las alimentaciones fue la siguiente:

Etapa 1:

Alimentación previa:

764,47 g de agua totalmente desmineralizada

Alimentación 1: alimentación de monómeros

350,00 g de estireno

Alimentación 2: Solución de iniciador

58 g de peroxodisulfato de potasio, concentración másica 3 % en agua

Etapa 2:

Alimentación previa:

927,01 g de agua totalmente desmineralizada

282,69 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 1), concentración másica: 28,3 % en agua

1,07 g de Texapon NSO, concentración másica: 28 % en agua

120,00 g de estireno

Alimentación 1: Solución de iniciador

8,57 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 7 % en agua

Etapa 3:

Alimentación previa:

462,70 g de agua totalmente desmineralizada

642,86 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 2), concentración másica: 14 % en agua

0,80 g de Texapon NSO, concentración másica.: 28 % en agua

90,00 g de estireno

Alimentación 1: solución de iniciador

9,64 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 7 % en agua

Valores de la muestra húmeda:

Contenido en sólidos: 14,6 %

5 CAU: 963 nm

IPD (CAU): 0,06

Las partículas poliméricas obtenidas tenían un tamaño de partícula promedio en peso de 963 nm y un índice de polidispersidad de 0,06

10 El examen de estabilidad de los cristales que se fabricaron a partir de estas dispersiones dio valores comparativamente negativos a los del ejemplo de referencia 1. En particular en isopropanol se pudo apreciar después de 60 segundos un desprendimiento de gran superficie de partes del cristal del sustrato de vidrio. La interacción de las partículas entre sí en el cristal no era lo suficientemente fuerte para evitar una eliminación por disolución de estas partes de gran superficie.

15 Mediante la difracción láser pudo apreciarse que el grado de la cristalinidad, casi el 60 %, era incluso aún más reducido que en el ejemplo de referencia 1 anterior, es decir, una proporción del 40 % de la superficie era amorfa.

Ejemplo 3 Hinchamiento + monómeros reactivos sobre la superficie

20 En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 1.928,33 g de agua. El contenido del matraz se calentó a continuación y se agitó con una velocidad de giro de 200 min⁻¹. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 85 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor el 10 % de suministro de monómeros, compuesto por 890 g de estireno y el 10 % de una solución de peroxodisulfato de sodio de 8,9 g de peroxodisulfato de sodio en 169,1 g de agua y se oxidó previamente durante 5 minutos, después se añadió el resto de la solución de peroxodisulfato de sodio en un periodo de 3 horas. Simultáneamente se dosificó el resto del suministro de monómeros durante 3 horas. Después de finalizar el suministro de monómeros y solución de peroxodisulfato de sodio se agitó durante 3 horas adicionales a 85 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

30 De esta dispersión se dispusieron 671,30 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 2.127,84 g de agua, 2,59 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua) y 290 g de estireno. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min⁻¹ y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor durante 5 horas una solución de peroxodisulfato de sodio de 1,45 g de persulfato de sodio en 143,55 g de agua y se polimerizó durante 2 horas a 75 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

35 De esta dispersión se dispusieron 600 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 458,50 g de agua, 0,8 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua), 86,40 g de estireno, 12,00 g de N-metilolmetacrilamida (al 15 % en agua) y 1,8 g de divinilbenceno. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min⁻¹ y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor durante 5 horas una solución de peroxodisulfato de sodio de 0,45 g de persulfato de sodio en 44,55 g de agua y se polimerizó durante 2 horas a 75 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

La composición de las alimentaciones fue la siguiente:

Alimentación previa:

45 1.928,33 g de agua totalmente desmineralizada

Alimentación previa:

Alimentación 1: Alimentación de monómeros

890,00 g de estireno

Alimentación 2: Solución de iniciador

50 178,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 5 % en agua

ES 2 482 092 T3

Etapa 2:

Alimentación previa:

2.127,84 g de agua totalmente desmineralizada

671,30 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 1), concentración másica: 28,8 % en agua

5 2,59 g de Texapon NSO, concentración másica: 28 % en agua

290,00 g de estireno

Alimentación 1: Solución de iniciador

145,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 1 % en agua

Etapa 3:

10 Alimentación previa:

458,50 g de agua totalmente desmineralizada

600,00 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 2), concentración másica: 14,3 % en agua

0,80 g de Texapon NSO, concentración másica: 28 % en agua

86,40 g de estireno

15 12,00 g de N-metilmetacrilamida, concentración másica: 15 % en agua

1,80 g de divinilbenceno

Alimentación 1: Solución de iniciador

45,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 1 % en agua

Valores de la muestra húmeda:

20 Contenido en sólidos: 13,8 %

CAU: 905 nm

IPD (CAU): 0,17

Partículas con superficie reactiva

Ejemplo	Muestra ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	LZH Isopropanol 3 h	LZH Ormozer Isopropanol 1 día
9*	Sin tratamiento	Superficie reactiva	98 pphm de estireno, 2 pphm de MAMol, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	Después de 60 s FA: aprox. 5 mm partiendo del sitio defectuoso	Después de 60 s FC: ninguna estría	95 / 90	0 %	0 %
10	9 h a 100 °C	Superficie reactiva activada		Después de 30 s FA: comienzo del desprendimiento en el menisco después de 60 s aprox. 8 mm ²	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: 0 a 40 s formación de estrías	95 / 90	90 %	80 %
1.1	Sin tratamiento	Superficie reactiva	98 pphm de estireno, 2 pphm de AMol, 0,25 pphm Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	Después de 30 s FA: aprox. 1-5 mm ²	Después de 5 s FC: ligeras estrías - ninguna turbidez después de 1 min ninguna estría más	90 / 90	0 % FA: 1 mm ²	0 %
12	11 h a 100 °C	Superficie reactiva activada		Después de 60 s ninguna modificación	Después de 5 s a aprox. 30 s FC: ligeras estrías después ninguna estría más	90 / 90	95 %	60 %
13	Sin tratamiento	Superficie reactiva	96 pphm de estireno, 2 pphm de MA-Mol, 0,25 pphm Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	90 / 90	0 %	0 %

(continuación)

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	LZH Isopropanol 3 h	LZH Ormoer Isopropanol 1 día
14	13 1 h a 100 °C	Superficie reactiva activada		después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	80 / 90	95 %	90 %
3	Sin tratamiento	Superficie reactiva	96 pphm de estireno, 2 pphm de MA-Mol, 2 pphm de DVB, 0,25 pphm de Texapon NSO, 1 pphm de NaPS, 0,25 pphm de Lutavit C, semillas t. poli.: 60 °C	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	95 / 90	95 %	60 % 1 d ISO a GKP 50 %
4	3 1 h a 100 °C	Superficie reactiva activada		después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	90 / 90	100 %	60 % 1 d ISO a GKP 100 %
5	3 24 h a 90 °C	Superficie reactiva activada		después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	90 / 90	100 %	60 % 1 d ISO a GKP 100 %
6	3 6 h a 95 °C	Superficie reactiva activada	Difracción de láser: para reproducciones de ensayo de inmersión - muestras con, en parte, superficies cristalinas pequeñas ((A<90)/90)	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	90 / 90	100 %	100 %
7	3 3 h a 100 °C	Superficie reactiva activada		después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	90 / 90	100 %	100 %

(continuación)

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción láser	LZH Isopropanol 3 h	LZH Ormocer Isopropanol 1 día
8	3 2 h a 100 °C	Superficie reactiva activada		después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	90 / 90	100 %	100 %
15	Sin tratamiento		98 pphm de estireno, 2 pphm de DAAM, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas, t. poli. 75 °C	después de 60 s FA: la muestra se desprende, el agua se vuelve turbia	Después de aprox. 60 s FA: desprendimiento de aprox. 8 mm ²	70 / 90	0 %	0 %
16	15 + ADDH relación de DAAM : ADDH = 2:1			después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	70 / 90	100 %	100 %
17	15 + ADDH relación de DAAM : ADDH = 4:1			después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	70 / 90	100 %	90 %
18	15 + ADDH relación de DAAM : ADDH = 6:1			después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	70 / 90	90 %	80 %

(continuación)

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción láser	LZH Isopropanol 3 h	LZH Ormocer Isopropanol 1 día
19	15 + ADDH relación de DAAM : ADDH = 8:1			después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	80 / 70	100 %	60 %
20	3 + 0,5 partes de oligómero de melamina-formaldehído		95 pphm de estireno, 5 pphm de HEA, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	80 / 70	90 %	70 %
21	3 + 2 partes (sólido a sólido) de oligómero de melamina- formaldehído Luwipal®		95 pphm de estireno, 5 pphm de HPA, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	80 / 70	100 %	80 %
22	3 + 4 partes (sólido a sólido) de oligómero de melamina- formaldehído Luwipal®		96 pphm de estireno, 4 pphm de AS, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	80 / 70	100 %	90 %
23	3 + 6 partes (sólido a sólido) de oligómero de melamina- formaldehído Luwipal®		95 pphm de estireno, 5 pphm de MAS, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	80 / 70	100 %	90 %

(continuación)

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	LZH Isopropanol 3 h	LZH Isopropanol 1 día Ormocer
24	3 + tetraborato de disodio (la relación molar de HEA : tetraborato de disodio = 2:1)		95 pphm de estireno, 5 pphm de HEA, 0,25 pphm deTexapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	90 / 80	100 %	90 %
25	3 + tetraborato de disodio (la relación molar de HPA : tetraborato de disodio = 2:1)		95 pphm de estireno, 5 pphm de HPA, 0,25 pphm deTexapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	90 / 80	90 %	70 %
26	3 + tetraborato de disodio (la relación molar de AS : tetraborato de disodio = 2:1)		96 pphm de estireno, 4 pphm de AS, 0,25 pphm deTexapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas, polit: 75 °C	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	60 / 90	100 %	80 %
27	3 + tetraborato de disodio (la relación molar de MAS : tetraborato de disodio = 2:1)		96 pphm de estireno, 4 pphm de MAS, 0,25 pphm deTexapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas, t. poli.: 75 °C	después de 60 s FA: ningún desprendimiento	después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	60 / 90	100 %	90 %

La producción de los ejemplos mencionados en las tablas es hasta la 2ª etapa siempre la misma, solo se modificó la composición de la 3ª etapa.

5 **Agentes de reticulación:** Cristales de las dispersiones del ejemplo 13 y del ejemplo 14 y del ejemplo 3 al 8 con agente de reticulación (en cada caso 2 pphm de MAMOL y DVB) muestran una estabilidad claramente mejorada frente a agua e isopropanol.

Se encontró que el templado a 95 °C durante seis horas o a 90 °C durante 24 horas es suficiente para lograr una formación de puentes y una buena capacidad de resistencia frente al isopropanol buena, junto con un efecto de craqueado muy reducido. También, el templado a 95 °C durante una hora dio como resultado ya una capacidad de resistencia esencialmente mejorada en comparación con las muestras no reactivas.

10 **Ejemplos 28 - 33: Partículas con ácido sobre la superficie**

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	Isopropanol 3 h	Ormocer Isopropanol 1 día
28	Sin tratamiento		98 pphm de estireno, 2 pphm de MAS, 0,75 pphm de NaPS, semillas	Inmediatamente: FC/FA: el cristal se disuelve completamente en agua el agua se vuelve turbia	Después de 1 minuto ningún desprendimiento ni ninguna estria FA: en el menisco se puede ver un desprendimiento se puede ver el vidrio libre	60/90	90 % FA: 1 mm ²	50 %
29	28 24 h a 90 °C	templado		Después de 25 s FC: la muestra se disuelve el agua se vuelve turbia	Después de 5 a 30 s FC: formación de estrias después de 1 min FA: en el menisco se puede ver un desprendimiento 1 mm ²	70/90	100 %	80 %
30	0,001 % de amino-metil-silano 24 ha 90 °C	Agente de acoplamiento de silicio + templado**)		Después de aprox. 60 s FA: aprox. 1 mm ²	Después de 20 a 30 s FC: formación de estrias FA: tampoco después de 60 s ningún desprendimiento	50/90	100 %	90 %
31			96 pphm de estireno, 4 pphm de MAS, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas, t. poli. 75 °C	Inmediatamente: FC/FA: el cristal se disuelve completamente en agua el agua se vuelve turbia	Después de 1 minuto ningún desprendimiento ni ninguna estria FA: en el menisco se puede ver un desprendimiento se puede ver el vidrio libre	60/90	90 % FA: 1 mm ²	50 %

(continuación)

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	Isopropanol 3 h	Ormoer Isopropanol 1 día
32			50 ppm de estireno, 50 ppm de t-BA, 0,25 ppm de Texapon NSO, 1 ppm de NaPS, 0,25 ppm de Lutavit C, semillas de t. poli.: 60 °C		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	30/90	50 %	20 %
33			50 ppm de estireno, 50 ppm de t-BA, 0,25 ppm de Texapon NSO, 1 ppm de NaPS, 0,25 ppm de Lutavit C, semillas de t. poli.: 60 °C, después se agita 5 h a 95 °C para producir ácido acrílico a partir de t-BA		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	70/80	90 %	80 %
t-BA = acrilato de terc-butilo **) recubierto de vidrio con amino-metil-silano (sin cadenas de alquilo largas) en fase gaseosa = monocapa								

Ejemplo 28/29:

Al contrario que las otras dispersiones, esta tiene con 2 ppm de MAS una proporción muy hidrosoluble en la envuelta. Por lo tanto, el cristal se disuelve muy bien en agua. Mediante el templado puede ralentizarse esta disolución, presumiblemente mediante la formación de anhídrido interparticular.

- 5 Por debajo de 90 °C la formación de anhídrido de la reticulación interparticular, ciertamente, está presente, pero no es óptima, por encima de 90 °C comienza a ablandarse la partícula de poliestireno y el espacio hueco necesario para la inversión del cristal fotónico entre las esferas se pierde.

Por ello, el resultado de la estabilización del cristal a 90 °C es óptima.

- 10 Las imágenes de difracción del monocristal se registraron con una radiación láser ampliada hasta 1,8 cm. El modelo de dispersión invariable en caso de ampliación de la radiación aumentada prueba que se trata de una superficie de 2 cm x 2 cm de tamaño de superficie de un monocristal.

Ejemplos 34 - 37 Partículas con reticulación de sal con cinc

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	LZH Isopropanol 3 h	LZH Ormocer Isopropanol 1 día
34	3 + ZnCl ₂		96 ppm de estireno, 4 pphm de AS, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas, polit. 75 °C	Inmediatamente: FA/FC: el cristal se disuelve completamente en agua el agua se vuelve turbia	Después de 1 minuto ningún desprendimiento ni ninguna estria FA: en el menisco se puede ver un desprendimiento, se puede ver el vidrio libre	60/90	30 % FA: 1 mm ²	10 %
35	3 + solución de Zn(NH ₃) ₄ (HCO ₃) ₂ + 2 % de Texapon NSO (complejo AS/Zn), sin templado)			Después de 25 s FC: la muestra se disuelve el agua se vuelve turbia	Después de 5 a 30 s FC: formación de estrias después de 1 min	70/90	100 %	80 %
36	3 + solución de Zn(NH ₃) ₄ (HCO ₃) ₂ + 2 % de Texapon NSO (complejo AS/Zn), sin templado)		96 ppm de estireno, 4 pphm de MAS, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,5 pphm de NaPS, semillas, polit. 75 °C	Después de 20 s FC: la muestra se disuelve el agua se vuelve turbia	Después de 5 a 30 s FC: formación de estrias después de 1 min	60/90	100 %	90 %
37	3 + solución de Zn(NH ₃) ₄ (HCO ₃) ₂ + 2 % de Texapon NSO (complejo AS/Zn), sin templado)		50 ppm de estireno, 50 ppm de t-BA, 0,25 pphm de Texapon NSO, 1 pphm de NaPS, 0,25 pphm de Lutavit C, semillas de polit.: 60 °C, descaudado en etapa 5	Después de 25 s FC: la muestra se disuelve el agua se vuelve turbia	Después de 5 a 30 s FC: formación de estrias después de 1 min	70/90	100 %	90 %

AS = ácido acrílico

Para la reticulación se prepara una solución de cinc compuesta por el 16 % de NH_3 , el 12 % de NH_4HCO_3 y el 7% de ZnO .

Los materiales de partida forman después un complejo $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$. El carbonato es un ión más débil que el grupo carboxilo del ácido, con lo que el Zn^{2+} se aloja en este. Al secar la película se volatiliza el amoníaco y el CO_2 .

- 5 Las dispersiones se estabilizaron con Texapon® NSO al 2 %, después se ajustaron con amoníaco a $\text{pH} = 8$ y después se añadió el complejo.

Ejemplo 38 Hinchamiento + monómeros polares sobre la superficie

- 10 En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 1.928,33 g de agua. El contenido del matraz se calentó a continuación y se agitó con una velocidad de giro de 200 min^{-1} . Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 85 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor el 10 % de suministro de monómeros, compuesto por 890 g de estireno y el 10 % de una solución de peroxodisulfato de sodio de 8,9 g de peroxodisulfato de sodio en 169,1 g de agua y se oxidó previamente durante 5 minutos, después se añadió el resto de la solución de peroxodisulfato de sodio en un periodo de 3 horas.
- 15 Simultáneamente se dosificó el resto del suministro de monómeros durante 3 horas. Después de finalizar el suministro de monómeros y solución de peroxodisulfato de sodio se agitó durante 3 horas adicionales a 85 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

- 20 De esta dispersión se dispusieron 671,30 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 2.127,84 g de agua, 2,59 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua) y 290 g de estireno. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min^{-1} y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor durante 5 horas una solución de peroxodisulfato de sodio de 1,45 g de persulfato de sodio en 143,55 g de agua y se polimerizó durante 2 horas a 75 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.
- 25

- 30 De esta dispersión se dispusieron 600 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 468,70 g de agua, 0,8 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua), 85,50 g de estireno y 4,5 g de monoacrilato de butanodiol. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min^{-1} y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor durante 5 horas una solución de peroxodisulfato de sodio de 0,45 g de persulfato de sodio en 44,55 g de agua y se polimerizó durante 2 horas a 75 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

La composición de las alimentaciones fue la siguiente:

- 35 Alimentación previa:

1.928,33 g de agua totalmente desmineralizada

Alimentación 1: Alimentación de monómeros

890,00 g de estireno

Alimentación 2: Solución de iniciador

- 40 178,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 5 % en agua

Etapas 2:

Alimentación previa:

2.127,84 g de agua totalmente desmineralizada

671,30 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 1), concentración másica: 28,8 % en agua

- 45 2,59 g de Texapon NSO, concentración másica: 28 % en agua

290,00 g de estireno

Alimentación 1: Solución de iniciador

145,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 1 % en agua

ES 2 482 092 T3

Alimentación previa:

468,70 g de agua totalmente desmineralizada

600,00 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 2), concentración másica: 14,3 % en agua

0,80 g de Texapon NSO, concentración másica: 28 % en agua

5 85,50 g de estireno

4,50 g de monoacrilato de butanodiol

Alimentación 1: Solución de iniciador

45,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 1 % en agua

Valores de la muestra húmeda:

10 Contenido en sólidos: 13,9 %

CAU: 880 nm

IPD (CAU): 0,27

Partículas con superficie polar

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	Isopropanol 3 h	Ormozer Isopropanol 1 día
39	Sin tratamiento	Envuelta pegajosa	95 ppm de estireno, 5 ppm de HEA, 0,25 pphm deTexapon NSO, 0,5 ppm de NaPS, semillas	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	95 /85	50 % FA: 1 mm ²	80 %
40	39 1 h a 100 °C			Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	85/85		
38	Sin tratamiento	retoculante	95 ppm de estireno, 5 ppm de BDA, 0,25 pphm deTexapon NSO, 0,5 ppm de NaPS, semillas de BDA, monocacilato		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	60/90	100 %	100 %
41	Sin tratamiento	Envuelta pegajosa	95 ppm de estireno, 5 ppm de HPA, 0,25 pphm deTexapon NSO, 0,5 ppm de NaPS, semillas			90/90	50 % FA: 1 mm ²	40 %

La superficie polar de las partículas dio como resultado una interacción física (o también química) de las partículas que ya aumenta de forma extrema sin templado la estabilidad del cristal y se logran los valores de las muestras sometidas a templado reactivas.

Ejemplo 42: Superficies blandas

5 En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 1.928,33 g de agua. El contenido del matraz se calentó a continuación y se agitó con una velocidad de giro de 200 min⁻¹. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 85 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor el 10 % de suministro de monómeros, compuesto por 890 g de estireno y el 10 % de una solución de peroxodisulfato de sodio de 8,9 g de peroxodisulfato de sodio en 169,1 g de agua y se oxidó previamente durante 10 5 minutos, después se añadió el resto de la solución de peroxodisulfato de sodio en un periodo de 3 horas. Simultáneamente se dosificó el resto del suministro de monómeros durante 3 horas. Después de finalizar el suministro de monómeros y solución de peroxodisulfato de sodio se agitó durante 3 horas adicionales a 85 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

15 De esta dispersión se dispusieron 671,30 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 2.127,84 g de agua, 2,59 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua) y 290 g de estireno. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min⁻¹ y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor durante 5 horas una solución de peroxodisulfato de sodio de 1,45 g de persulfato de sodio en 143,55 g de agua y se polimerizó durante 2 horas a 75 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

25 De esta dispersión se dispusieron 600 g en un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo y 355,86 g de agua, 0,8 g de Texapon® NSO (al 28 % en agua), 45,00 g de estireno, 45,00 g de acrilato de n-butilo y 0,05 g de Dissolvine E-Fe 6. El contenido del matraz se agitó después durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min⁻¹ y, a continuación, se calentó. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 60 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor durante 5 horas una solución de peroxodisulfato de sodio de 0,9 g de peroxodisulfato de sodio en 89,10 g de agua y 0,18 g de Lutavit® C en 30 71,82 g de agua y se polimerizó durante 2 horas a 60 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

La composición de las alimentaciones fue la siguiente:

Alimentación previa:

1.928,33 g de agua totalmente desmineralizada

35 Alimentación 1: Alimentación de monómeros

890,00 g de estireno

Alimentación 2: Solución de iniciador

178,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 5 % en agua

Etapas 2:

40 Alimentación previa:

2.127,84 g de agua totalmente desmineralizada

671,30 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 1), concentración másica: 28,8 % en agua

2,59 g de Texapon NSO, concentración másica: 28 % en agua

290,00 g de estireno

45 Alimentación 1: Solución de iniciador

145,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 1 % en agua

Etapas 3:

Alimentación previa:

ES 2 482 092 T3

355,86 g de agua totalmente desmineralizada

600,00 g de semillas (partículas de poliestireno de la etapa 2), concentración másica: 14,3 % en agua

0,80 g de Texapon NSO, concentración másica: 28 % en agua

45,00 g de estireno

5 Etapa 3:

Alimentación previa:

45,00 g de acrilato de n-butilo

Alimentación 1: Solución de iniciador

90,00 g de peroxodisulfato de sodio, concentración másica 1 % en agua

10 Alimentación rédox:

72,00 g de Lutavit C, concentración másica 0,25 % en agua

Valores de la muestra húmeda:

Contenido en sólidos: 14,5 %

CAU: 1105 nm

15 IPD (CAU): 0,101

Ejemplo													
42													
Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico													
Morfología	Envuelta pegajosa												
Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	50 pphm de estireno, 50 pphm de n-BA, 0,25 pphm de Texapon NSO, 1 pphm de NaPS, 0,25 pphm de Lutavit C, semillas t. poli.: 60 °C,												
Agua	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento												
Isopropanol	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrías												
Difracción de láser	90/90**												
Isopropanol 3 h	100 %												
Ormoer Isopropanol 1 día	1 d ISO a GKP 100 %												

5 Un reto en la producción de cristales fotónicos con superficies muy grandes consiste en que en el secado la dispersión para dar películas cristalinas forma grietas muy fácilmente en la superficie que no perturban el orden cristalino, ciertamente, en la orientación, pero sin embargo, convierten los cristales finales en una disposición multicristalina que limita las posibilidades de uso. Estas grietas se conocen en cristalografía como límites intergranulares. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que componentes blandos en la superficie reducen el número de estos límites intergranulares claramente e incluso es posible producir cristales finales en el rango de centímetros exentos de límites intergranulares. Estos componentes blandos en la superficie pueden combinarse también con componentes polares o reactivos en la superficie de las partículas.

10 ***Dispersiones para cristales fotónicos que pueden reticularse interparticularmente con radiación UV o estructurarse tridimensionalmente***

Ejemplos 43 a 46: Tri-(etoxi-acrilato) de trimetilolpropano (Laromer® 8863 de Ciba Speciality Chemicals) acuoso disuelto en suero de la dispersión y reticulación con UV mediante radiación del cristal fotónico con luz UV (por radicales)

15 El iniciador UV es un iniciador por radicales que hincha la superficie de las partículas en las que se introduce y de este modo logra la reticulación.

También es posible con ello una exposición a modo de imagen para la estructuración del cristal fotónico y para fabricar un cristal fotónico inverso.

Reticulación UV por radicales

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	Isopropanol h	Ormoer Isopropanol 1 día
43			100 pphm de estireno, 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,75 pphm de NaPS, semillas, politemp.: 75 °C	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de aprox. 60 s FA: ningún desprendimiento aprox. 10 mm ²	70 / 90	0 %	0 %
44	43 + mezcla con el 1 % de Laromer LR 8863	Activado por UV con el 2 % de Irgacure 500		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	70 / 90	90 %	70 %
45	43 + mezcla con el 2 % de Laromer LR 8863	Activado por UV con el 4 % de Irgacure 500		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	70 / 90	100 %	90 %
46	43 + mezcla con el 3 % de Laromer LR 8863	Activado por UV con el 6 % de Irgacure 500		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrias	70 / 90	100 %	100 %

Ejemplo 47 a 50 Partículas en dispersión con grupos epoxi en la superficie que se activan mediante un iniciador catónico activable por UV para la reticulación interparticular.

- 5 También es posible una exposición a modo de imagen para la estructuración del cristal fotónico y para fabricar un cristal fotónico inverso.

Reticulación UV por cationes

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	Isopropanol 3 h	Ormorcer Isopropanol 1 día
47			90 pphm de estireno, 10 pphm de metacrilato de glicidilo (GMA) 0,25 pphm de Texapon NSO, 0,75 pphm de NaPS, semillas, poltemp.: 75 °C	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de aprox. 60 s FA: desprendimiento aprox. 10 mm ²	70 / 90	0 %	0 %
48	47 <u>BB</u>	2 min iluminado por UV con el 2 % de <u>BB</u>		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrías	70 / 90	90 %	70 %
49	47	2 min iluminado por UV con el 4 % de <u>AA</u>		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrías	70 / 90	100 %	90 %
50	47	2 min iluminado por UV con el 6 % de <u>AA</u>		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrías	70 / 90	100 %	100 %

El metacrilato de glicidilo está unido a las partículas y representa un donante de ácido activado por UV.

Descripción de la sales de diazonio como catalizadores UV

5 La reacción de apertura de anillo de epóxidos se realiza usando ácidos de Lewis en la exposición de sales de diazonio. (Rabek, J.F. (1987), Mechanism of Photophysical and Photochemical Reaction in Polymer: Theory and Practical Applications, Wiley, Nueva York) o (Crivello J.V. ,(1984), Adv. In Polymer Sci., 62,1.)

La actividad de las sales de diazonio depende de la sustitución del anillo de vinilo. Esta sustitución influye también en la sensibilidad, igual que la naturaleza del anión (BF_4^- , Pur_6^- , FeCl_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- ,...)

10 La sensibilización de la descomposición de sales de diazonio en presencia de diferentes donantes de electrones tales como, por ejemplo, cetonas, colorantes e hidrocarburos se ha descrito. (Timpe H.J., (1986), Photopolymer: Prinzipien und Anwendungen. Die Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR, 13N, 1, Leipzig.)

Descripción de la sales de onio como catalizadores UV

15 Para la reticulación interparticular de partículas en dispersión descrita en el presente documento también son adecuadas sales de onio y los complejos organometálicos tales como sales de ferroceno. (Fouassier J.-P. (Ed.), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring - Fundamental and Applications", Hanser Publisher, Múnich, (1995), capítulo 4).

Los compuestos de yodonio y de sulfonio son fotoiniciadores muy activos debido a que producen los ácidos de Bröndstedt como especies iniciadoras.

Se usan las sales de diaril- o triaril-onio y sus derivados de alquilo de cadena larga correspondientes tales como, por ejemplo, Ciba Irgacure 500, una mezcla de benzofenona y 1-hidroxiclohexilfenilcetona (50 : 50).

20 Para la reticulación con UV interparticular en cristales fotónicos son particularmente adecuadas las sales de dialquilfenacil-sulfonio tales como hexafluoroantimoniato de (dodecil-, metil-, fenacil-)sulfonio (**AA**) o hexafluoroantimoniato de (p-(decilfenol)-, fenil-)yodonio (**BB**) (Crivello J.V. y col., RadTech North America, UV&EB Technology, Charlotte, NC, Mayo 2004, Technical Conference Proceedings 2004).

25 Ambos iniciadores UV mencionados en último lugar, (**AA**) y (**BB**) se usaron en los ejemplos 48 a 53 tal como se ha indicado.

Ejemplos 51 a 53: Partículas en dispersión con grupos acrilato de t-butilo (t-BA) en la superficie (análogas al ejemplo 32) y disueltas de forma acuosa en suero con donantes de ácido activables por radiación UV para la degradación catalítica del acrilato de t-butilo para dar ácido acrílico

30 Como donantes de ácido activables por UV para la reticulación son adecuados los mismos compuestos que se han descrito ya anteriormente como sales de onio como iniciadores catiónicos activables por radiación UV, debido a que estos no solo pueden servir como fuente latente de radicales catiónicos, sino también como fuente de un ácido de Bröndstedt en la exposición a radiación UV. Este ácido producido fotoquímicamente es capaz de catalizar la descomposición del acrilato de butilo terciario para dar ácido acrílico e isobuteno. Como ensayo comparativo sirve el ejemplo 32, en el que las partículas en dispersión con acrilato de butilo terciario se han fabricado en la superficie. En este caso se procede no solo como en el ejemplo 33, se agita 5 h a 95 °C, para fabricar a partir de t-BA ya en la dispersión acuosa ácido acrílico sobre la superficie de las partículas, sino que el ejemplo 32 se usa directamente sin templado adicional para los ejemplos 51 a 53 que se mencionan más adelante. El ácido acrílico sobre la superficie no se produce ya en la producción de la dispersión, sino que solo se produce en cristales fotónicos en la superficie de las partículas individuales. Después de la exposición de la totalidad de la superficie o de la exposición a modo de imagen con un láser UV puede producirse en presencia de los catalizadores UV descritos anteriormente sobre la superficie de las partículas en el cristal fotónico el ácido acrílico de forma catalítica en condiciones térmicas relativamente suaves de 15 minutos a 70 °C. Si el cristal fotónico se lava a continuación de forma alcalina a aproximadamente pH 9, las partículas en dispersión sometidas a exposición se desprenden del cristal fotónico. Con ello se produce la estructura tridimensional deseada, caracterizada por espacios huecos (líneas defectuosas) en el cristal fotónico. Este sirve, por ejemplo, como plantilla, es decir, los espacios huecos entre las partículas (que no han sido sometidas a exposición) y las líneas defectuosas, que se han generado mediante exposición y lavado de la totalidad de las partículas en dispersión, pueden llenarse con materiales inorgánicos tales como dióxido de titanio o silicio, que poseen un índice de refracción muy elevado. Después de eliminar por combustión las partículas en dispersión orgánicas permanece un cristal fotónico inverso inorgánico estructurado tridimensionalmente que puede usarse como componente óptico o semiconductor óptico de forma totalmente análoga a semiconductores eléctricos por ejemplo para la producción de ordenadores ópticos. También puede eliminarse por combustión parte de las partículas poliméricas o hacerlas solubles o reticularlas.

55 Es decir, ahora es importante para la estructuración tridimensional del cristal fotónico que también sea posible la exposición a modo de imagen tridimensional del cristal fotónico y, con ello, la producción de un cristal fotónico inverso estructurado tridimensionalmente.

Descomposición catalítica por UV del acrilato de t-butilo para dar ácido acrílico

Ejemplo	Muestra del ejemplo/ Tratamiento térmico	Morfología	Análogo al ejemplo 3 excepto la composición de la 3ª etapa	Agua	Isopropanol	Difracción de láser	Isopropanol h	Omocer Isopropanol 1 día
51	32	Activado por UV con el 4 % de BB y 5 min iluminado por UV y 15 min templado a 70 °C		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrías	30 / 90	90 %	70 %
52	32	Activado por UV con el 4 % de AA y 5 min iluminado por UV y 15 min templado a 70 °C		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrías	30 / 90	100 %	80 %
53	32	Activado por UV con el 6 % de AA y 5 min iluminado por UV y 15 min templado a 70 °C		Después de 60 s FA: ningún desprendimiento	Después de 60 s FA: ningún desprendimiento FC: ninguna formación de estrías	30 / 90	100 %	100 %

El cristal fotónico fabricado a partir de la dispersión mediante secado contiene entre las partículas esféricas espacios huecos. Estos se rellenan de forma isorrefractiva con el iniciador disuelto de forma acuosa, es decir, el índice de refracción de los espacios intermedios rellenos con la solución es idéntico. Con ello puede realizarse la exposición a modo de imagen sin interferencias el cristal de forma tridimensional (dado el caso holográficamente o en proceso de dos fotones). Mediante la exposición con radiación UV (5 minutos en continuo o, por ejemplo, con un láser UV en pulsos) y mediante el postratamiento térmico (5 minutos a 70 °C) las partículas en dispersión se vuelven ahora solubles en el sitio sometido a exposición, debido a que se descompone el acrilato de t-butilo para dar ácido acrílico. Estas regiones sometidas a exposición pueden eliminarse ahora por disolución con una solución acuosa de NaOH (pH 9), de modo que tras el secado y la eliminación del líquido se generan espacios huecos entre las partículas y en los espacios uni-, bi- o tridimensionales sometidos a exposición. Estos espacios se distribuyen ahora a modo de imagen en cristales fotónicos, de forma correspondiente a la exposición a modo de imagen. Todos los espacios libres pueden llenarse ahora con materiales muy refractivos tales como TiO₂ o silicio, de modo que se genere un cristal fotónico estructurado uni-, bi-, o tridimensionalmente inverso.

Cristales fotónicos de partículas poliméricas con interacción interparticular

15 Ejemplos

Ejemplo 54 Cristal fotónico con agente de reticulación químico ftalato de dialilo (DAP) como plantilla estable para la producción de pigmentos colorantes

En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 703,99 g de agua y 1,01 g de semillas de DAP. El contenido del matraz se calentó a continuación y se agitó con una velocidad de giro de 150 min⁻¹. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 85 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se alimentó al reactor el 20 % de una solución de peroxodisulfato de sodio de 4,6 g de peroxodisulfato de sodio en 61,1 g de agua y se oxidó previamente durante 5 minutos y después se añadió el resto de la solución de peroxodisulfato de sodio en un periodo de 4,5 horas. Simultáneamente se dosificó el suministro de monómeros constituido por 250 g de agua, 4,11 g de Disponil FES al 27-28 % (lauriletersulfato de sodio), 2,3 g de lejía de sodio al 25 %, 23 g de ftalato de dialilo, 427,8 g de estireno, 9,2 g de ácido acrílico y 18,27 g de agua (para enjuagar la conducción de alimentación) tal como sigue: Se dosificó el 5 %, el 15 % y el 80 % cada uno en 1,5 horas. Después de finalizar el suministro de monómeros y solución de peroxodisulfato de sodio la dispersión se agitó durante 1 hora a 85 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

30 Valores de la muestra húmeda:

Contenido en sólidos:	30,7 %
TG (HPPS):	353 nm.
IPD (HPPS):	0,021

35 Esta dispersión se secó cuidadosamente dando una película fina. A este respecto, mediante cristalización y posterior reticulación se genera un cristal fotónico particularmente estable mecánicamente grande. Debido a que la reticulación solo tiene lugar en los puntos de contacto de las partículas en dispersión, se genera una fase intersticial de gran volumen. Por ello, el cristal fotónico es adecuado particularmente como plantilla para la inversión con TiO₂ o SiO₂. Después de eliminar por combustión la fase de plantilla orgánica se genera un pigmento colorante inorgánico particularmente estable mecánicamente que brilla en colores intensos, que puede usarse, por ejemplo, en el sector de la cosmética o para barnizado de automóviles.

Ejemplo 56 Cristal fotónico con agente de reticulación químico monoacrilato de butanodiol como plantilla estable para la producción de pigmentos colorantes

1ª etapa:

45 En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 704,02 g de agua y 2,03 g de semillas de DAP. El contenido del matraz se calentó a continuación y se agitó con una velocidad de giro de 150 min⁻¹. Durante este periodo se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 85 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después, se alimentó al reactor el 20 % de una solución de peroxodisulfato de sodio de 4,6 g de peroxodisulfato de sodio en 61,1 valores de la muestra húmeda: Contenido en sólidos: 30,7 % TG (HPPS): 335 nm IPD (HPPS): 0,021 g de agua y se oxidó previamente durante 5 minutos, después se añadió el resto de la solución de peroxodisulfato de sodio en un periodo de 4,5 h. Simultáneamente se dosificó el suministro de monómeros constituido por 250 g de agua, 4,11 g de Disponil FES al 27-28 % (lauriletersulfato de sodio), 2,3 g de lejía de sodio al 25 %, 23 g de ftalato de dialilo, 427,8 g de estireno, 9,2 g de ácido acrílico y 18,27 g de agua (para enjuagar la conducción de alimentación) tal como sigue: Se dosificó el 5 %, el 15 % y el 80 % cada uno en 1,5 horas. Después de finalizar el suministro de monómeros y solución de peroxodisulfato de sodio la dispersión se agitó durante 1 hora a 85 °C. Después se enfrió la dispersión a temperatura ambiente.

Valores de la muestra húmeda:

Contenido en sólidos: 30,3%
 TG (HPPS): 272 nm.
 IPD (HPPS): 0,04

5 2ª etapa:

10 En un reactor con agitador de ancla, termómetro, tubo de entrada de gases, tubos de alimentación y refrigerante de reflujo se dispusieron en primer lugar 223,41 g de agua y 671,43 g de la primera etapa, 156,8 g de estireno y 3,2 g de monoacrilato de butanodiol. El contenido del matraz se agitó a continuación durante 24 horas a temperatura ambiente a una velocidad de giro de 150 min⁻¹. Después de 24 horas de agitación se calentó a 75 °C, periodo durante el cual se alimentó al reactor nitrógeno. Al alcanzar una temperatura de 75 °C la alimentación de nitrógeno se ajustó y se evitó que el aire alcanzara el reactor. Después se añadieron al reactor 80 g de solución de peroxodisulfato de sodio de 0,8 g de peroxodisulfato de sodio en 79,2 g de agua en un periodo de 4 horas. Después de finalizar el suministro de solución de peroxodisulfato de sodio la dispersión se agitó durante 2 horas a 75 °C. Después se ajustó una velocidad de giro de 100 min⁻¹ y se enfrió a temperatura ambiente de forma cuidadosa.

15 Valores de la muestra húmeda:

Contenido en sólidos: 32,4%
 TG (HPPS): 351 nm.
 IPD (HPPS): 0,089

20 Esta dispersión se seca cuidadosamente dando una película fina. A este respecto, mediante cristalización y posterior reticulación se genera un cristal fotónico particularmente estable mecánicamente grande. Debido a que la reticulación solo tiene lugar en los puntos de contacto de las partículas en dispersión, se genera una fase intersticial de gran volumen. Por ello, el cristal fotónico es adecuado particularmente como plantilla para la inversión con TiO₂ o SiO₂. Después de eliminar por combustión la fase de plantilla orgánica se produce un pigmento colorante inorgánico particularmente estable mecánicamente que brilla con colores intensos, que puede usarse, por ejemplo, en el sector de la cosmética o para pintado de automóviles.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de cristales fotónicos inversos, **caracterizado porque** se forman cristales fotónicos a partir de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que no forman películas y presentan, en sus puntos de contacto en el cristal fotónico, sitios de unión que permiten una unión de las partículas mediante enlace físico o químico, sin reducir el volumen de la fase intersticial, denominándose como fase intersticial los espacios huecos remanentes presentes en el cristal fotónico que se forman después de la formación del cristal fotónico a partir de una dispersión acuosa de las partículas poliméricas por volatilización del agua, en más del 30 %, lográndose el enlace químico porque las partículas poliméricas al menos en los puntos de contacto presentan grupos químicos que están unidos a las partículas poliméricas que pueden unirse entre sí covalentemente térmicamente a temperatura ambiente, o lográndose un enlace físico porque las partículas poliméricas al menos en los puntos de contacto presentan grupos químicos unidos que pueden generar entre sí enlaces de puente de hidrógeno, por volatilización del agua, los espacios huecos entre las partículas poliméricas se rellenan con sustancias inorgánicas, tales como silicio, TiO_2 y después las partículas poliméricas se eliminan, estando constituidas las partículas poliméricas, al menos en el núcleo, por más del 70 % en peso de monómeros de hidrocarburo monovalentes y por del 0 al 30 % en peso de monómeros reticulantes.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las partículas poliméricas se eliminan mediante fusión y eliminación por disolución o mediante eliminación por combustión a altas temperaturas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el índice de polidispersidad como medida de la uniformidad de las partículas poliméricas es $< 0,15$, calculándose el índice de polidispersidad con la fórmula $i.p. = (D90 - D10) / D50$, en la que D90, D10 y D50 designan diámetros de partícula para los que rige:
- D90: el 90 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula $< \text{ó} = D90$
- D50: el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula $\leq D50$
- D10: el 10 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula $< \text{ó} = D10$.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las partículas poliméricas están constituidas en más del 90 % por estireno y el agente de reticulación es divinilbenceno.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la producción de las partículas poliméricas se realiza mediante polimerización en emulsión sin emulsionantes.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la producción de las partículas poliméricas se realiza mediante polimerización en emulsión sin emulsionantes y polimerización por hinchamiento.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la polimerización por hinchamiento se realiza en al menos dos etapas.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado porque** la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un procedimiento de alimentación en etapas.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el polímero del núcleo está constituido en más del 90 % por monómeros hidrófobos que no contienen ningún grupo iónico o polar.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** los cristales fotónicos presentan una longitud de arista superior a 200 μm , preferentemente superior a 500 μm , de modo particularmente preferente superior a 2 mm.