

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 956**

51 Int. Cl.:

<b>B05D 1/28</b>	(2006.01)
<b>B05D 5/10</b>	(2006.01)
<b>G03F 7/00</b>	(2006.01)
<b>B05D 1/32</b>	(2006.01)
<b>B82Y 10/00</b>	(2011.01)
<b>B05D 3/12</b>	(2006.01)
<b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2011 PCT/EP2011/061440**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004319**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2011 E 11738658 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2590757**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de superficies finamente estructuradas**

30 Prioridad:

**07.07.2010 DE 102010026490**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2017**

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN  
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)  
Campus D2 2  
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**ARZT, EDUARD;  
KRONER, ELMAR;  
DE OLIVEIRA, PETER WILLIAM;  
DEVIRIM SAM PARMAK, EBRU;  
BÜSCH, FLORIAN;  
URBAN, DIETER;  
SCHWALM, REINHOLD;  
BLÁSI, BENEDIKT;  
NITSCHKE, MICHAEL;  
SPIECKER, HANNES y  
MÜLLER, CLAAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 605 956 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

Procedimiento para la preparación de superficies finamente estructuradas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de superficies finamente estructuradas, especialmente para influir sobre la adhesión, a los recubrimientos así preparados y a su utilización.

5 Es conocido que superficies finamente estructuradas poseen una capacidad de adhesión incrementada. Este tipo de estructuras y procedimientos para su preparación se describen por ejemplo en los documentos EP 513 904 B1, WO 01/49776 A2 o WO 209/053714 A1.

10 Una propiedad particular de tales superficies es su capacidad de adhesión en seco. Por capacidad de adhesión en seco se entiende en el marco de este documento la formación de fuerzas adhesivas entre superficies, sin sustancias que promuevan adhesión, tales como pegamentos. Estas uniones por adhesión se caracterizan también por el hecho de que se pueden separar de nuevo sin dejar residuos.

Tales sistemas de adhesión se basan frecuentemente en una estructuración de la superficie. Sin embargo, en este caso hay que distinguir entre sistemas que requieren una contraestructura especial, por ejemplo, ganchos y ojales, y sistemas que pueden formar fuerzas de adhesión con superficies arbitrarias.

15 Tales sistemas de adhesión se conocen también de la naturaleza, por ejemplo, en las patas de los gecko o en insectos (véase también documento WO 01/49776 A2). Se supone que en tales sistemas las fuerzas de adhesión se basan en las fuerzas de van-der-Waals. La estructuración de la superficie conduce en la contactación a un aumento muy grande de la superficie de contacto y, con ello también de la potencia de las fuerzas de adhesión formadas en la contactación.

20 Estas superficies están frecuentemente estructuradas finamente. Esto significa que presentan oquedades o resaltes con una estructuración inferior a un milímetro. Ventajosamente son superficies microestructuradas. Esto significa que la estructura de la superficie, es decir los resaltes y/o oquedades presentan al menos una dimensión en el intervalo de al menos 100 nm, preferentemente al menos 150 nm, de modo particularmente preferido al menos 200 nm, muy particularmente preferido al menos 250 nm, e inferior a 1 mm, preferentemente inferior a 750 µm, de modo particularmente preferido inferior a 500 µm, muy particularmente preferido inferior a 250 µm, especialmente inferior a 100 µm, especialmente inferior a 50 µm, incluso inferior a 30 µm y desde luego, inferior a 20 µm. Ventajosamente, presentan en este intervalo al menos dos dimensiones respectivamente independientes entre sí.

Para preparar estas superficies finamente estructuradas de forma sencilla y barata, se ofrece la conformación de una matriz con polímeros o mezclas de polímeros.

30 La mezcla de polímeros ha de cumplir las siguientes propiedades y requisitos:

1. Baja viscosidad de la mezcla de polímeros para posibilitar una fluencia rápida, total y uniforme en la matriz;
2. Preferentemente un polímero curable por radiación, para posibilitar el curado inmediato y particularmente rápido. Es menos preferido, aunque sea razonable, un curado térmico o químico en los tiempos de contacto entre sustrato y plantilla de la estructura (matriz), planificados;
- 35 3. Alta fidelidad de formas y escasa merma del material desde el estado previo al estado posterior al curado por radiación, puesto que es muy importante la conformación exacta de la estructura (es decir la conformación de la estructura de la matriz) para las propiedades finales de la estructura de la superficie del sustrato.
- 40 4. Dureza y elasticidad del material polímero curado, para obtener una óptima estructura de superficie adhesiva en seco.

Se llega así a un equilibrio entre la viscosidad de la mezcla de polímeros al aplicar la mezcla de polímeros, y la elasticidad de la mezcla de polímeros curada.

45 Sin embargo, hay que considerar aquí, que una baja viscosidad se consigue generalmente con compuestos de bajo peso molecular capaces de polimerizar. Sin embargo, estos presentan una elevada densidad de grupos capaces de polimerizar, es decir llevan a una elevada reticulación del polímero, lo que da lugar a una elevada dureza, que por lo regular corresponde a una elevada fragilidad, de manera que las estructuras curadas de este modo ya no se pueden separar de la matriz, respectivamente se rompen al separarlas de las finas estructuras de la matriz.

Una disminución de la densidad de grupos capaces de polimerizar, es decir un incremento del peso molecular lleva, sin embargo, a un incremento de la viscosidad con las siguientes desventajas:

50 A partir del documento DE 100 01 135 A1 se conoce un procedimiento para la preparación de superficies finamente estructuradas, en el cual en una masa de recubrimiento tixotrópica curable por radiación, con una viscosidad

superior a 30 Pas, se estampa una fina estructura, la superficie estampada se separa del dispositivo de estampado y se endurece por radiación.

5 Es desfavorable que con este tipo de masas de recubrimiento altamente viscosas no se puedan llenar completamente las finas estructuras, de manera que a partir de una matriz solo se pueden formar estructuras planas.

Esto se pone de manifiesto con ayuda de la estructura representada en la Figura 1 del documento DE 100 01 135 A1, la cual con un diámetro en la base de aproximadamente 1,4  $\mu\text{m}$  solo presenta una altura de aproximadamente 150 nm, es decir una relación de aspecto (relación de la altura de la estructura al diámetro (AR; aspecto ratio)) de tan solo 0,11.

10 Del documento DE 10 2007 021249 A1 se conoce un procedimiento para la preparación de superficies estructuradas, en el cual una masa de recubrimiento se cura por radiación, permaneciendo en la superficie sin curar una fina capa de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  a causa de la inhibición de oxígeno, la cual a continuación se estructura por imprimación de una matriz, y se puede curar definitivamente en una segunda etapa.

15 Es desventajoso en este procedimiento que la capa superior, a pesar de la inhibición del oxígeno, no esté sin curar, sino que al menos en parte está curada. Esto provoca en esta capa superior un incremento de la viscosidad de la masa de recubrimiento con todas las desventajas que ya se han descrito en el documento DE 100 01 135 A1.

20 El documento WO 2008/124180 A1 describe la preparación de superficies microestructuradas con masas de recubrimiento curables por radiación. El documento WO 2009/158631 A1 describe un procedimiento para la conformación de superficies nanoestructuradas, las cuales pueden ser curadas por radiación. El documento WO 2009/128946 A1 describe la preparación de sellos para la estructuración de superficies, especialmente fotolacas.

#### Objeto

Objeto de la invención es indicar un procedimiento que permita preparar de forma sencilla y barata superficies finamente estructuradas, con altas relaciones de aspecto.

#### Solución

25 El problema se resuelve por medio de la invención con las características de las reivindicaciones independientes. Perfeccionamientos ulteriores de la invención se caracterizan en las reivindicaciones subordinadas. El texto del conjunto de reivindicaciones se hace por lo tanto teniendo en cuenta el contenido de esta descripción. La invención comprende también todas las combinaciones razonables y, especialmente, todas las combinaciones mencionadas en las reivindicaciones independientes y/o dependientes.

30 A continuación, se describirán más detalladamente etapas individuales del procedimiento. Las etapas no se tienen que llevar a cabo necesariamente en el orden indicado, y el procedimiento a describir puede presentar también otras etapas, no citadas.

35 El problema se resuelve por un procedimiento para la preparación de superficies recubiertas, finamente estructuradas, preferentemente con una relación de aspecto de al menos 0,5, para influir sobre la adhesión, el cual comprende las etapas:

- a) Aplicación de al menos una masa de recubrimiento sobre al menos un sustrato;
- b) Conformación de una estructura fina mediante una matriz, que presenta el negativo de una estructura fina, en donde
  - B1) la matriz se presiona sobre la masa de recubrimiento sobre el sustrato o
  - 40 B2) el sustrato de la etapa a) contiene la matriz;
- c) Curado de la masa de recubrimiento finamente estructurada, así obtenida, con obtención de un recubrimiento endurecido;
- d) Separación de la matriz del recubrimiento finamente estructurado, pudiendo llevarse a cabo también las etapas d) y c) en orden inverso, y

45 en donde

- la masa de recubrimiento en estado exento de disolvente, antes de su aplicación sobre el sustrato presenta una viscosidad [viscosimetría de rotación según DIN 53018-1 con geometría placa/cono, a 25°C; atemperado: Peltier; dispositivo de medición: HC 60/1 con una proporción de cizalla (pendiente de cizalladura) D entre 10 y 1.000, preferentemente 400  $1 \cdot \text{s}^{-1}$ ] bajo 10 Pas, preferentemente bajo 1 Pas, de modo particularmente preferido entre 20 mPas y 1 Pas, y

50

- el recubrimiento curado presenta un módulo E [indentación con punzón Berkovich, carga entre 0,1 y 1 mN según el módulo de la muestra a determinar; tiempo de comprensión 10 s; tiempo de mantenimiento 30 s y tiempo de retirada 10 s, calibrado sobre policarbonato] de al menos 1 y hasta 2000, preferentemente 1 a 1000, de modo particularmente preferido 2 a 100 MPa.

5 En otra forma de ejecución de la invención las viscosidades de las masas de recubrimiento en estado exento de disolventes se sitúan entre 10 mPas y 600 mPas, preferentemente hasta 500 mPas, de modo particularmente preferido hasta 400 mPas, muy particularmente preferido hasta 300 mPas y especialmente hasta 250 mPas, y el módulo E de las masas de recubrimiento curadas, entre 20 y 20 MPa.

10 Estas masas de recubrimiento posibilitan que la matriz se llene completamente y que la estructura se mantenga al separar la matriz. De otro modo, existe el riesgo de que la estructura se colapse o se derrita.

15 Con las viscosidades anteriormente indicadas de las masas de recubrimiento exentas de disolventes y el módulo E de las masas de recubrimiento curadas es posible obtener por primera vez microestructuras con las relaciones de aspecto exigidas preferentemente conforme a la invención, de al menos 0,5, preferentemente al menos 0,7, de modo particularmente preferido al menos 0,9, muy particularmente preferido al menos 1, especialmente al menos 1,3 y en especial al menos 1,5.

El límite superior para la relación de aspecto, independientemente de esto se sitúa preferentemente en 100, 50, 20, 15, 10 o 5. En el caso de estructuras jerárgicas la relación de aspecto indica la relación de aspecto del nivel más alto de jerarquía.

20 En el marco de este escrito se entiende por masa de recubrimiento un compuesto o una mezcla de compuestos esencialmente no polimerizada, líquida, con una viscosidad indicada con más detalle, que se puede polimerizar por medio de un mecanismo arbitrario, por ejemplo, por un iniciador contenido en la masa de recubrimiento o por una influencia externa. En el caso de la polimerización se puede tratar, por ejemplo, de una policondensación o de una polimerización iónica o por radicales, preferentemente catiónica o por radicales, particularmente preferida una polimerización por radicales. En este caso, por polimerización se entiende una multiplicación del peso molecular medio del compuesto.

25 En el marco de este escrito se entiende por un recubrimiento el polímero obtenible por polimerización de una masa de recubrimiento, que por lo regular presenta un peso molecular de al menos diez veces, preferentemente de al menos veinte veces, particularmente preferido con al menos cincuenta veces el peso molecular medio del compuesto utilizado.

30 En el marco de este escrito, si no se indica otra cosa, se entiende por viscosidad el resultado de la medición según DIN 53018-1 [viscosimetría de rotación con geometría placa/cono a 25°C; regulación de temperatura: Peltier; dispositivo de medición: HC 60/1 a una pendiente de cizalladura D de  $10 - 1.000 \text{ s}^{-1}$ ]. En este caso hay que tener en cuenta que en la determinación de la viscosidad el disolvente eventualmente contenido en la masa de recubrimiento se haya eliminado esencialmente, es decir el disolvente eventualmente contenido en la masa de recubrimiento se haya eliminado como mínimo en un 90% en peso, preferentemente en al menos un 95%, particularmente preferido en al menos un 98% y con muy especial preferencia en al menos un 99%. Disolventes son en este caso aquellos componentes de una masa de recubrimiento fácilmente volátiles, que después del mecanismo de polimerización no se incorporan en el polímero y que en esencia pueden ser eliminados por secado de la masa de recubrimiento a temperaturas de hasta 100°C a lo largo de un espacio de tiempo de hasta 1 hora.

40 En el marco de este escrito se entiende por módulo E una indentación con punzón Berkovich, carga entre 0,1 y 1 mN según el módulo de la muestra a determinar. En este caso el módulo E se determina en una muestra no estructurada del material que se ha de utilizar para la estructuración.

45 Una forma de ejecución preferida de la presente invención se da cuando el recubrimiento curado presenta una temperatura de transición vítrea (determinada conforme a la norma ASTM D3418-03 con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min) de como mínimo la temperatura ambiente, preferentemente de como mínimo 25°C, particularmente preferido con de como mínimo 30°C, muy especialmente preferido de como mínimo 35°C, y en particular de como mínimo 40°C.

50 La masa de recubrimiento aplicada en la etapa a) conforme a la invención es curable por radiación. Otros mecanismos de curado no conformes a la invención son, por ejemplo, curado físico, curado térmico, curado químico o curado por radiación. En este caso se entiende por un curado físico la simple evaporación del disolvente con formación del recubrimiento.

55 Un curado térmico significa en este caso un mecanismo de curado que es atribuible a una temperatura por encima de la temperatura ambiente. Esto puede ser, por ejemplo, por la formación de radicales o de iones, preferentemente de radicales de un iniciador que se descompone a temperaturas elevadas e inicia así una polimerización por radicales, respectivamente iónica. Ejemplos de tales iniciadores activables químicamente son aquellos que presentan un periodo de descomposición medio a 80° de menos de 100 horas, como se describe en "Polimer Handbook", 2. Edición, Wiley & Sons, New York.

Por curado químico se entiende en este caso la reacción de distintos componentes con grupos reactivos complementarios, por ejemplo, en el sentido de una policondensación.

5 Masas de recubrimiento seleccionadas curables según este mecanismo son masas de recubrimiento de poliisocianato de uno o dos componentes, de poli-isocianatos que pueden ser bloqueados opcionalmente, y de pololes, así como de estructuras de siloxano.

Ejemplos de estos últimos son silicona, polidimetilsiloxano (PDMS), por ejemplo Sylgard® 184 de la razón social Dow Corning, y polivinilsiloxano.

Ejemplos de poliisocianatos para el primer caso están caracterizados por regla general como sigue:

10 La función NCO media de tales compuestos supone por regla general como mínimo 1,8 y puede llegar hasta 8, preferentemente de 2 a 5 y particularmente preferido de 2,4 a 4.

El contenido en isocianatos después de la oligomerización, calculado como NCO = 42 g/mol, mientras no se indique de otra forma, por regla general es de 5 a 25% en peso.

En el caso de los poliisocianatos se trata, por ejemplo, de los siguientes compuestos:

15 1) poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Particularmente preferidos son aquí los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos o cicloalifáticos y especialmente los basados en hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. En el caso de los anteriores isocianuratos se trata especialmente de tris-isocianatoalquil-, respectivamente tris-isocianatocicloalquil-

20 isocianuratos, que representan trimeros cíclicos de los diisocianatos o mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30% en peso, especialmente 15 a 25% en peso y una funcionalidad NCO media de 2,6 a 8.

25 2) poliisocianatos que presentan grupos uretdiona con grupos isocianato unidos aromática, alifática y/o cicloalifáticamente, preferentemente unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente y especialmente los derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. En el caso de uretdiondiisocianatos se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos.

30 Los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona con grupos isocianato se obtienen mezclados con otros poliisocianatos, especialmente con los citados bajo 1). Para ello, los diisocianatos pueden reaccionar en unas condiciones de reacción bajo las cuales se forman tanto los grupos uretdiona como también los demás poliisocianatos, o primero se forman los grupos uretdiona y estos se transformen a continuación en los demás poliisocianatos o los diisocianatos se transforman primero en los demás poliisocianatos y estos a continuación se transforman en productos que contienen grupos uretdiona.

35 3) poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato unidos aromática, cicloalifática y/o alifáticamente, preferentemente cicloalifáticamente, o grupos isocianato unidos alifáticamente, especialmente tris-(6-isocianatohexil)-biuret o sus mezclas con su homólogo superior. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan en general un contenido de NCO de 18 a 22% en peso y una funcionalidad NCO media de 2,8 a 6.

40 4) poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o grupos alofanato con grupos isocianato unidos aromática, alifática y/o cicloalifáticamente, preferentemente alifática o cicloalifáticamente, como los que se obtienen por ejemplo por reacción de cantidades en exceso de diisocianato, por ejemplo, hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato, con alcoholes mono- o poli-valentes. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o grupos alofanato tienen generalmente un contenido de NCO de 12 a 24% en peso y una funcionalidad NCO media de 2,5 a 4,5. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o grupos alofanato se pueden obtener sin catalizar o preferentemente en presencia de catalizadores tales como, por ejemplo, carboxilatos de amonio o hidróxidos de amonio, o catalizadores de alofanatización, por ejemplo

45 compuestos de Zn(II), en presencia respectivamente de alcoholes mono-, di- o poli-valentes, preferentemente alcoholes monovalentes.

5) poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, derivados preferentemente de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Estos poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona son accesibles a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

50 6) poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona, derivados preferentemente de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Estos poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona se pueden obtener mediante catalizadores especiales a partir de diisocianatos.

7) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

8) Poliisocianatos modificados con carbodiimida.

- 9) Poliisocianatos hiperramificados, como se conocen por ejemplo de los documentos DE 100 13 186 A1 o DE 100 13 187 A1.
- 10) Prepolímeros de poliuretano-poliisocianato, a partir de di- y/o poli-isocianatos con alcoholes.
- 11) Prepolímeros de poliurea-poliisocianato.
- 5 12) Los poliisocianatos 1) – 11), preferentemente 1), 3), 4) y 6) después de su preparación se pueden transformar en poliisocianatos que presentan grupos biuret o grupos uretano/alofanato con grupos isocianato unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferentemente grupos isocianato unidos (ciclo)alifáticamente. La formación de grupos biuret tiene lugar por ejemplo por adición de agua o por reacción con aminas. La formación de grupos uretano y/o alofanato tiene lugar por reacción con alcoholes
- 10 mono-, di- o polivalentes, preferentemente monovalentes, eventualmente en presencia de catalizadores adecuados. Estos grupos isocianato que presentan grupos biuret o grupos uretano/alofanato presentan en general un contenido de NCO de 18 a 22% en peso y una funcionalidad NCO media de 2,8 a 6.
- 13) Policianatos modificados en hidrófilos, es decir poliisocianatos que junto a los grupos descritos bajo 1-12 contienen aquellos que formalmente se crean por adición de moléculas con grupos NCO reactivos y grupos hidrofílicos, a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. En el caso de estos últimos, se trata de grupos no iónicos tales como óxido de alquilpolietileno y/o iónicos, los cuales se derivan de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o ácido sulfónico, respectivamente de sus sales.
- 15 14) Poliisocianatos modificados para aplicaciones Dual Cure, es decir poliisocianatos que junto a los grupos descritos bajo 1-12 contienen aquellos que formalmente se crean por adición de moléculas con grupos NCO reactivos y grupos reticulables por radiación UV o actínica, a los grupos poliisocianato de las moléculas anteriores. En el caso de estas moléculas se trata por ejemplo de hidroxialquil(meta)acrilatos y otros compuestos hidroxivinílicos.
- 20

Los diisocianatos y poliisocianatos anteriormente citados se pueden presentar también, al menos en parte, en forma bloqueada.

- 25 Clases de compuestos empleados para el bloqueo se describen en D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999), 41, 1-83 (2001) así como 43, 131-149 (2001).

Ejemplos de clases de compuestos empleados para el bloqueo son fenoles, imidazoles, triazoles, pirazoles, oximas, N-hidroxiimidaz, ésteres del ácido hidroxibenzoico, aminas secundarias, lactamas, cetonas cíclicas CH-ácidas, ésteres del ácido malónico o alquilacetoacetatos.

- 30 El poliisocianato se puede seleccionar del grupo constituido por isocianuratos, biuretes, uretanos y alofanatos, preferentemente del grupo constituido por isocianuratos, uretanos y alofanatos, particularmente preferido del grupo constituido por isocianuratos y alofanatos, especialmente se trata de un poliisocianato que contiene grupos isocianurato.

- 35 En el caso de los polioles se puede tratar por ejemplo de poli(acrilato)polioles, poliésterpolioles, poliéterpolioles, poliuretanpolioles; poliureapolioles; poliésterpoliacrilato-polioles; poliésterpoliuretanpolioles; poliuretanpoliacrilato-polioles, resinas alquídicas modificadas con poliuretano; poliésterpoliuretanpolioles modificados con ácidos grasos, copolimerizados con aliléteres, polimerizados de injerto de los grupos de sustancias citadas con, por ejemplo, diferentes temperaturas de tránsito vítreo, así como mezclas de los citados polioles. Son preferidos los poli(acrilato)polioles, poliésterpolioles y poliéterpolioles.

- 40 Índices OH preferidos, medidos según DIN 53240-2 son 40-350 mg de KOH/g de resina sólida para poliésteres, preferentemente 80-180 mg KOH/g de resina sólida y 15-250 mg de KOH/g de resina sólida para poli(acrilato)oles, preferentemente 80-160 mg de KOH/g.

Además, los polioles pueden presentar un índice de acidez conforme a DIN EN ISO 3682 hasta 200 mg de KOH/g, preferentemente hasta 150 y particularmente preferido hasta 100 mg de KOH/g.

- 45 Los poli(acrilato)polioles presentan preferentemente un peso molecular  $M_n$  en número de al menos 100, particularmente preferido de al menos 2000 y muy preferentemente preferido de al menos 5000 g/mol. En principio, el peso molecular puede ser ilimitado hacia arriba, preferentemente puede ser hasta 200.000, particularmente preferido hasta 100.000, muy particularmente preferido hasta 80.000 y especialmente hasta 50.000 g/mol.

- 50 El índice de hidróxido se produce esencialmente por introducción por polimerización de monómeros portadores de grupos hidroxilo.

Estos pueden ser por ejemplo monoésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico (en este documento indicado abreviadamente como ácido (meta)acrílico), con di- o poli-oles que presentan preferentemente 2 a 20 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol,

5 trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, neopentilglicoléster del ácido hidroxipivalínico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3-, y 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-, 1,3-, o 1,4-ciclohexanodiol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritrita, ditrimetilolpropano, dipentaeritrita, sorbita, manita, diglicerol, trefta, eritrita, adonita (ribita), arabita (lixita), xilita, dulcita (galactita), maltita, isomaltita, poli-THF con un peso molecular entre 162 y 4500, preferentemente 250 a 2000, poli-1,3-propanodiol o propilenglicol con un peso molecular entre 134 y 2000 o polietilenglicol con un peso molecular entre 238 y 2000.

10 Preferidos son 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 2- o 3-hidroxiethylacrilato, 1,4-butanodiolmonoacrilato o 3-(acriloloxi)-2-hidroxiethylacrilato y particularmente preferido 2-hidroxiethylacrilato y/o 2-hidroxiethylmetacrilato.

15 Los monómeros portadores de grupos hidroxilo se añaden a la copolimerización mezclados con otros monómeros polimerizables, preferentemente polimerizables por radicales, preferentemente aquellos constituidos por más de 50% en peso de C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alquil(meta)acrilato, ácido (meta)acrílico, aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C, ácidos carboxílicos que contienen ésteres vinílicos de hasta 20 átomos de C, halogenuros vinílicos, hidrocarburos no aromáticos con 4 a 8 átomos de C y 1 o d dobles enlaces, nitrilos insaturados y sus mezclas. Particularmente preferidos son los polímeros que se componen de más de 60% en peso de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>-alquil(meta)acrilatos, estireno y sus mezclas, vinilimidazol o sus mezclas.

20 Además de esto, los polímeros pueden contener otros monómeros, por ejemplo, glicidilepoxiésteres del ácido (meta)acrílico, ácidos insaturados etilénicamente, especialmente ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido o amidas de ácido.

Otros polioles son, por ejemplo, poliésteroles tales como los que se pueden obtener por condensación de ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos con polioles, especialmente dioles. Para garantizar una funcionalidad del poliésterpoliol adecuada para la polimerización se emplean también parcialmente trioles, tetroles, etc. tal como también ácidos tribásicos

25 Poliésterpolioles se conocen por ejemplo de la Ullmans Encyclopedie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, págs. 62 a 65. Se emplean preferentemente los poliésterpolioles que se obtienen por reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos carboxílicos libres se pueden utilizar también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o de sus mezclas para la preparación de los poliésterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y eventualmente pueden estar sustituidos con átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplo de ellos se pueden citar:

35 ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido o-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azeláico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azeláico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, ácidos grasos dímeros, sus isómeros y productos de hidrogenación, así como derivados esterificables, tales como anhídridos o dialciloésteres, por ejemplo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alquilésteres, preferentemente metil-, etil- o n-butil-ésteres de los ácidos citados. Preferidos son ácidos dicarboxílicos de la fórmula general HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-COOH, en donde y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, particularmente preferido ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

45 Como alcoholes polivalentes para la preparación de los poliésteroles entran en consideración 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-hexilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, poli-THF con una masa molar entre 162 y 4500, preferentemente 250 a 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1178, poli-1,2-propanodiol con una masa molar entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 458, neopentilglicol, neopentilglicoléster del ácido hidroxipivalínico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, pentaeritrita, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritrita, sorbita, manita, diglicerol, trefta, eritrita, adonita (ribita), arabita (lixita), xilita, dulcita (galactita), maltita o isomaltita los cuales pueden estar alcoxilados tal como se describió anteriormente.

50 Preferidos son los alcoholes de la fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH, en donde x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Preferidos son etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Más preferido es neopentilglicol.

55 Además, se pueden considerar también policarbonatodioles, como los que se pueden obtener por reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular citados como componentes constructivos de los poliésterpolioles.

Adecuados son también poliésterdioles en base de lactonas, tratándose de homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferentemente de productos de aneación de lactonas que presentan grupos hidroxilo en posiciones finales, a moléculas difuncionales de inicio, adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferentemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{OH}$ , en donde z es un número de 1 a 20, y un átomo de H de una unidad metileno puede estar sustituido también con un radical  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alquilo. Ejemplos son  $\epsilon$ -caprolactona,  $\beta$ -propiolactona,  $\gamma$ -butirolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftalínico o pivalolactona, así como sus mezclas. Componentes de inicio adecuados son, por ejemplo, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular citados anteriormente como componentes constructivos de los poliésterpolioles. Los correspondientes polimerizados de la  $\epsilon$ -caprolactona son particularmente preferidos. También poliésterdioles o poliéterdioles inferiores se pueden utilizar como iniciadores para la preparación de los polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactona se pueden emplear también los correspondientes policondensados, químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Además, como polímeros son también adecuados los poliéteroles, los cuales se pueden preparar por adición de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno a componentes H-activos. Igualmente son adecuados los policondensados de butanodiol.

Además de esto, se pueden emplear ácidos carboxílicos hidroxifuncionales, tales como, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbutírico.

En el caso de polímeros, se puede tratar naturalmente también de compuestos con grupos amino primarios o secundarios.

En este caso, se puede tratar, por ejemplo, de poli-N-vinilformamida al menos parcialmente hidrolizada o de polialquileniminas, particularmente polietileniminas.

La preparación de los polimerizados de N-vinilformamida se conoce desde hace tiempo (véase por ejemplo el documento EP 71 050 B1, corresponde a US 4, 421, 602).

Junto a los (co)polimerizados no iónicos se obtienen copolimerizados catiónicos de N-vinilformamida de forma particularmente sencilla, escindiendo hidrolíticamente homopolimerizados de N-vinilformamida con cantidades definidas de ácido o base hasta el deseado grado de hidrólisis, tal como se describe en el documento EP 71 050 A1. En este caso, los grupos amino que se forman en la cadena polímera, según el valor del pH de la solución, están más o menos protonizados y confieren así al polímero un carácter catiónico.

Por (co)polimerizados no iónicos se entienden en este caso conforme a la invención aquellas N-vinilformamidas que contienen (co)polimerizados en estado polimerizado, los cuales independientemente del valor del pH no contienen cargas algunas. Estos pueden ser, por ejemplo, poli-N-vinilformamida sin escindir o copolímeros de N-vinilformamida y monómeros neutros.

También se pueden utilizar conforme a la invención copolimerizados catiónicos, que contienen polimerizados N-vinilformamida.

La preparación de copolimerizados catiónicos de N-vinilformamida y de un monómero básico soluble en agua tales como, por ejemplo, alquilacrilamidas de N-trialquilamonio, alquilacrilamidas de N-dialquilamonio al menos parcialmente protonizadas, alquilmetacrilamidas de N-trialquilamonio, metacrilamidas de N-dialquilamonio parcialmente protonizadas, alquilacrilésteres de N-trialquilamonio, alquilacrilésteres de N-dialquilamonio parcialmente protonizados, alquilmetacrilésteres de N-trialquilamonio, alquilmetacrilésteres de N-dialquilamonio parcialmente protonizados y/o sales de dialildialquilamonio, así como su utilización como coadyuvantes de floculación y deshidratación para el tratamiento de aguas residuales y lodos, se describen en el documento EPO 464 043 B1 (corresponde a US 5,225,088).

Por ejemplo, como monómeros catiónicos solubles en agua se pueden copolimerizar cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de dialildietilamonio, metosulfato de dialildimetilamonio, metosulfato de dialildietilamonio, metosulfato de N-(2-trimetilamonio)etilacrilamida o etosulfato de N-2-(etil-dimetil)amoniometilmetacrilamida o mezclas de ellos, con N-vinilformamida tal como se describe en el documento EP 0 464 043 B1, obteniéndose así copolimerizados catiónicos adecuados para su utilización en las pinturas para extender.

El (co)polimerizado contiene en general los siguientes monómeros en forma incorporada por polimerización:

N-vinilformamida:

50-100% en peso, preferentemente 80-99,5% en peso, particularmente preferido 90-99% en peso y de modo muy particularmente preferido 95-99% en peso.

Monómero(s) catiónico(s) soluble(s) n agua:

0-20% en peso, preferentemente 0,5-10% en peso, particularmente preferido 1-5% en peso y de modo muy particularmente preferido 1-5% en peso.

Otro(s) monómero(s):

5 0-30% en peso, preferentemente 0-10% en peso, particularmente preferido 0-5% en peso y de modo muy particularmente preferido 0% en peso.

10 Como otros monómeros se pueden copolimerizar monómeros insaturados etilénicamente, en sí conocidos por el experto en la materia. Especialmente adecuados son ésteres del ácido (meta)acrílico con alcoholes que presenta 1 a 20 átomos de C, por ejemplo éster metílico del ácido (meta)acrílico, éster etílico del ácido (meta)acrílico, n-butiléster del ácido (meta)acrílico, 2-etilhexiléster del ácido (meta)acrílico, compuestos vinilaromáticos, por ejemplo estireno, 15 divinilbenceno, nitrilos  $\alpha,\beta$ -insaturados, por ejemplo acrilonitrilo metacrilonitrilo, ésteres vinílicos, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, compuestos halogenados etilénicamente insaturados, por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, compuestos insaturados conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, cloropreno, compuestos monoinsaturados por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, compuestos cíclicos monoinsaturados, por ejemplo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclododeceno, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácidos 20 carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C, así como sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o de amonio solubles en agua tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilénmalónico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, ácido maleico, N-vinilpirrolidona, N-vinillactamas, tales como por ejemplo N-vinilcaprolactama, amidas de ácidos N-vinil-N-alkuil-carboxílicos o amidas de ácidos N-vinilcarboxílicos 25 tales como, por ejemplo, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilformamida, y N-vinil-N-metilacetamida, éteres vinílicos, por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, n-propilviniléter, iso-propilviniléter, n-butilviniléter, sec-butilviniléter, iso-butilviniléter terc-butilviniléter, 4-hidroxibutilviniléter, así como mezclas de estos.

Sin embargo, la introducción de otros monómeros por polimerización para conseguir el éxito de la invención no es forzosamente necesario, de modo que se puede prescindir de ello.

25 Un método frecuente, pero no el único, para la preparación de los (co)polimerizados expuestos hasta ahora es la (co)polimerización por radicales en un disolvente o en un diluyente.

30 La (co)polimerización por radicales de tales monómeros se efectúa por ejemplo en solución acuosa en presencia de iniciadores de polimerización que bajo las condiciones de reacción se descomponen en radicales. La (co)polimerización se puede realizar en un amplio intervalo de temperaturas, eventualmente bajo presión reducida o también bajo presión incrementada, por lo regular a temperaturas de hasta 100°C. El valor del pH de la mezcla de reacción se ajusta habitualmente en el intervalo de 4 a 10.

Pero la (co)polimerización se puede realizar también de otra manera, en sí conocida por el experto en la materia, por ejemplo, como polimerización en solución, precipitación, emulsión de agua en aceite o como polimerización inversa en suspensión. Preferida es la polimerización en solución.

35 En este caso, la N-vinilformamida se (co)polimeriza utilizando iniciadores de polimerización por radicales, por ejemplo, en azocompuestos que se descomponen en radicales tales como 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis-(2-amidinopropano)-hidrocloruro o 4,4'-azo-bis-(ácido 4'-ciano-pentanoico).

40 Los compuestos citados se emplean generalmente en forma de soluciones acuosas, determinándose la concentración más baja por la cantidad de agua soportable en la (co)polimerización y la concentración más alta, por la solubilidad en agua del compuesto en cuestión. En general, la concentración es 0,1 a 30 % en peso, preferentemente 0,5 a 20% en peso, particularmente preferido 1,0 a 10% en peso, referido a la solución.

La cantidad de iniciadores es en general 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 0,5 a 5% en peso, referido a los monómeros a (co)polimerizar. También se pueden utilizar en la (co)polimerización varios iniciadores diferentes.

45 Como disolventes o diluyentes pueden valer por ejemplo agua, alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o iso-propanol, n- o iso-butanol, o cetonas tales como acetona, etilmetilacetona, dietilcetona o iso-butilmetilcetona.

50 Eventualmente, la (co)polimerización se puede llevar a cabo en presencia de reguladores de polimerización tales como, por ejemplo, sales de hidroxilamonio, hidrocarburos clorados y tiocompuestos tales como, por ejemplo, terc-butilmercaptano, etilacriléster del ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano o hipofosfitos de metales alcalinos. En la (co)polimerización, estos reguladores se pueden emplear en cantidades de, por ejemplo, 0 a 0,8% en partes en peso, referido a 100 partes en peso de los monómeros a (co)polimerizar, por los que se reduce la masa molar del (co)polímero que se forma.

En la polimerización en emulsión se pueden utilizar emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores, respectivamente estabilizantes como compuestos activos en las superficies límite.

Según las condiciones de la polimerización se obtienen en la (co)polimerización (co)polimerizados con un peso molecular diferente, el cual se puede caracterizar en el documento EP 71 050 B1 y a continuación, con ayuda de los valores K según Fikentscher (medidos a 25°C en solución acuosa de sal común al 0,5%).

5 Los (co)polimerizados con elevado valor K, por ejemplo, superior a 80 se preparan preferentemente por (co)polimerización de la N-vinilformamida en agua. Los (co)polimerizados con elevado valor K con elevados pesos moleculares se obtienen, además, por ejemplo, por (co)polimerización de los monómeros en forma de la polimerización en suspensión inversa o por (co)polimerización de los monómeros según el procedimiento de la polimerización de agua en aceite.

10 En el procedimiento de polimerización en suspensión inversa, así como en la polimerización de agua en aceite se utilizan como fase oleosa hidrocarburos saturados, por ejemplo hexano, heptano, ciclohexano, decalina o hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y cumol. La relación de fase aceite a fase acuosa es en la polimerización en suspensión inversa por ejemplo 10:1 hasta 1:10.

15 El (co)polimerizado con un bajo valor K, por ejemplo inferior a 80 se consigue cuando la (co)polimerización se lleva a cabo en presencia de reguladores de polimerización o en un disolvente que regula la (co)polimerización, por ejemplo alcoholes tales como metanol, etanol, n- o iso-propanol, o cetonas tales como acetona, etilmetilcetona, dietilcetona o iso-butilmetilcetona. Valores K con bajos pesos moleculares y valores K correspondientemente bajos se obtienen, además, con ayuda del método habitual, es decir empleo de mayores cantidades de iniciador de polimerización o utilización de reguladores de polimerización o combinaciones de las medidas citadas.

20 El peso molecular de los (co)polimerizados que se pueden emplear conforme a la invención no está limitado, pero no debería ser demasiado elevado, para que la masa a extender no adquiera una viscosidad demasiado elevada. Preferidos son (co)polimerizados con valores K de 10 a 100, siendo particularmente preferidos valores K de 30 a 80. Los valores K se miden según Fikentscher a 25°C en solución acuosa de sal común al 0,5% en peso.

25 Los (co)polimerizados que contienen vinilformamida se pueden emplear conforme a la invención en forma no escindida y al menos en forma parcialmente escindida. Preferido es un grado de escisión de 10 a 100%, particularmente preferido de 20 a 98% y muy particularmente preferido de 30 a 95%. El tipo de escisión del grupo formilo no está limitado en este caso, puede tener lugar en presencia de ácido o de base, preferida es la escisión en presencia de bases tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxidos de metales alcalinotérreos, amoníaco o aminas.

30 Por cada equivalente de grupos formilo en el (co)polímero de N-vinilformamida se necesitan para la hidrólisis ácida aproximadamente 0,5 a 1,5 equivalentes de un ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico. El valor del pH en la hidrólisis ácida se sitúa en el intervalo de 2 a 0, preferentemente 1 a 0. La hidrólisis transcurre sensiblemente más rápida que la de los (co)polimerizados de otras amidas de ácidos N-vinilcarboxílicos tales como, por ejemplo, de la N-metil-N-vinilformamida, y se puede llevar a cabo por lo tanto bajo condiciones más cuidadosas, es decir a temperaturas más bajas y sin un elevado exceso de ácidos.

35 Además de esto, la hidrólisis de los grupos formilo de la N-vinilformamida se puede llevar a cabo también en medio alcalino, por ejemplo, en el intervalo de pH de 11 a 14. Este valor del pH se ajusta preferentemente por adición de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Sin embargo, también es posible utilizar amoníaco, aminas y/o bases de metales alcalinotérreos. Para la hidrólisis alcalina se utiliza 0,05 a 1,5, preferentemente 0,4 a 1,0 equivalentes de una base.

40 La escisión del grupo formilo se puede llevar a cabo, por ejemplo, en agua.

La escisión del grupo formilo tiene lugar a temperaturas en el intervalo de 20 a 200°C, preferentemente 40 a 180°C y particularmente preferido en el intervalo de temperaturas de 70 a 90°C.

45 La escisión se puede llevar a cabo también sin ácido o base a elevadas temperaturas, por ejemplo, superiores a 100°C, preferentemente 120 a 180°C, particularmente preferidos 140 a 160°C en presencia de un disolvente, por ejemplo, agua. Preferentemente, esto se lleva a cabo en condiciones por encima del punto crítico, por ejemplo, con agua supercrítica.

En la hidrólisis, es decir el grupo formilo se separa de la poli-N-vinilformamida en agua, en presencia de ácidos o bases, se obtiene como producto secundario ácido fórmico, respectivamente sales del ácido fórmico.

50 Las polialquileniminas, especialmente polietileniminas, se pueden disponer comercialmente de diversas maneras y se pueden obtener por polimerización de las correspondientes alquileniminas monómeras en presencia de ácidos, ácidos de Lewis o halogenoalcanos. En el caso de las polietileniminas se puede tratar de homopolímeros, copolímeros o polímeros injertados, tales como se describen en el documento US 1,182,306 o US 3,203910.

55 Opcionalmente, estos polímeros se pueden reticular posteriormente. Reticulantes útiles son, por ejemplo, aquellos compuestos multifuncionales que presentan grupos reactivos frente a grupos amino primarios, por ejemplo epóxidos multifuncionales tales como diglicidiléter de oligo- o polietilenóxidos u otros alcoholes multifuncionales tales como,

5 por ejemplo, glicerina o azúcares, ésteres de ácidos carboxílicos multifuncionales, poliisocianatos, ésteres de ácido acrílico o metacrílico multifuncionales, acrilamidas o metacrilamidas multifuncionales, epíclorhidrina, halogenuros de ácido multifuncionales, alcoholes multifuncionales tales como glicerina o azúcares, divinilsulfonas, anhídrido del ácido maleico, cloruros de  $\omega$ -halogenocarbonilo o halogenoalcanos multifuncionales, particularmente  $\alpha,\omega$ -dicloroalcanos.

Polímeros con unidades etilenimina se conocen igualmente de los documentos EP 0 411 400 A1, DE 24 34 816 A1 y US 4,066,494.

Ejemplos de polímeros con unidades de etilenimina son, por ejemplo

- Homopolímeros de etilenimina,
- 10 - Polietileniminas, reticuladas con al menos reticulantes difuncionales,
- Poliamidoaminas, injertadas con etileniminas y reticuladas con al menos reticulantes difuncionales,
- Productos de reacción de polietileniminas con ácidos monocarboxílicos, que dan lugar a polietileniminas amidadas,
- 15 - Productos de adición de Michael de polietileniminas a ácidos etilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos de ácidos monoetilénicamente insaturados.
- Polietileniminas fosfometiladas,
- Polietileniminas carboxiladas, y
- Polietileniminas alcoxiladas.

20 Se pueden emplear igualmente los polímeros que son obtenibles por condensación de al menos un ácido policarboxílico con al menos una poliamina y subsiguiente injerto con etilenimina y subsiguiente reticulación con uno de los componentes anteriormente definidos. Un procedimiento para la obtención de tales compuestos se describe por ejemplo en el documento DE 24 34 816 A1, en donde como reticulantes se emplean  $\alpha,\omega$ -clorhidrinéteres de oligo- o polietilénóxidos.

25 Productos de reacción de polietileniminas con ácidos monocarboxílicos bajo obtención de polietileniminas amidadas se conocen del documento WO 94/12560A1. Productos de adición de Michael de polietileniminas con ácidos etilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos de ácidos monoetilénicamente insaturados se conocen del documento WO 94/14873 A1. Polietileniminas fosfometiladas se describen en detalle en el documento WO 97/25367 A1. Polietileniminas carboxiladas se pueden obtener, por ejemplo, en una síntesis de Strecker por reacción de polietileniminas con formaldehído y amoniaco/ácido prúsico e hidrólisis del producto de reacción. Polietileniminas alcoxiladas se pueden obtener por reacción de polietileniminas con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y/o óxido de propileno.

30 Además, cabe pensar en polímeros que contienen grupos amino, tales como se describen en el documento WO 97/25367 A1, allí sobre todo de la página 6, renglón 9 a página 18, renglón 44, a los que aquí se hace expresa referencia, así como en el documento WO 94/12650 A1, allí particularmente de la página 3, renglón 23 a página 6, renglón 27, a los que aquí se hace expresa referencia.

40 Para la preparación de estas masas para recubrimientos de dos componentes, para la formación de superficies finamente estructuradas se mezclan entre sí el policianato y el polioliol, respectivamente poliamina, en una relación molar de grupos isocianato frente a grupos isocianato reactivos de 0,1:1 hasta 10:1, preferentemente 0,2:1 hasta 5:1, particularmente preferidos 0,3:1 hasta 3:1, muy particularmente preferido 0,5:1 hasta 2:1, especialmente 0,8:1 hasta 2,1:1 y especialmente 0,9:1 hasta 1,1:1, pudiéndose añadir eventualmente todavía otros aditivos, y se aplican sobre el sustrato.

A continuación, la masa para recubrimientos se cura a la temperatura ambiente hasta 40°C, preferentemente 20 a 80°C, particularmente preferido hasta 60°C.

45 En función de la temperatura, esto requiere por lo regular no más de 12 horas, preferentemente hasta 8 horas, particularmente preferidos hasta 6, muy particularmente preferidos hasta 4 y especialmente hasta 3 horas.

En el caso del poliisocianato, se trata especialmente de poliisocianatos que contienen grupos isocianurato de 1,6-hexametilendiisocianato.

Especialmente en el caso del poliisocianato se trata de una mezcla de poliisocianatos que contienen grupos isocianurato de 1,6-hexametilendiisocianato y de isoforondiisocianato.

Especialmente en el caso del poliisocianato se trata de una mezcla de poliisocianatos de baja viscosidad, preferentemente poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, con una viscosidad de 600-1500 mPa\*s, especialmente inferior a 1200 mPa\*s, uretanos de baja viscosidad y/o alofanatos con una viscosidad de 200-1600 mPa\*s, especialmente 600-1500 mPa\*s, y/o poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona.

- 5 En el caso de las masas para recubrimiento se trata conforme a la invención de masas para recubrimiento que se curan por radiación.

Curado por radiación significa aquí, que la polimerización por radicales de compuestos polimerizables se inicia a causa de una radiación electromagnética y/o corpuscular, por ejemplo luz (N)IR en el intervalo de longitudes de onda  $\lambda=700 - 1200$  nm, preferentemente 700 -900 nm y/o luz UV en el intervalo de longitudes de onda de  $\lambda=200$  a 700 nm, y muy preferentemente  $\lambda=200$  a 500 nm, y muy preferentemente  $\lambda=250$  a 400 nm, y/o radiación de electrones en el intervalo de 150 a 300 keV y particularmente preferido con una dosis de radiación de al menos 80, preferentemente 80 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

En el caso del curado con ayuda de luz (N)IR y/o UV hay que tener en cuenta que, en el caso de que en las masas para recubrimiento haya presentes fotoiniciadores que por la luz de la longitud de onda incidente pueden ser descompuestas en radicales, pudiendo iniciar estos por su parte una polimerización.

Por el contrario, en el caso del curado por radiación de electrones la presencia de tales fotoiniciadores no es necesaria.

En la masa para recubrimiento curable por radiación se trata preferentemente de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y/o de resinas de poliéster insaturadas.

- 20 Resinas de poliéster insaturadas son conocidas por el experto en la materia.

Preferentemente se trata de una resina de poliéster insaturada, que al menos está constituida por los componentes:

- (a1) ácido maleico o sus derivados,
- (a2) al menos un ácido dicarboxílico cíclico o sus derivados,
- (a3) al menos un diol alifático o cicloalifático.

- 25 Por derivados en el marco de este documento se entienden preferentemente

- los correspondientes anhídridos en forma monómera o también polímera,
- mono- o dialquilesteres, preferentemente mono- o di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilesteres, particularmente preferidos mono- o dimetilesteres o los respectivos mono- o dietilesteres,
- además, mono- o divinilesteres, así como
- 30 - ésteres mixtos, preferentemente ésteres mezclados con diferentes componentes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquílicos, preferentemente ésteres metilétílicos mixtos.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, en el marco de este documento, significa metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, preferentemente metilo, etilo y n-butilo, particularmente preferido metilo y etilo y muy particularmente preferido metilo.

- 35 En el marco de este documento también es posible emplear una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Igualmente, en el marco de la presente invención es posible emplear una mezcla de varios derivados diferentes de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

En el caso del componente (a1) se trata de ácido maleico o de sus derivados, preferentemente ácido maleico o anhídrido de ácido maleico.

- 40 En el caso del componente (a2) se trata de al menos uno, preferentemente uno a cuatro, particularmente preferido uno a tres y muy particularmente preferido exactamente de un ácido dicarboxílico cíclico o de sus derivados.

Por un compuesto cíclico se entiende en el marco de la presente invención un compuesto que contiene al menos un, preferentemente uno a dos y particularmente preferido exactamente un carbo- o heterociclo, preferentemente un carbociclo. En este caso, se puede tratar de compuestos aromáticos o alicíclicos comprendiendo estos últimos en el anillo tanto compuestos parcialmente insaturados como también saturados.

- 45 En el caso de los ciclos se trata preferentemente de ciclos con cinco a seis miembros, particularmente preferido de ciclos de seis miembros.

Ejemplos de componentes aromáticos (a2) son ácido ftálico, ácido isoftálico, o ácido tereftálico, (a2) se selecciona preferentemente del grupo constituido por ácido ftálico y ácido tereftálico .

5 Ejemplos de componentes alicíclicos (a2) son ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico, así como ácido ciclohex-1-en-1,2-dicarboxílico. Preferentemente se trata de mezclas técnicas de isómeros de ácido hexahidroftálico y ácido tetrahidroftálico.

En el caso del componente (a3) se trata de al menos uno, preferentemente uno a cuatro, particularmente preferido uno a tres, muy particularmente preferido exactamente uno a dos y especialmente exactamente un diol alifático o cicloalifático.

10 Como dioles conforme a la presente invención se utilizan por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroxietil)ciclohexanos, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  o polipropilenglicoles  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ , en donde n es un número entero y  $n \geq 4$ , polietilen-polipropilenglicoles, en donde la secuencia de las unidades de óxido de etileno u óxido de propileno puede ser en forma de bloques o estadística, politetrametilenglicoles, preferentemente hasta un peso molecular de hasta 5000 g/mol, poli-1,3-propanodiol preferentemente con un peso molecular de hasta 5000 g/mol, policaprolactonas o mezclas de dos o más representantes de los anteriores compuestos.

25 Dioles preferentemente empleados son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

Los dioles pueden contener opcionalmente otras funcionalidades tales como, por ejemplo, carbonilo, carboxilo, alcóxicarbonilo, o sulfonilo, tales como por ejemplo ácido dimetilolpropiónico, así como sus  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquiléteres, sin embargo, los dioles preferentemente no presentan más funcionalidades.

30 Dioles alifáticos particularmente preferidos son los que presentan 2 a 6 átomos de carbono. Muy particularmente preferidos son los dioles alifáticos seleccionados del grupo constituido por dietilenglicol y neopentilglicol.

De modo igualmente preferido, en el caso del diol (a2) se puede tratar de dioles cicloalifáticos, particularmente preferidos de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos o 2,2-bis(hidroxiciclohexil)propano.

35 Junto a los componentes constructivos (a1), (a2) y (a3) la resina de poliéster insaturado (a) aún puede contener opcionalmente otros componentes:

Opcionalmente, como componente (a4) puede haber presente al menos otro ácido dicarboxílico o sus derivados como (a1) y (a2). En el caso del componente (a4) se puede tratar por ejemplo de otros ácidos dicarboxílicos acíclicos, preferidos son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico o ácido fumárico, particularmente preferidos son ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico.

(a5) Además, opcionalmente puede haber presente un ácido policarboxílico con una funcionalidad de 3 o más, o de sus derivados.

45 Ejemplos de estos son ácido aconítico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico), así como ácido melítico y ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular.

Además, como ulterior componente constructivo (a6) opcional, puede haber presente otro diol diferente a los descritos en (a3).

50 Además, como ulterior componente constructivo (a7) opcional, puede haber presente un poliol con una funcionalidad de 3 o más.

Ejemplos de estos son glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritrita, diglicerina, triglicerina o productos de condensación superiores de la glicerina, di(trimetilolpropano), di(pentaeritrita), tris(hidroximetil)socianurato,

tris(hidroxiethyl)isocianurato (THEIC), tris(hidroxi-propil)isocianurato, inosítoles o azúcares tales como, por ejemplo, glucosa, fructosa o sacarosa, alcoholes de azúcares tales como, por ejemplo, sorbita, manita, treíta, eritrita, adonita (ribita), arabita (lixita), xilita, dulcita (galacita), malita, isomalta, tripolieteroles o de funcionalidad superior y óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

- 5 La composición de las resinas de poliéster insaturadas (a) son regularmente como sigue:
- (a1) 30 – 70% en moles, referido a todos los grupos carboxilo y sus derivados presentes en (a), preferentemente 40 – 60% en moles,
- (a2) 30 – 70% en moles, referido a todos los grupos carboxilo y sus derivados presentes en (a), preferentemente 40 – 60% en moles,
- 10 (a3) 80 – 100% en moles, referido a todos los grupos hidroxilo y sus derivados presentes en (a), preferentemente 100% en moles,
- (a4) 0 – 20% en moles, referido a todos los grupos carboxilo y sus derivados presentes en (a), preferentemente 0% en moles,
- (a5) 0 – 5% en moles, referido a todos los grupos carboxilo y sus derivados presentes en (a), preferentemente 0% en moles.
- 15 (a6) 0 – 20% en moles, referido a todos los grupos hidroxilo presentes en (a), preferentemente 0% en moles, y
- (a7) 0 – 5% en moles, referido a todos los grupos hidroxilo presentes en (a), preferentemente 0% en moles,
- con la condición de que la suma de todos los grupos hidroxilo sea 100% en moles y la suma de todos los grupos carboxilo sea 100% en moles y la estequiometría de grupos hidroxilo a grupos carboxilo sea de 1:0,85 hasta 1:1,25, preferentemente 1:0,9 hasta 1:1,2 y particularmente preferido 1:0,95 a 1:1,15.
- 20 Las resinas de poliéster insaturado (a) preferidas presentan una temperatura de transición vítrea Tg, medida según el método DSC (Differential Scanning Calorimetry) conforme a ASTM 3418/82 con una tasa de calefacción de 20°C/min, de 0°C o más, preferentemente 10°C o más y particularmente preferidos 25°C o más.
- 25 Las resinas de poliéster insaturado (a) preferidas presentan un peso molecular medio en número Mn de 1000 a 10000 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar, disolvente tetrahidrofurano) preferentemente de 1500 a 8000 y particularmente preferido de 2000 a 5000 g/mol.
- En el caso de las masas para recubrimiento curables por radiación se trata preferentemente de acrilatos de poliéster, de poliéter, de carbonato, de epoxi- o de uretan(meta)acrilatos, así como de poli(acrilatos) (meta)acrilados, los cuales opcionalmente pueden estar modificados con aminas.
- 30 En estos se trata de al menos de uno, por ejemplo, uno a cuatro, preferentemente uno a tres, particularmente preferido uno a dos y muy particularmente preferido exactamente un compuesto curable por radiación con más de 2, preferentemente 3 – 10, particularmente preferido 3 – 6, muy particularmente preferido 3 – 4 y especialmente 3 grupos polimerizables por radiación.
- 35 Poliéster(meta)acrilatos son los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados etilénicamente, preferentemente de ácido (meta)acrílico, particularmente preferidos de ácido acrílico con poliésterpolioles.
- Como poliésterpolioles se pueden emplear, por ejemplo, aquellos que se han descrito anteriormente para las masas de recubrimiento de dos componentes.
- Poliéter(meta)acrilatos son los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados etilénicamente, preferentemente de ácido (meta)acrílico, particularmente preferido de ácido acrílico con poliéterpolioles.
- 40 En el caso de los polieteroles se trata preferentemente de polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 2000, preferentemente 106 a 1500, particularmente preferidos 106 a 1000, poli-1,2-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1178, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1178 y politetrafurandiol con un peso molecular medio en número Mn en el intervalo de aproximadamente 500 a 4000, particularmente preferido 600 a 3000, especialmente 750 a 2000.
- 45 Los uretan(meta)acrilatos se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de poliisocianatos con hidroxialquil(meta)acrilatos y eventualmente con agentes alargadores de cadena tales como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditioles o polioles. Los uretan(meta)acrilatos dispersables en agua sin adición de emulsionantes contienen todavía adicionalmente grupos hidrófilos iónicos y/o no iónicos, los cuales se incorporan en el uretano, por ejemplo, mediante componentes constructivos tales como ácidos hidroxicarboxílicos.
- 50 Tales uretan(meta)acrilatos contienen esencialmente como componentes constructivos:

- 5 a) un di- o poli-isocianato orgánico, alifático, aromático o cicloalifático, por ejemplo, al menos uno de los poliisocianatos descritos anteriormente para las masas para recubrimiento,
- b) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a isocianato, preferentemente uno de los monómeros portadores de grupos hidroxilo descritos anteriormente en el caso de poli(acrilato)polioles, y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales, y
- c) eventualmente al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, por ejemplo, uno de los alcoholes polivalentes descritos anteriormente en el caso de los poliésteroles.

10 Los uretan(meta)acrilatos tienen preferentemente un peso molecular medio en número Mn de 500 a 20.000, especialmente de 500 a 10.000, particularmente preferido de 600 a 3000 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

Los uretan(meta)acrilatos tienen preferentemente un contenido de 1 a 5, particularmente preferido de 2 a 4 moles de grupos (meta)acrilato por 1000 g de (meta)acrilato de uretano.

15 (Meta)acrilatos epoxídicos se pueden obtener por reacción de epóxidos con ácido (meta)acrílico. Como epóxidos se pueden considerar, por ejemplo, olefinas epoxidadas, glicidiléteres aromáticos o glicidiléteres alifáticos, preferentemente aquellos de glicidiléteres aromáticos o alifáticos.

Olefinas epoxidadas pueden ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, particularmente preferido óxido de etileno, óxido de propileno o epiclorhidrina y muy particularmente preferido óxido de etileno y epiclorhidrina.

20 Glicidiléteres aromáticos son, por ejemplo, diglicidiléter de bisfenol-A, diglicidiléter de bisfenol-F, diglicidiléter de bisfenol-B, diglicidiléter de bisfenol-S, diglicidiléter de hidroquinona, productos de alquilación de fenol/diciclopentadieno, por ejemplo, 2,5-bis[(2,3-epoxi-propoxi)fenil]octahidro-4,7-metano-5H-indeno) (n° CAS [13446-85-0]), tris[4-(2,3-epoxi-propoxi)fenil]metano isómero) (n° CAS [66072-39-7]), Epoxi Novolacas basadas en fenol (n° CAS [9003-35-4]) y Epoxi Novolacas basadas en cresol (n° CAS [37382-79-9]).

25 Glicidiléteres alifáticos son, por ejemplo, diglicidiléter de 1,4-butanodiol, diglicidiléter de 1,6-hexanodiol, triglicidiléter de trimetilolpropano, tetraglicidiléter de pentaeritrita, 1,1,2,2-tetrakis[4-(2,3-epoxipropoxi) fenil]etano (n° CAS [27043-37-4]), diglicidiléter de propilpropilenglicol ( $\alpha,\Omega$ -bis(2,3-epoxipropoxi)poli(oxipropileno) (n° CAS [16096-30-3]) y de bisfenol A hidrogenado (2,2-bis-[4-(2,3-epoxipropoxi)ciclo-hexil]propano, n° CAS[13410-58-7]).

30 Los epoxi(meta)acrilatos tienen preferentemente un peso molecular medio en número Mn de 200 a 20.000, particularmente preferido de 200 a 10.000 g/mol y muy particularmente preferido de 250 a 3.000; el contenido de grupos (meta)acrilato es preferentemente 1 a 5, particularmente preferido 2 a 4, por 1000 g de epoxi(meta)acrilato (determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como eluyente).

35 Poli(acrilato) (meta)acrilatos son los correspondientes ésteres de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, preferentemente de ácido (meta)acrílico, particularmente preferido de ácido acrílico, con poli(acrilato)polioles, obtenibles por esterificación de poli(acrilato)polioles con ácido (meta)acrílico.

En el caso de los poli(acrilato)polioles se puede tratar, por ejemplo, de aquellos que se describieron anteriormente para las masas de recubrimiento de dos componentes.

Los (meta)acrilatos de carbonato se pueden obtener igualmente con diferentes funcionalidades.

40 El peso molecular medio en número Mn de los (meta)-acrilatos de carbonato es preferentemente menor a 3.000 g/mol, particularmente preferido menor a 1500 g/mol, particularmente preferido menor a 800 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar, disolvente tetrahidrofurano).

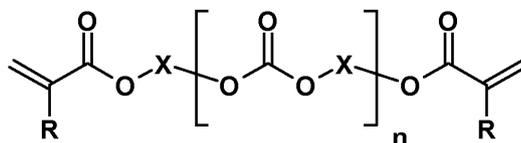
45 Los (meta)acrilatos de carbonato se pueden obtener de manera sencilla por transesterificación de ésteres de ácido carbónico con alcoholes polivalentes, preferentemente alcoholes divalentes (dioles, por ejemplo hexanodiol) y subsiguiente esterificación de los grupos OH- libres con ácido (meta)acrílico o también por transesterificación con ésteres del ácido (meta)acrílico, tal como se describe en el documento EP 0 092 269 A1. Se pueden obtener también por reacción con fosgeno, derivados de urea con alcoholes polivalentes, por ejemplo, alcoholes divalentes.

Cabe pensar también en (meta)acrilatos de policarbonatopolioles, como el producto de reacción de uno de los citados di- o polioles y un éster de ácido carbónico, así como un (meta)acrilato que contiene grupos hidroxilo.

50 Ésteres de ácido carbónico adecuados son, por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3-propileno, éster dimetilico, dietílico o dibutilico de ácido carbónico.

(Meta)acrilatos adecuados que contienen grupos hidroxilo son, por ejemplo (meta)acrilato de 2-hidroxietílico, (meta)acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, mono(meta)acrilato de 1,4-butanodiol, mono(meta)acrilato de neopentilglicol, mono- y di-(meta)acrilato de glicerina, mono- y di-(meta)acrilato de trimetilpropano, así como mono-, di- y tri(meta)acrilato de pentaeritrita.

5 (Meta)acrilatos de carbonato particularmente preferidos son aquellos de fórmula:



en donde R representa H o CH<sub>3</sub>, X representa un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alquileo y n un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3.

10 R representa preferentemente H y X representa preferentemente C<sub>2</sub>- a C<sub>10</sub>-alquileo, por ejemplo 1,2-etileno 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, particularmente preferido C<sub>4</sub>- a C<sub>8</sub>-alquileo. Muy particularmente preferido X representa C<sub>6</sub>-alquileo.

En el caso de los (meta)acrilatos de carbonato se trata preferentemente de (meta)acrilatos de carbonato alifáticos.

En una forma de ejecución preferida la masa para recubrimiento curable por radiación está constituida como sigue:

- 15
- al menos un (meta)acrilato de poliéster-, poliéter-, carbonato-, epoxi y/o uretano o una resina de poliéster insaturado, o
  - opcionalmente al menos un diluyente reactivo,
  - opcionalmente al menos un fotoiniciador,
  - opcionalmente al menos un disolvente,
  - opcionalmente al menos un estabilizante,

20

  - opcionalmente al menos un aditivo, seleccionado del grupo constituido por activadores, agentes de relleno, pigmentos, colorantes, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes y formadores de quelatos.

Una masa para recubrimiento puede estar compuesta, por ejemplo, como sigue:

- 25
- 40 a 100% en peso de al menos un poliéster-, poliéter-, carbonato-, epoxi- o uretan(meta)acrilato o una resina de poliéster insaturado,
  - 0 a 60% en peso de al menos un diluyente reactivo,
  - 0 a 5% en peso de al menos un fotoiniciador,
  - 0 a 20% en peso de al menos un disolvente,
  - 0 a 5% en peso de un estabilizante,

30

  - 0,5% en peso de al menos un aditivo, seleccionado del grupo constituido por activadores, agentes de relleno, pigmentos, colorantes, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes y formadores de quelatos.

con la condición de que la suma resulte siempre 100% en peso.

35 En casos aislados puede ser razonable emplear en la masa para recubrimiento curable por radiación cantidades menores de al menos un poliéster-, poliéter-, carbonato-, epoxi-, o uretan(meta)acrilato o de una resina de poliéster insaturado, que la indicada del 40% en peso, particularmente cuando el al menos un diluyente reactivo cumple las exigencias de viscosidad y de módulo E, sin que sea necesaria la presencia de un poliéster-, poliéter-, carbonato-, epoxi- o uretan(meta)acrilato o de una resina de poliéster insaturado. En este caso, el diluyente reactivo puede contener en la masa para recubrimiento hasta 80, parcialmente hasta 90, incluso hasta 100% en peso de la masa para recubrimiento curable por radiación o de los componentes curables por radiación. En caso contrario, la proporción del poliéster-, poliéter-, carbonato-, epoxi- o uretan(meta)acrilato o de la resina de poliéster insaturado no puede ser respectivamente superior al 20, superior al 10 o incluso ser 0% en peso.

40

Masas para recubrimiento curables por radiación conformes a la invención son aquellas que presentan una densidad de dobles enlaces no superior a 7 mol/kg.

5 Sin embargo, por lo regular es necesaria al menos una densidad de dobles enlaces de 0,1 mol/kg, preferentemente de 0,5 mol/kg, particularmente preferido al menos 1 mol/kg, muy particularmente preferido al menos 2 y especialmente al menos 2,5 mol/kg.

Por densidad de dobles enlaces se entiende la cantidad de sustancia de grupos polimerizables, es decir, por ejemplo, grupos viniléter, grupos ácido acrílico y grupos ácido metacrílico, preferentemente grupos ácido acrílico y ácido metacrílico por kg de aglomerante, calculando como aglomerante los componentes poliéster-, poliéter-, carbonato-, epoxi- o uretan(meta)acrilato, resina de poliéster insaturado, así como los diluyentes reactivos.

10 Tal como se expuso anteriormente, un fotoiniciador es necesario si en el procedimiento conforme a la invención la masa para recubrimiento se cura por radiación (N)R y/o por radiación UV, pero no si el curado tiene lugar por radiación de electrones.

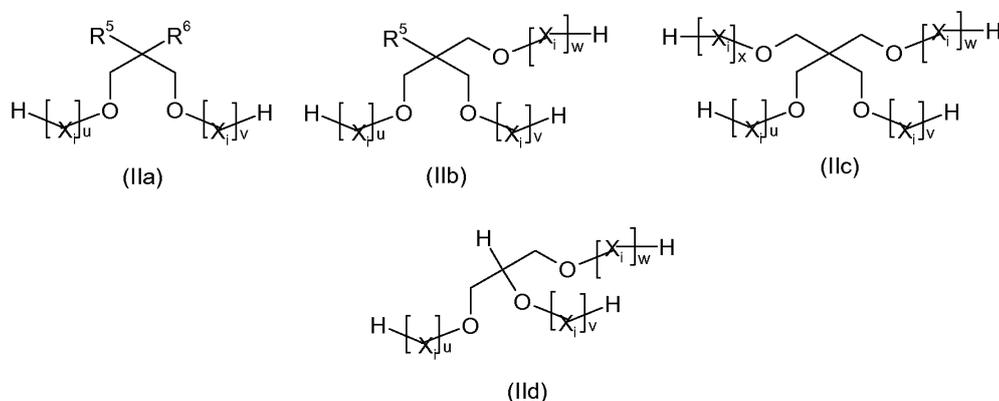
15 Por diluyentes reactivos se entienden en este caso aquellos compuestos que a 25°C presentan una viscosidad entre 1 y 500 mPas, preferentemente entre 1 y 200 mPas y particularmente preferido entre 1 y 100 mPas. Por lo regular estos diluyentes reactivos presentan no más de seis, preferentemente hasta cuatro, particularmente preferido hasta tres, muy particularmente preferido de uno a tres y especialmente de dos a tres grupos curables por radiación.

Estos pueden ser, por ejemplo, ésteres de ácido (meta)acrílico multifuncionales:

20 Ejemplos de compuestos multifuncionales capaces de polimerizar son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,8-octanodiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetanoldiacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexano y diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol.

25 Ejemplos de compuestos multifuncionales capaces de polimerizar son triacrilato de trimetilolpropano, penta- o hexaacrilato de ditrimetilolpropano, tri- o tetra-acrilato de pentaeritrita, di- o tri-acrilato de glicerina, así como di- y poli-acrilatos de alcoholes de azúcares tales como, por ejemplo, sorbita, manita, diglicerol, trefta, eritrita, adonita (ribita), arabita (lixita), xilita, dulcita (galacita), malita o isomalta.

Otros ejemplos son los (meta)acrilatos de compuestos de la fórmula (IIa) a (IIc),



en donde

30  $R^5$  y  $R^6$ , independientemente entre sí, representan hidrógeno o  $C_1$ - $C_{18}$ -alquilo eventualmente sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

u, v, w, x, independientemente entre sí, representan un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 a 5 y particularmente preferido de 1 a 3, y

35 cada  $X_i$  para  $i = 1$  hasta u, 1 hasta v, 1 hasta w y 1 hasta x, independientemente entre sí, se puede seleccionar de los grupos  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHVin}-\text{O}-$ ,  $\text{CHVin}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHPh}-\text{O}-$  y  $-\text{CHPh}-\text{CH}_2-\text{O}-$ , preferentemente del grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$  y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ , y particularmente preferido  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

en donde Ph significa fenilo, y Vin vinilo.

Allí significa  $C_1$ - $C_{18}$ , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, heptadecilo, octadecilo,

1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferentemente metilo, etilo o n-propilo, muy particularmente preferido metilo o etilo, eventualmente sustituidos por arilo, alquilo, ariloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

5 Preferentemente se trata en este caso de (meta)acrilatos de neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritrita una a veinte veces y particularmente preferido tres a diez veces etoxilado o mezclado etoxilado y propoxilado y en especial exclusivamente etoxilado.

10 Compuestos preferidos multifuncionales, capaces de polimerizar son diacrilato de 1,2-etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de dipropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, tetracrilato de pentaeritrita y triacrilato una a veinte veces alcoxilado, particularmente preferido glicerina o trimetilolpropano etoxilado.

Compuestos muy particularmente preferidos, multifuncionales, capaces de polimerizar son diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetracrilato de pentaeritrita y triacrilato de trimetilolpropano una a veinte veces etoxilado.

15 Cabe pensar también en (meta)acrilatos monovalentes, por ejemplo, (2-fenoxietilacrilato) o fenoxiacrilatos, etilidiglicolacrilato, 4-terc-butilciclohexilacrilato, trimetilolpropanoformalmonacrilatos, isobornilacrilato, tetrahidrofurfurilacrilato, 2-(2-etoxietil)etilacrilato, así como lauril-, estearil-, isodecil-, octil- y decil-acrilato.

20 También cabe pensar en ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados etilénicamente, preferentemente de ácido (meta)acrílico con alcoholes que presentan 1 a 20 átomos de C, preferentemente alcoholes eventualmente hidroxisustituidos, que presentan 1 a 20 átomos de C, por ejemplo, éster metílico del ácido (meta)acrílico, éster etílico del ácido (meta)acrílico, n-butiléster del ácido (meta)acrílico, 2-etilhexiléster del ácido (meta)acrílico, (meta)acrilato de 2-hidroxietilo, (meta)acrilato de 2-hidroxipropilo o (meta)acrilato de 4-hidroxipropilo.

También cabe pensar, además, en ésteres del ácido (meta)acrílico con cicloalcanoles o bicicloalcanoles, presentando el cicloalcohol o bicicloalcohol de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente 5 a 10 átomos de carbono y que puede estar sustituido eventualmente con uno o varios radicales  $C_1$ - $C_4$ -alquilo.

25 Ejemplos de cicloalcanoles o bicicloalcanoles son ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, 4-metilciclohexanol, 4-isopropilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol (preferentemente de configuración cis), dihidrodiciclopentadienilalcohol y norbornilalcohol. Se prefiere ciclohexanol y 4-terc-butilciclohexanol.

30 Los fotoiniciadores UV pueden ser por ejemplo fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, aquellos citados en "Advances in Polymer Science" volumen 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (EDs), SITA Technology Ltd, Londres.

Entran en consideración, por ejemplo, óxidos de fosfina, benzofenonas,  $\alpha$ -hidroxi-aquil-aril-cetonas, tioxantonas, antraquinonas, acetofenonas, benzoína y éter de benzoína, cetales, imidazoles o ácidos fenilglicoxílicos y mezclas de ellos.

35 Los óxidos de fosfina son, por ejemplo, mono- o bisalquilfosfinóxidos tales como se describen, por ejemplo, en los documentos EP 7 508 A2, EP 57 474 A2, DE 196 18 720 A1, EP-0 495 751 A1 o EP 0 615 980 A2, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoil-fenilfosfina u óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina.

40 Las benzofenonas son, por ejemplo, benzofenona, 4-aminobenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, o-metoxi-benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4-dimetilbenzofenona, 4-isopropilbenzofenona, 2-clorobenzofenona, 2,2'-diclorobenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 4-propoxibenzofenona o 4-butoxibenzofenona,  $\alpha$ -hidroxi-alquil-aril-cetonas son, por ejemplo, 1-benzoilciclohexan-1-ol(1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona), 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, (2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona), 1-hidroxiacetofenona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona o el polímero que contiene la 2-hidroxi-2-metil-1-(4-isopren-2-il-fenil)-propano-1-ona, introducida por polimerización.

45 Las xantonas y tioxantonas son, por ejemplo, 10-tioxantenona, tioxantenona-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-isopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona o cloroxantenona.

50 Las antraquinonas son, por ejemplo,  $\beta$ -metilantraquinona, terc-butilantraquinona, ésteres del ácido antraquinoncarboxílico, benz[de]-antracén-7-ona, benz[a]-antracén-7,12-diona, 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 2-cloroantraquinona o 2-amilantraquinona.

Las acetofenonas son, por ejemplo, acetofenona, acetonaftoquinona, valerofenona, hexanofenona,  $\alpha$ -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, p-diacetilbenceno, 4'-metoxiacetofenona,  $\alpha$ -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-

fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinpropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletano-2-ona o 2-bencil-2-di-metilamino-1-(4-morfolinofenil)-butano-1-ona.

5 Las benzoínas y los benzoiléteres son, por ejemplo, 4-morfolinodesoxibenzoína, benzoína, benzoín-isobutiléter, benzoín-tetrahidropiraniléter, benzoín-metiléter, benzoín-etiléter, benzoín-butiléter, benzoín-isopropiléter o 7-H-benzoín-metiléter.

Los cetales son, por ejemplo, acetofenondimetilcetal, 2,2-dietoxiacetofenona o bencilcetales tales como bencildimetilcetal.

10 Los ácidos fenilgloxílicos se describen, por ejemplo, en los documentos DE 198 26 712 A1, DE 199 13 353 A1 o WO 98/33761 A1.

Otros fotoiniciadores utilizables son, por ejemplo, benzaldehído, metiletilcetona, 1-naftaldehído, trifenilfosfina, tri-olilfosfina o 2,3-butanodiona.

15 Las mezclas típicas comprenden, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-2-ona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, benzofenona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

20 Preferidos entre estos fotoiniciadores son óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, fenilfosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoil-fenilo, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, benzofenona, 1-benzoílciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

Además, puede haber contenido un estabilizante.

25 Los estabilizantes típicos comprenden típicos absorbentes de UV tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (estos últimos obtenibles como marcas Tinuvin® de la Ciba Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Estos se pueden emplear solos o junto con adecuados captadores de radicales, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo, sebacinato de bis-(2,2,6,6,-tetra-metil-4-piperidilo). Los estabilizantes se emplean generalmente en cantidades de 0,1 a 5% en peso, referidos a los componentes sólidos contenidos en la composición.

Las masas para recubrimiento empleadas conforme a la invención pueden contener adicionalmente 0 a 10% en peso de otros aditivos.

30 Como demás aditivos típicos para lacas se pueden utilizar activantes, agentes de relleno, pigmentos, colorantes, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes o formadores de complejos.

35 Además de esto, se pueden añadir uno o varios iniciadores activables térmicamente, por ejemplo, peroxidisulfato de potasio, peróxido de benzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, azo-bis-iso-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, diiso-propilpercarbonato, terc-butil-peroctoato o benzopinacol, así como, por ejemplo, aquellos iniciadores activables térmicamente que presentan una semivida a 80°C superior a 100 horas, tales como peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumol, peróxido de dicumilo, perbenzoato de terc-butilo, pinacoles sililados como los que se pueden obtener, por ejemplo, comercialmente bajo el nombre comercial ADDID 600 de la sociedad Wacker u óxidos de N-amina que contienen grupos hidroxilo, tales como 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, etc.

40 Otros ejemplos de iniciadores adecuados se describen en el "Polymer Handbook". 2ª edición, Wiley & Sons, Nueva York.

Como espesantes, junto a (co)polimerizados que fueron (co)polimerizados por radicales, se pueden considerar los espesantes orgánicos e inorgánicos habituales tales como hidroxietilcelulosa o bentonita.

45 Como formadores de quelatos se pueden utilizar, por ejemplo, ácido etilendiaminoacético y sus sales, así como  $\beta$ -dicetonas.

Sustancias de relleno adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo, los silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la sociedad Degussa, tierra de infusorios, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

50 Cuando este tipo de sustancias de relleno u otras partículas sólidas se añaden a las masas de recubrimiento, hay que cuidar que estas presenten tamaños de partículas que se sitúen por debajo de las microestructuras a formar, preferentemente tan por debajo para que estas partículas no influyan sobre la formación de las microestructuras.

Además de esto, las masas para recubrimiento pueden contener un disolvente, por ejemplo, acetato de butilo, ésteres acéticos, acetato de metoxipropilo, tolueno, xileno, sustancias aromáticas fluoradas, mezclas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Sin embargo, las masas para recubrimiento se aplican exentos de disolventes.

5 La aplicación sobre los sustratos de las masas para recubrimiento se efectúa según procedimientos conocidos habituales para el experto en la materia, de manera que una masa para recubrimiento se aplica sobre el sustrato a recubrir en el espesor adecuado y eventualmente se seca. Este procedimiento se puede repetir en caso deseado una o varias veces.

10 La aplicación sobre el sustrato se puede efectuar de manera conocida, por ejemplo, por proyección, espátula, rasqueta, brocha, rodillo, cilindros, vertido, laminado, proyección posterior o coextrusión. El grosor de recubrimiento se sitúa generalmente en el intervalo de aproximadamente de 3 a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferentemente de 10 a 200 g/m<sup>2</sup>.

Cabe pensar en aplica la masa para recubrimiento sobre vidrio, por ejemplo, cristal de cuarzo.

15 La capa de sustrato se compone preferentemente de un polímero termoplástico, especialmente metacrilatos de polimetilo, metacrilatos de polibutilo, tereftalatos de polietileno, tereftalatos de polibutileno, fluoruros de polivinilideno, cloruros de polivinilo, poliésteres, poliolefinas, copolímeros de acrilonitrilo-etileno-propileno-diestireno (A-EPDM), poliéterimidias, poliétercetonas, sulfuros de polifenileno, éteres de polifenileno o sus mezclas.

20 Se pueden citar, además, polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliésteres, poliamidas, poliéteres, policarbonato, polivinilacetato, poliacrilonitrilo, poliacetato, alcohol polivinílico, polivinilacetato, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas epoxídicas o poliuretanos, sus copolímeros de bloque o de injerto y mezclas de ellos.

Se citan preferentemente ABS, AES, AMMA, ASA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MABS, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PAN, PB, PBT, PBTP, PC, PE, PEC, PEEK, PEI, PEK, PEP, PES, PET, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PPS, PS, PSU, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SAN, SB, SMS, UF, UP-materiales sintéticos (abreviaturas conforme a DIN 7728) y policetonas alifáticas.

25 Sustratos preferentemente preferidos son poliolefinas tales como PP (polipropileno) el cual arbitrariamente puede ser isotático, sindiotático o atáctico y, a elección, no orientado u orientado por estiramiento uni- o bis-axial, SAN (copolímero de estireno-acrilonitrilo), PC (policarbonatos), PMM (polimetilmetacrilatos), PBT (poli(butilentereftalato(s)), PA (poliamidas), ASA (copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico) y ABS (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno), así como sus mezclas físicas (blends). Particularmente preferidos son PP, SAN, ABS, ASA, así como mezclas de ABS o ASA con PA o PBT o PC.

30 Muy particularmente preferido es PET, PP, PE y polimetilmetacrilato (PMMA) o PMMA con tenacidad modificada por impacto.

El grosor del sustrato es preferentemente 50 µm hasta 5 mm. Particularmente preferido es un grosor de capa de 100 a 1000 µm, especialmente 100 a 500 µm.

35 En la siguiente etapa se conforma una fina estructura mediante una matriz, que presenta el negativo de una fina estructura. Se entiende por sí solo que la matriz tiene que corresponder a la relación de aspecto a conseguir conforme a la invención, es decir no debe presentar una relación de aspecto menor a la exigida. En este caso, se puede presionar la matriz contra la masa para recubrimiento aplicada sobre el sustrato. Esto se puede hacer por etapas, por ejemplo, por estampado o grabado, pero también de forma continua, por ejemplo, por rodillos y cilindros.

40 Eventualmente, este proceso se puede apoyar aplicando una baja presión o una sobrepresión de respectivamente un rodillo de presión sobre la parte posterior del sustrato, para que con ello se formen también finas estructuras de la matriz.

45 En otra forma de ejecución el sustrato contiene la matriz que presenta el negativo de una microestructura. En este caso, en el sustrato se trata de una estructura de elastómeros, como polidimetilsiloxano, o de fotolacas curadas. Por la aplicación de la masa para recubrimiento sobre la matriz, la masas para recubrimiento rellena la matriz de la microestructura. Esto se puede apoyar, por ejemplo, a baja presión.

50 Después de la aplicación sobre la matriz, se puede aplicar sobre la masa para recubrimiento un sustrato ulterior. La masa para recubrimiento estructurada se separa entonces de la matriz junto con este sustrato. Este sustrato corresponde al sustrato anteriormente descrito para la primera forma de ejecución. De este modo se obtiene sobre este sustrato una superficie finamente estructurada.

Después de aplicar la masa para recubrimiento, esta se seca eventualmente y se cura con rayos de electrones o con luz bajo atmósfera que contiene oxígeno o preferentemente bajo un gas inerte, eventualmente a temperaturas hasta el valor de la temperatura de secado.

El secado y/o curado se puede llevar a cabo antes y/o después de la separación de la superficie finamente estructurada de la matriz.

En otra forma de ejecución el secado y/o curado se efectúa antes de la separación. Pero también pueden seguir otras etapas de secado, respectivamente de curado después de la separación de la matriz.

5 Esto está limitado por la termoestabilidad del sustrato.

El curado por radiación se efectúa con luz energéticamente rica, por ejemplo, radiación de (N)IR, VIS, luz UV o radiación de electrones.

El curado por radiación se puede realizar a elevada temperatura.

10 Además de esto, se da a conocer un procedimiento para el recubrimiento de sustratos en el cual la masa para recubrimiento conforme a la invención o las formulaciones en ella contenidas, se mezcla eventualmente con resinas térmicamente curables, se aplica sobre el sustrato, se seca y después de formada la fina estructura se cura a continuación con radiación de electrones o luz UV bajo atmósfera que contiene oxígeno o preferentemente bajo un gas inerte, eventualmente a temperaturas del valor de la temperatura de secado.

15 Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuadas, por ejemplo, lámparas de mercurio de baja presión, de media presión, de alta presión, así como tubos fluorescentes, lámparas pulsadas, lámparas de halogenuros metálicos, LED, dispositivos de rayos electrónicos, por lo cual es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o lámparas de excímeros. El curado por irradiación tiene lugar por la acción de radiación energéticamente rica, es decir radiación UV o luz diurna, preferentemente luz en el intervalo de longitudes de onda de  $\lambda=200$  a 700 nm, particularmente preferido de  $\lambda=200$  a 500 nm y muy particularmente preferido de  $\lambda=250$  a 400 nm o por irradiación de electrones energéticamente ricos (radiación de electrones: 150 a 300 keV). Como fuentes de energía valen, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láser, láseres pulsados (flasch), lámparas halógenas o lámparas de excímeros. La dosis de irradiación habitualmente suficiente para la reticulación en el caso de curado UV se sitúa en el intervalo de 80 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

Obviamente, para el curado también se pueden emplear varias fuentes de irradiación, por ejemplo, dos o cuatro.

25 Estas pueden irradiar también respectivamente en diferentes intervalos de longitudes de onda.

La irradiación también se puede llevar a cabo eventualmente bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo, bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son especialmente adecuados nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede realizarse tapando la masa para recubrimiento con medios transparentes. Medios transparentes son, por ejemplo, películas de material sintético, vidrio o líquidos, por ejemplo, agua. De modo particularmente preferido, una irradiación se efectúa del modo como se describe en documento DE 199 57 900 A1.

En una forma de ejecución preferida el curado en la etapa c) se efectúa por irradiación a través del sustrato.

Para ello es necesario que la permeabilidad del sustrato esté ajustada al fotoiniciador empleado para la radiación aplicada.

35 Así, por ejemplo, PET es permeable para radiación con una longitud de onda inferior a 300 nm. Como fotoiniciadores que con esta radiación crean radicales entran en consideración, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilidifenilfosfina, fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilo y óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

En el caso en que el sustrato contenga la matriz y se aplique un ulterior sustrato, la radiación se puede llevar a cabo también a través de este segundo sustrato.

40 Los polímeros descritos se caracterizan por una fidelidad de estructura particularmente alta. Solo cuando esta se da, es posible conformar la matriz de forma exacta.

45 Fidelidad de estructura significa, que la estructuración de la superficie obtenida por el polímero se reproduce con alta resolución. Esto atañe especialmente a la agudeza de bordes y a la estructuración eventual de superficies. Sin embargo, puede tener lugar un ligero estiramiento de la estructura verticalmente a la superficie del sustrato. Así, al separar la matriz la estructura puede estirarse un poco en ese sentido (por ejemplo, 20 a 50%). En este caso, las estructuras presentan una relación de lados, de anchura a altura de 1:10 hasta 10:1, preferentemente entre 3:1 y 1:3.

50 Relación de lados igualmente preferidos (relaciones de aspecto) se describieron ya para el procedimiento para la preparación de superficies recubiertas finamente estructuradas. Estas se sitúan al menos en 0,5, preferentemente al menos en 0,7, particularmente preferido al menos 0,9 y muy particularmente preferido en al menos 1, especialmente al menos 1,3 y especialmente al menos 1,5.

El límite superior para la relación de aspecto se sitúa independientemente de esto, preferentemente en 100, 50, 20, 15, 10 o 5.

5 En la última etapa d) el recubrimiento curado se separa de la matriz. En el caso en que el sustrato contenía la matriz, puede ser ventajoso que antes de la separación se aplique un sustrato sobre el recubrimiento curado, eventualmente utilizando una capa de inductor de adherencia.

La matriz se puede componer de diferentes materiales. Estos pueden ser materiales blandos como, por ejemplo, polidimetilsiloxano (PDMS). Pero también pueden ser materiales duros talos como, por ejemplo, metales, preferentemente níquel.

10 En otra forma de ejecución la matriz es una matriz con una fina estructura jerarquizada, preferentemente una microestructura jerarquizada. Estas son estructuras que contienen elementos con diferentes órdenes de magnitud, por ejemplo, una estructuración en el orden de magnitud de varios micrómetros, por ejemplo, 2 a 20  $\mu\text{m}$ , la cual es solapada por una estructuración en el intervalo inferior a un micrómetro, por ejemplo, 200 nm a 1  $\mu\text{m}$  (jerarquía). Generalmente la estructura más pequeña está contenida en la estructura más grande. Así, el recubrimiento presenta depresiones y alturas en el orden de magnitud de varios micrómetros, por ejemplo, como cilindro o tronco de cono, el cual eventualmente puede presentar una superficie cóncava, sobre cuya superficie frontal presenta nuevamente depresiones y alturas, las cuales naturalmente son claramente más pequeñas. Estas estructuras se caracterizan generalmente por la diferencia del orden de magnitud en relación al menos a una de sus dimensiones, preferentemente al menos en una dirección paralela a la superficie del sustrato. Por lo regular, el orden de magnitud de una estructuración periódica se puede determinar por el periodo de esta estructura, es decir por la separación más corta hasta que se repite la estructura. El orden de magnitud de la estructura se obtiene por el periodo más corto. Estructuras jerárquicas preferidas presentan una diferencia del orden de magnitud de cada uno de los peldaños de jerarquía individuales en un factor de 2 a 1000, preferentemente de 2 a 100, particularmente preferido entre 2 y 20.

25 Además, el procedimiento puede comprender la preparación de una matriz para la preparación de estructuras finas sobre superficies. Ventajosamente, en el caso de estructuras finas se trata de microestructuras.

30 Primero se aplica una fotolaca sobre al menos un sustrato matriz. Sustratos matriz utilizables son preferentemente metales nobles, vidrios oxídicos, sustratos matrices mono- o multicristalinos, semiconductores, metales con o sin superficie pasivada, materiales sintéticos o sustratos generales con alta resistencia frente a los procesos subsiguientes. Especialmente, se trata en este caso de Pt, Au, GaAs,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , Si, vidrio, grafito, diamante, mica,  $\text{SrTiO}_3$ , así como sus modificaciones dopadas. Los sustratos matriz utilizables pueden ser tanto planos, sustratos matriz horizontales, así como también con superficies planas, curvas (convexas o cóncavas).

35 Un sustrato matriz liso se puede recubrir, por ejemplo, mediante el recubrimiento por rotación ("spin coating") con una fotolaca. El grosor de la película puede ser en este caso entre 10 nm y 1000  $\mu\text{m}$ . Preferidos son grosores de 1  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , particularmente preferido entre 5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ . El grosor de la capa determina aquí la máxima altura de la estructura posterior de la matriz. En el caso de estructuras particularmente finas el grosor de la capa puede estar también entre 10 nm y 1  $\mu\text{m}$ .

Además, sobre el sustrato matriz se puede aplicar un material inductor de adherencia o antireflejante, por ejemplo, Wide 15 B (Brewer Science).

40 Una fotolaca es un material cuya solubilidad en un disolvente varía en función de la dosis de irradiación incidente (fotolaca/fotoresistencia). Como fotolacas se pueden emplear las conocidas en el estado de la técnica, obtenibles en el comercio. En este caso se puede aumentar la solubilidad de las zonas iluminadas (fotolacas positivas) o disminuirla (fotolacas negativas). En este caso esto puede afectar también a la solubilidad de la fotolaca después de las etapas de secado y/o de cocción.

45 Esta puede ser por ejemplo, una fotolaca basada en DNQ (diazonaftoquinona) (por ejemplo, AZ9260 de AZ Electronic Matrial). Pero también puede ser una fotolaca basada en epóxidos tal como SU-8 (Microchem. Corp.).

Eventualmente, se puede llevar a cabo aún una etapa de secado para incrementar la viscosidad de la fotolaca aplicada. Esto puede tener lugar por simple almacenamiento a temperatura ambiente, por ejemplo, en caso de humedades del aire superiores a 40% de humedad relativa o por procesos de cocción, preferentemente sobre una placa de calefacción.

50 En la siguiente etapa se ilumina la fotolaca selectivamente con luz visible, radiación UV, radiación de rayos X o de electrones.

55 La iluminación puede tener lugar convencionalmente por máscaras o preferentemente por interferencia (litografía de interferencia). En este caso, por interferencia de varias fuentes de irradiación coherentes se crea la deseada distribución de intensidad en la composición a iluminar. Esto puede tener lugar por la interferencia de al menos dos, preferentemente dos a cuatro ondas electromagnéticas, cuya longitud de onda se sitúa en la zona sensible del material utilizado. La iluminación se puede llevar a cabo también múltiples veces. Lo decisivo es que después de la

iluminación se haya alcanzado la deseada distribución superficial de dosis. Así, la iluminación puede tener lugar también múltiples veces en diferente posición y/o orientación del sustrato. Por interferencia de varias fuentes de luz se pueden crear especialmente modelos regulares. Así, por ejemplo, por interferencia de tres fuentes de luz se puede crear un modelo hexagonal de intensidad.

5 Por litografía de interferencia es posible iluminar superficies superiores a  $1 \text{ m}^2$  en una etapa.

En otra forma de ejecución, en la fotolaca se estampa por prensado la estructura de un patrón, por ejemplo, de un sello (microreplicación). El patrón se puede obtener por su parte por vaciado de una matriz preparada con el procedimiento de la solicitud.

10 Eventualmente, sobre la capa se puede aplicar otra capa de una fotolaca, la cual así mismo por iluminación selectiva o imprimación se puede proveer de una estructura.

El procedimiento es particularmente adecuado para la preparación de estructuras jerárquicas. Para ello, en cada repetición se crea una estructura con otro orden de magnitud.

15 Ventajosamente, en cada repetición se crea una estructura con mayor orden de magnitud. Esto lleva a que se obtienen matrices para estructuras, las cuales contienen estructuras superpuestas con orden de magnitud decreciente, es decir, por ejemplo, zócalos de forma cilíndrica sobre cuyas superficies frontales se disponen nuevamente resaltes cilíndricos con un orden de magnitud claramente más pequeño.

20 Las capas obtenidas se revelan después, es decir o bien se extrae la parte iluminada de la película (fotolaca positiva) o se extrae de la película la fotolaca no iluminada (fotolaca negativa). Los modelos y estructuras impresas representan depresiones en la fotolaca. En este caso, las estructuras pueden ser periódicas o aperiódicas. Las estructuras pueden presentar dimensiones estructurales laterales en el intervalo de  $30 \text{ nm}$  y  $50 \mu\text{m}$  y una altura de estructura de hasta  $100 \mu\text{m}$ , por ejemplo, entre  $50 \text{ nm}$  y  $100 \mu\text{m}$ .

El revelado tiene lugar dependiendo de la fotolaca utilizada tal como, por ejemplo, hidróxido de potasio. En este caso se puede ajustar la potencia de revelado, también la forma del perfil y/o la profundidad de la estructura acabada por la concentración de la solución del revelador y el tiempo de revelado.

25 Por exacto ajuste de las etapas de secado antes de la iluminación y de los parámetros de revelado, con DNQ/Novolac se pueden alcanzar resistencias para que sobre la estructura se forme una meseta extendida. Este T-topping citado en el contexto de la fotoresistencia repercute particularmente de forma ventajosa sobre las propiedades de adhesión.

30 Todas las capas aplicadas se revelan ventajosamente conjuntamente, preferentemente todas las capas estructuradas por iluminación se revelan al mismo tiempo. Por ello, en una etapa de revelado se obtienen las depresiones estructuradas jerárquicamente.

También puede comprender otras etapas ulteriores, tales como etapas de secado y de iluminación adicionales.

35 El procedimiento es especialmente adecuado para preparar estructuras jerárquicas con una estructura de zócalo. Para ello, en las primeras etapas, por litografía de interferencia y/o microreplicación, se prepara el negativo de una estructura fina o microestructura. En la superficie estructurada preparada por conformación de la matriz, esta zona forma la estructura de contacto de la superficie estructurada, es decir la zona de la superficie estructurada que por contacto influye sobre la adhesión.

El procedimiento posibilita ahora, en una última etapa, de forma sencilla, montar la estructura por contacto sobre una estructura de zócalo. Por ello puede mejorar la capacidad de adhesión de la superficie.

40 Para la formación de una estructura de zócalo primero puede ser necesario secar o curar las capas de la matriz para la estructura de contacto.

Después, se aplica otra capa de fotolaca, en la cual debe ser iluminada la estructura de zócalo. El grosor de la capa aplicada determina en este caso la posterior altura del zócalo. Ventajosamente es 2 veces más gruesa que las capas de la estructura de contacto, ventajosamente 5 veces más gruesa (medida al aplicar la fotolaca).

45 En la siguiente etapa se ilumina la fotolaca mediante litografía de interferencia. Ventajosamente se utiliza en este caso un modelo de intensidad hexagonal.

50 En este caso, el orden de magnitud de la estructura de zócalo se elige de tal modo que sea al menos 1,5 veces mayor, preferentemente más de 2 veces mayor que el mayor orden de magnitud de la estructura de contacto. Esto significa, por ejemplo, en el caso de estructuras en forma de cilindro como estructura de contacto y estructura de zócalo, que el diámetro de la estructura de zócalo es al menos 5 veces mayor que el diámetro mayor de una estructura de la estructura de contacto.

Después de la iluminación las capas se curan y/o se tratan térmicamente.

El procedimiento es adecuado ventajosamente para la preparación de estructuras con una relación de lados (altura a diámetro) entre 1:10 hasta 10:1, preferentemente entre 3:1 hasta 1:3, así como aquellas relaciones de lados descritas para la superficie finamente estructurada. Estas relaciones de lados valen para el respectivo peldaño jerárgico.

- 5 En la última etapa se revelan todas las capas conjuntamente. Así se forma la matriz. La matriz se utiliza preferentemente en el procedimiento que se acaba de describir para la preparación de superficies estructuradas.

La matriz obtenida se puede conformar también en un elastómero, por ejemplo, silicona, polidimetilsiloxano (PDMS), Sylgard® 184, poliuretano elástico, PolyOptic® 1470 de PolyConForm o en níquel.

En el proceso descrito anteriormente también se puede trabajar exclusivamente con iluminaciones de interferencia.

- 10 Ventajosamente se utiliza una fotolaca negativa.

El procedimiento también se puede llevar a cabo con una combinación de litografía de interferencia y microreplicación. Así puede tener lugar, por ejemplo, la preparación del negativo de la estructura de contacto por imprimación.

- 15 Para ello, un sustrato matriz se puede recubrir, por ejemplo, con un inductor de adherencia. Después, el sustrato matriz se recubre con una fotolaca positiva (por ejemplo, en base de DNQ/Novolac). Después del secado esta capa se ilumina y la estructura obtenida se revela. La estructura obtenida se conforma con un elastómero. Para obtener el positivo correcto de la estructura puede ser necesario conformar de nuevo el elastómero obtenido con un elastómero ulterior.

- 20 La estructura conformada se puede utilizar como sello para la conformación de la matriz para el negativo de la estructura de contacto.

Después, tal como ya se ha descrito, sobre la estructura impresa se aplican más estructuras, preferentemente se crea la estructura de zócalo.

- 25 La utilización de una etapa de imprimación para la preparación de la estructura de contacto tiene la ventaja, de que un sello de este tipo, preparado a partir de un elastómero, es utilizable para muchas imprimaciones. Por ello, el procedimiento de preparación de la matriz se puede acelerar claramente.

El procedimiento descrito tiene la ventaja de necesitar solo unas pocas etapas y que las capas se aplican y estructuran sucesivamente una tras otra de forma sencilla. Después, todas las capas se pueden revelar conjuntamente.

- 30 EL procedimiento posibilita también una preparación muy sencilla de las matrices para estructuras jerárgicas. Esto se consigue especialmente porque en virtud del revelado conjunto al final del procedimiento no es absolutamente necesario orientar el negativo de la estructura de contacto hacia la estructura de zócalo.

Como fotolaca negativa se puede utilizar una fotolaca epoxídica tal como SU-8.

- 35 Ventajosamente, las matrices se inertizan antes de la utilización. Esto se puede realizar por un recubrimiento con sustancias que aportan a la superficie grupos inertizantes. Esto puede tener lugar por enlaces iónicos o polares (por ejemplo, puentes de hidrógeno, aminas, alquilaminas, amidas, iminas, imidas, cetona, tioles, cianuros, éteres), interacciones dipolo-dipolo (por ejemplo, grupos aromáticos) o enlaces covalentes (por ejemplo, enlaces éster, éter, Si-O).

- 40 Los grupos inertizantes son grupos que presentan una escasa interacción con otras superficies. Son, por ejemplo, grupos de hidrocarburos no sustituidos o varias veces sustituido. Estos grupos pueden contener también grupos de hidrocarburos insaturados o aromáticos.

- 45 Ejemplos de grupos no sustituidos son, por ejemplo, hidrocarburos ramificados o no ramificados con más de 5 átomos de carbono, preferentemente entre 5 y 30 átomos de carbono. Se puede tratar también de grupos aromáticos, es decir grupos que presentan uno o varios sistemas aromáticos. Los grupos inertizantes presentan preferentemente átomos de flúor, ventajosamente más del 50% de las posiciones para átomos de hidrógeno están sustituidas por átomos de flúor, preferentemente más del 60%, particularmente preferido más del 70%. Preferentemente, se trata de grupos perfluorados, que pueden presentar sin embargo 0 a 4 átomos de carbono que no están fluorados, por ejemplo, grupos 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro. Los compuestos pueden ser ácidos carboxílicos perfluorados. Preferidos son silanos que presentan grupos correspondientes y además al menos un grupo hidrolizable, el cual puede formar un enlace covalente con la matriz. Ejemplos de tales silanos son
- 50  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $n\text{-C}_9\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$  (X = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o Cl);  $i\text{-C}_3\text{F}_{10}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$ ,  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2\text{-(CH}_3)$  y  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}(\text{CH}_3)_2$ . Particularmente preferidos son  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$ ,  $n\text{-C}_9\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3$  (X = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o Cl).

5 La invención se refiere además a una superficie estructurada de un cuerpo sólido obtenible con el procedimiento conforme a la invención. Esta puede ser una superficie que presenta resaltes en secuencia regular con separaciones en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . Los resaltes pueden estar conformados arbitrariamente. Así se puede tratar de una disposición de una sola dimensión. Esto significa, que los resaltes presentan en una dirección a lo largo de la superficie una dilatación claramente más prolongada, que en las demás direcciones. Este es, por ejemplo, el caso si la superficie está estructurada con ranuras. Los resaltes de la superficie presentan en su superficie nuevamente resaltes en secuencia regular con separaciones en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

Ventajosamente, los resaltes presentan en cada dirección una limitación.

10 En otra forma de ejecución, en el caso de los resaltes se trata de formas cilíndricas, conos, conos truncados, planchas circulares o combinaciones de estas.

15 Tales formas pueden ser también, por ejemplo, conos sobre cuya punta se encuentra una plancha circular, la cual está orientada preferentemente paralelamente a la superficie. De esta manera se obtiene una estructura en forma de seta. Ventajosamente, la estructura presenta en relación a las dilataciones máximas de un resalte una relación de lados, de altura a diámetro, entre 1:10 hasta 10:1, preferentemente entre 3:1 hasta 1:3 o 2:1 y 2:1. Tales estructuras se designan también "T-Topping".

Los órdenes de magnitud, es decir altura y anchura de los resaltes se sitúan en este caso en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , particularmente preferidos en el intervalo de 2 a 20  $\mu\text{m}$ .

20 Cuerpos sólidos con una superficie tan estructurada se pueden utilizar en todos los sectores donde se deba controlar una adhesión entre superficies. Tales superficies se pueden prever como superficies de adhesión en todos los sectores de la técnica, en donde se deban establecer uniones entre diferentes objetos. Pueden reemplazar fijaciones de succión, de velcro y magnéticas.

Estas superficies son fáciles de preparar y por lo tanto se pueden aplicar sobre superficies de grandes dimensiones, por ejemplo, también por pegado sobre esta superficie de una lámina correspondientemente estructurada.

25 Sectores que utilicen tales cuerpos sólidos estructurados son, por ejemplo, en la tecnología del transporte, de la construcción, técnica médica, técnica textil, técnica de artículos para el deporte, técnica de artículos domésticos.

30 Otros detalles y características resultan de la siguiente descripción de los ejemplos de realización preferidos en combinación con las reivindicaciones dependientes. En este caso, las respectivas características se pueden realizar por sí solas o entrelazadas entre sí en varias combinaciones. Las posibilidades de solucionar el problema no se limitan a los ejemplos de ejecución. Así, por ejemplo, las especificaciones de área comprenden siempre todos los valores intermedios – no citados – y todos los intervalos parciales imaginables.

Los ejemplos de ejecución se representan esquemáticamente en las figuras. Números de referencia iguales en cada una de las figuras designan en este caso elementos correspondientemente iguales o de función igual, respectivamente en relación a sus funciones entre sí. En detalle, muestran:

- Fig. 1 Imagen REM (microscopio electrónico de rastreo) de una estructura S1 preparada;
- 35 Fig. 2 Imagen REM de una sección transversal de la estructura S2;
- Fig. 3 Imagen REM de una sección transversal de la estructura S3;
- Fig. 4a Imagen REM de una estructura jerárquica S4;
- Fig. 4b Imagen Rem de la matriz para la estructura 4a;
- Fig. 5 Medidas de adhesión en muestras con estructura de diferente geometría
- 40 Fig. 5a Representación esquemática del dispositivo de medición de la adhesión (a); medición típica (b);
- Fig. 6 Dependencia de la carga previa de la fuerza de adhesión para diferentes estructuras;
- Fig. 7 Imágenes REM de la estructura preparada S5;
- Fig. 8 Imágenes REM de la estructura preparada S5; la altura del resalte es 3,80  $\mu\text{m}$ , el diámetro 3,83  $\mu\text{m}$ ;
- 45 Fig. 9 Imágenes REM de estructuras preparadas con diferentes mezclas polímeras para el examen de la exactitud de conformación de la estructura S7;
- Fig.10 Imágenes REM de estructuras preparadas con diferentes mezclas polímeras para el examen de la exactitud de conformación de la estructura S8;

Fig.11 Imágenes REM de estructuras preparadas con diferentes mezclas polímeras para el examen de la exactitud de conformación de la estructura S9;

Fig. 12 Medición de la adhesión básica de diferentes polímeros/mezclas polímeras;

5 Fig. 13 Mediciones de la adhesión de diferentes mezclas polímeras con diferentes estructuras para determinar la fiabilidad de estructura (estructura S7:1; estructura S8:2; estructura S9:3; sustrato plano: 4: teflón: 5);

Fig. 14 Representación esquemática de la preparación de una matriz por litografía de interferencia múltiple;

Fig. 15 Representación esquemática de la preparación de una matriz por combinación de microreplicación y litografía de interferencia;

Fig. 16 Representación esquemática de un equipo de interferencia de rayos 2;

10 Fig. 17 Representación esquemática de un equipo de interferencia de rayos 3;

Fig. 18 Ejemplo de una disposición de lentes de un equipo de interferencia de rayos 3;

15 La Figura 1 muestra una superficie estructurada con la estructura S1, la cual se ha estructurado con una disposición hexagonal de resaltes. Los resaltes presentan aquí un diámetro en disminución parecido a un cono, no cerrándose en pico este cono en la zona superior, sino que se ensancha hacia una superficie frontal paralela a la superficie de forma semejante a una seta (T-Topping). Sin embargo, el diámetro de la superficie frontal es menor que la base del cono. Pero también puede ser mayor. El material de la estructura es polidimetilsiloxano Sylgard® 184 (Dow Corning). Las estructuras tienen una altura de aproximadamente 10 µm, un diámetro en la punta de aproximadamente 2,2 µm y una distancia a los puntos medios de la estructura de aproximadamente 7,5 µm. De ello resulta para esta estructura una superficie de contacto activa de aproximadamente 8% (densidad de empaquetamiento).

25 La Figura 2 muestra una sección transversal de una superficie estructurada con la estructura S2. Aquí la sección transversal se parece a la sección transversal de un resalte de la estructura S1. Sin embargo, la estructura no presenta resaltes algunos en forma de cono, sino que las estructuras mostradas en la sección transversal se extienden verticalmente hacia el nivel de la figura 2 por toda la superficie. La superficie presenta una estructura lineal. Las estructuras lineales presentan una altura de aproximadamente 10 µm, una anchura en la punta de 1,8 µm y una separación entre las líneas de la estructura de aproximadamente 7,2 µm. De ello resulta una densidad de empaquetamiento de aproximadamente 25%. Las estructuras se prepararon a partir de polidimetilsiloxano Sylgard® 184 (Dow Corning).

30 La figura 3 muestra una superficie estructurada con la estructura S3. Se trata nuevamente de una estructura parecida a una seta con zócalos en forma de cono.

35 La figura 4a muestra una superficie estructurada con la estructura S4. Esta se caracteriza especialmente por los zócalos cilíndricos que miden esencialmente 10 µm de diámetro, los cuales por su lado frontal presentan otra estructura más. Mientras que los zócalos presentan un orden de magnitud de aproximadamente 12 µm, el orden de magnitud de la estructura del lado frontal es de aproximadamente 1 µm. La estructura se preparó en PDMS (Elastosyl® 604). La relación de lados, de altura a anchura de los resaltes se sitúa aproximadamente en 1:1. La figura 4 muestra la matriz para la estructura S4.

40 La figura 5 muestra la medición de la adhesión en muestras con las estructuras S1 y S2 (respectivamente en PDMS) frente a la superficie plana (no estructurada). Se pone de manifiesto que la estructura lineal en comparación con la superficie no estructurada presenta incluso una pequeña adhesión. Por el contrario, la estructura S1 muestra un incremento de la adhesión por un factor 3 en comparación a la muestra no estructurada. Calculado sobre la superficie de contacto resulta para la adhesión por superficie de esta muestra un valor de aproximadamente 150 kPa.

45 La figura 5a muestra el dispositivo para la medición de la adhesión (figura 5a a)), así como un diagrama típico fuerza/desviación de una medición (figura 5a b)). Tal dispositivo posee un interferómetro láser (interferómetro de miniatura SP120, SIOS GmbH, Alemania; exactitud ± 50 nm, el cual indica la desviación de una pluma de vidrio (constante de la pluma  $276,9 \pm 1,4$  N/m) con el sustrato de medida 52. El sustrato se coloca en este caso sobre un piezoelemento 54 (Hexapod, PI Physik Instrumente, Alemania), el cual está montado sobre una mesa de 6 ejes. Para la medición, el sustrato a medir se contacta con el sustrato de medición y la pluma de vidrio, y se mide la desviación de la pluma de vidrio con el interferómetro. Por la desviación se puede medir la fuerza a través de la constante de la pluma. Como sustrato para la medición se pueden utilizar cuerpos conformados de diferente forma. Pueden ser puntas o esferas de diferentes materiales.

50 La figura 5a b) muestra un diagrama típico de medida. En el transcurso de la medición el sustrato se comprime, contra el sustrato 60 de medición. Aquí se produce la desviación de la pluma de cristal. El sustrato se puede presionar contra el sustrato de medición hasta una cierta carga previa 62. Después, el sustrato se desplaza de

nuevo en dirección contraria 64. Cuando existe una adhesión entre sustrato y sustrato de medición, el sustrato de medición permanece aún adherido a la muestra y se produce una desviación de la pluma en sentido contrario hasta que se desprende la muestra (pull-off force 66).

5 La figura 6 muestra la dependencia de la adhesión de las muestras (designada como “pull-off force” o también fuerza de desprendimiento) de la figura 5, de la carga previa. Mientras que las estructuras lineales S2 y la muestra de control no estructurada en primera aproximación no presentan dependencia alguna de la carga previa, la estructura S1 muestra una clara dependencia. Para elevadas cargas previas se produce una clara mejora de la superficie estructurada con la estructura S1, frente a la superficie no estructurada.

10 A partir de las mediciones se pone de manifiesto, que la geometría de la estructura es de gran importancia para la adhesión de la estructura. Para poder preparar estas estructuras de forma sencilla, los polímeros tienen que estar en condiciones de conformar tales estructuras con gran precisión.

Como polímeros en los ejemplos se emplearon mezclas de diferentes acrilatos:

2-fenoxetiléster del ácido acrílico (POEA)

Diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA)

15 Poliésteracrilato (PESA) modificado con amina, obtenible por reacción de un poliésterol con un peso molecular de aproximadamente 600 g/mol, formado por dipropilenglicol y ácido adípico (equimolar), con 1,2 equivalentes (grupos de ácido carboxílico por cada grupo de hidroxilo) de ácido acrílico, seguido de la reacción del ácido acrílico sin reaccionar con 1 equivalente (grupos epoxi por cada grupo de ácido carboxílico) de diglicidiléter de bisfenol-A, y activación de los grupos acrilato con 2% en peso de etilendiamina.

20 Producto de reacción de 2 equivalentes de ácido acrílico con diglicidiléter de butanodiol (BDGEA).

Monoacrilato de trimetilopropano-formal (TMPFMA)

Producto de reacción de un poliésterdiol de ácido adípico y neopentilglicol con peso molecular de aproximadamente 500 g/mol con 2 equivalentes de diisocianato de isoforona y 2 equivalentes de acrilato de hidroxietilo (UA 1).

25 Producto de reacción de trimetilopropano con 3 equivalentes de óxido de etileno y 3 equivalentes de ácido acrílico (ETMPTA)

Producto de reacción de trimetilopropano con 3 equivalentes de óxido de etileno y 3 equivalentes de ácido acrílico y activación de los grupos acrilato von 4% en peso de dietanolamina (ETMPTA-A).

30 Reacción de un caprolactonadiol con un peso molecular de aproximadamente 400 g/mol con ácido isoftálico para obtener un poliésterdiol con un índice OH de 36 mg de KOH/g y reacción del poliésterdiol con respectivamente 2 equivalentes de diisocianato de isoforona y acrilato de hidroxietilo (UA 2).

Ejemplo	POEA [% en peso]	DPGDA [% en peso]	PESA [% en peso]	Viscosidad [mPas]	Módulo E [MPa]	Densidad de dobles enlaces [mol/kg]
Mezcla 1	50	12,5	37,5	79	9	6,0
Mezcla 2	70	8,5	21,5	30	4	5,1
Mezcla 3	10	22,5	67,5	593	17	4,8
Mezcla 4	90	2,5	7,5	13	1	5,2

Ejemplo	UA 1 [% en peso]	EDGA [% en peso]	POEA [% en peso]	UA 2 [% en peso]	Viscosidad [mPas]	Módulo E [MPa]	Densidad de dobles enlaces [mol/kg]
Mezcla 5	50	50			39	4	3,4
Mezcla 6			65	35	91	3	3,6

Ejemplo	BDGEA [% en peso]	TMPFMA [% en peso]	ETMPTA-A [% en peso]	ETMPTA [% en peso]	POEA [% en peso]	Viscosidad [mPas]	Módulo E [MPa]	Densidad de dobles enlaces [mol/kg]
Mezcla 7	50	50				39	4	5,5
Mezcla 8			10	10	80	91	3	5,4

Las viscosidades de las masas para recubrimiento se sitúan en el intervalo entre 10 mPas y 600 mPas. El módulo E de las masas para recubrimiento curadas se sitúa entre 1 y 20 MPa.

Ventajosamente, la masa para recubrimiento presenta un contenido de

- 5 - 5 a 80% en peso, preferentemente 10 a 50% en peso o 15 a 30% en peso de POEA;  
 - 5 a 35% en peso, preferentemente 7 a 30% en peso o 15 a 25% en peso de DPGDA;  
 - 5 a 80% en peso, preferentemente 15 a 75% en peso o 50 a 75% en peso de PESA;

con la condición de que los valores, adicionalmente con los posibles aditivos ya descritos, se completen hasta 100% en peso.

- 10 La figura 19 muestra una estructura, la cual se obtuvo por la aplicación de una masa para recubrimiento de la mezcla 8 (viscosidad antes del curado por UV: 91 mPas, módulo E: 3 mPa, densidad de dobles enlaces: 5,4) sobre una matriz cuyo recorte en sección transversal se representa en la figura 20. El tiempo de iluminación UV era 5 minutos.

Ensayo comparativo:

- 15 Una dispersión de un poliacrilato, obtenido por polimerización de 58% en peso de n-butilacrilato, 40% en peso de metilmetacrilato y 2% en peso de ácido acrílico (temperatura de transición vítrea del poliacrilato: 0°C) se mezclaron con 30% en peso de ETMPTA y 3,5% en peso de Lucirin® TPO-L (etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, fotoiniciador de BASF SE, Ludwigshafen) y se aplicó sobre un soporte con un grosor de 20 µm. La viscosidad de esta mezcla era 10 kPas.
- 20 Sobre este recubrimiento no curado se presionó una matriz de PDMS con 2,0 bar y una velocidad de 0,1 m/min y, a continuación, se iluminó durante 5 minutos a una distancia de 35 cm para el curado.

Figura 21 muestra la estructura obtenida con esta masa para recubrimiento, mientras que por el contrario la figura 22 muestra la estructura obtenida con una masa para recubrimiento de mezcla 1 con una viscosidad de 79 mPas, un módulo E de 9 MPa y una densidad de dobles enlaces de 6,0 mol/kg.

- 25 Se ve, que con una masa para recubrimiento altamente viscosa la estructura de la matriz no se puede reproducir suficientemente, mientras que con una masa para recubrimiento que presenta una viscosidad conforme a la invención, la forma de la matriz se puede reproducir bien.

- 30 La figura 7 muestra la estructura S5 que se obtuvo por aplicación de la mezcla de polímeros 3 sobre una matriz de níquel, la cual presenta una disposición hexagonal regular de estructuras cilíndricas. El tiempo de iluminación UV era de 5 minutos. La figura 8 muestra una sección de la figura 7.

Las figuras 9 a 11 muestran los exámenes de la calidad de conformación de diferentes polímeros/mezclas polímeras. Aquí se indica también la relación de lados, es decir la relación de la altura de la estructura y el diámetro (AR relación de aspecto).

- 35 Las estructuras se prepararon respectivamente con una matriz de PDMS por aplicación de la masa para recubrimiento curable por radiación. Como referencia, como a) respectivamente una huella preparada con PDMS (designada como estructura original ("Original Structure")) de la respectiva matriz.

Las estructuras creadas son estructuras cilíndricas con superficie frontal derecha y una relación de altura a diámetro en la superficie frontal entre 0,6 y 1,7, medida en la huella de referencia en PDMS (indicada como AR). Esto podría proceder de un estiramiento de las estructuras al ser separadas de la matriz.

A partir de las figuras resulta que las mezclas de polímeros de mezcla 4 presentan la menor calidad de conformación. Las mezclas de polímeros mezcla 1 y mezcla 2 presentan una calidad media de conformación. La mezcla 3 presenta la mejor calidad de conformación.

5 Por el proceso de preparación parece que se produce una ligera prolongación de las estructuras. La relación de lados se puede agrandar en casi 20 a 70%. Sin embargo, hay que reconocer que también las estrías laterales y los bordes de la estructura de las mezclas 1, 2 y 3 tienen buena resolución.

10 La figura 12 muestra la medición de la adhesión de superficies no estructuradas de diferentes polímeros/mezclas de polímeros en función de la carga previa. Se pone de manifiesto que la adhesión al ir aumentando la carga previa se distribuye como sigue: mezcla 4 > mezcla 1 ~ mezcla 2 > mezcla 3. En comparación con las propiedades de conformación se aprecia que la adhesión básica disminuye al aumentar la calidad de conformación.

15 La figura 13 muestra las mediciones de la adhesión de las diferentes estructuras para diferentes polímeros/mezclas de polímeros. En ella se representa en cada caso la carga previa (preload) en  $\mu\text{N}$  frente al esfuerzo de desprendimiento (pull-off force) en  $\mu\text{N}$ . De este modo, muestran a) la mezcla 3, b) la mezcla 4, c) la mezcla 1 y d) la mezcla 2. "Flat" significa una superficie no estructurada. Estos resultados corresponden a los datos de la figura 12. "teflón" significa medición frente a una superficie recubierta con teflón. Una medición en una superficie PDMS no estructurada aportó un valor de 1400  $\mu\text{N}$ .

20 La figura 14 muestra un transcurso esquemático de la preparación de una matriz para la obtención de una fina estructura sobre una superficie 112. En primer lugar, se aporta eventualmente una capa de inductor de adherencia sobre un sustrato matriz 101. Sobre esta capa se aporta una fotolaca negativa 102, por ejemplo, SU-8. Esto se puede realizar por proyección, rasqueta, laminación, o vertido y eventualmente centrifugación. El espesor de capa puede estar entre 50 nm y 5  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 200 nm y 2  $\mu\text{m}$ . Preferentemente se elige de tal forma que la estructura de contacto obtenida a partir de esa capa presente una altura entre 0,3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ .

25 A continuación, se seca la capa. Esto se puede llevar a cabo por almacenamiento a temperatura ambiente o por un proceso de cocción, por ejemplo, a 60°C hasta 120°C en un horno o sobre una placa de calefacción. El tratamiento puede durar entre 30 segundos y hasta dos horas.

30 A continuación, se ilumina en esta capa el negativo de la estructura de contacto, respectivamente de una estructura parcial de la estructura de contacto. Esto se lleva a cabo, por ejemplo, con un equipo de interferencia de 2 rayos. De este modo se puede conseguir una distribución de intensidad en forma ondulatoria 100. Para obtener una disposición con profundidades dispuestas regularmente en cualquier dirección, también se puede iluminar varias veces. Ventajosamente se ilumina dos veces, girando la muestra 90° entre las iluminaciones. De esta forma se puede conseguir una disposición de los resaltes en forma de cuadrícula. El periodo de esta iluminación se encuentra ventajosamente por debajo de 5  $\mu\text{m}$ , preferentemente por debajo de 2  $\mu\text{m}$ , pero por encima de 0,1  $\mu\text{m}$ . En la figura 14 las zonas rayadas (modelo 132) muestran fotolaca no iluminada y las zonas con modelo 130, fotolaca iluminada.

35 En la siguiente etapa se tratan las capas térmicamente. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un horno o sobre una placa de calefacción, por ejemplo, a 90°C hasta 130°C. El tratamiento puede durar entre 30 segundos y hasta dos horas.

Eventualmente, las últimas etapas se pueden repetir para aplicar un nuevo negativo de una estructura de contacto.

40 La estructura obtenida todavía no se revela, sino que se aplica una nueva capa de fotolaca negativa. Ventajosamente, es la misma fotolaca que la del negativo de la estructura de contacto. En esta capa debe iluminarse más tarde la estructura del zócalo. Esta capa se aplica en un grosor de 2  $\mu\text{m}$ , preferentemente superior a 3  $\mu\text{m}$ , hasta un espesor de 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente de hasta 20  $\mu\text{m}$ , particularmente preferido de hasta 15  $\mu\text{m}$ . Ventajosamente se aplica con un grosor tal que la estructura del zócalo obtenida presenta una altura entre 3 y 10  $\mu\text{m}$ .

La capa se seca análogamente a las capas aplicadas hasta ahora.

45 Después, en esta capa se ilumina el negativo del zócalo de la estructura, respectivamente de una estructura parcial de la estructura del zócalo. Esto tiene lugar, por ejemplo, con un equipo de interferencia de 3 rayos. Por ello se puede crear un modelo hexagonal de intensidad. También se puede iluminar varias veces y modificar la orientación de la muestra. El periodo de esta iluminación 106 se sitúa ventajosamente por debajo de 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente por debajo de 15  $\mu\text{m}$ , particularmente preferido por debajo de 10  $\mu\text{m}$ , pero también se puede situar por debajo de 7  $\mu\text{m}$ . Ventajosamente es mayor que 2  $\mu\text{m}$ , preferentemente mayor que 3  $\mu\text{m}$ . Por lo regular, es 2 a 10 veces mayor que el periodo mayor de iluminación de la estructura de contacto (respectivamente del negativo de la estructura de contacto). Por esta iluminación, que influye también sobre las últimas capas de fotolaca aún no reveladas, aparecen en las capas de fotolaca zonas mayores totalmente iluminadas. Se obtiene de esta manera una estructura de zócalo 108.

55 En la siguiente etapa las capas se tratan térmicamente. Esto puede efectuarse en un horno o sobre una placa de calefacción, por ejemplo, a 90°C hasta 130°C. El tratamiento puede durar entre 30 segundos y hasta dos horas.

En la siguiente etapa 110 se revelan de una vez todas las capas. El revelador se elige en este caso en función de la fotolaca utilizada que es conocida por el experto en la materia. En el caso de SU-8 se puede utilizar, por ejemplo, mr-dev de micro resist technology GmbH. Así, en una etapa, se obtiene la matriz 112 para una fina estructura.

5 Después, la matriz obtenida se puede conformar en un elastómero 116, por ejemplo, PDMS (etapa 114). Este elastómero también se puede utilizar para la preparación de otras matrices por estampado o conformación. Pero también es adecuado especialmente para el procedimiento de estructuración de superficies anteriormente descrito. En el caso de que la fotolaca no sea adecuada como material, la forma obtenida 116 se puede utilizar para la preparación de una matriz para una fina estructura.

10 La matriz representada en la figura 4b se preparó con el procedimiento anteriormente descrito. Para ello, la estructura se iluminó primero con el periodo más pequeño en una capa de fotolaca (SU 8). Para ello, la muestra se iluminó dos veces en un equipo de interferencia de 2 rayos, entre tanto la muestra se giró 90°. En la figura se reconoce claramente la rejilla de los resaltes resultantes. El periodo de iluminación era de 1 µm. Después, la estructura de zócalos se iluminó en una segunda capa de fotolaca aplicada. En este caso se utilizó un equipo de interferencia de 3 rayos. La estructura de zócalo presenta por consiguiente una disposición hexagonal. El periodo de iluminación era de 10 µm. La diferencia de las dos disposiciones se puede ver claramente en la figura 4b. Después de las iluminaciones la forma solo se pudo obtener en una etapa de revelado. La figura 4a muestra una conformación de la matriz en PDMS (ElastosilRT604).

15 La figura 15 muestra otra variante del procedimiento anteriormente descrito. En contraposición a una iluminación del negativo de la estructura de contacto, el negativo de la estructura de contacto se stampa en la fotolaca 202 aplicada con ayuda de un sello 200, y la fotolaca estampada se cura a continuación. Después, como ya se ha descrito, se deposita encima el negativo de la estructura de zócalo. Así, se aporta una nueva capa de fotolaca para la estructura de zócalo 204. En este caso, la fotolaca 206 rellena también la estructura 202 ya estampada. Después, se ilumina con un periodo 208 más amplio para formar en la fotolaca la estructura de zócalo 210. Después, tal como se ha descrito, las capas de fotolaca se revelan de una vez (etapa 212). Se obtiene la matriz 214 de la fina estructura. Esta, como ya se ha descrito, se puede conformar en un elastómero 218 (etapa 216).

20 La plantilla para el estampado de la estructura de contacto negativa se puede obtener de la siguiente manera. Primero, un sustrato parecido al de la matriz se recubre con una fotolaca, preferentemente una fotolaca positiva. Puede ser necesario aplicar antes sobre el sustrato un inductor de adherencia.

Después, el recubrimiento se trata térmicamente.

30 En la siguiente etapa, tal como se ha descrito, se ilumina la estructura de contacto, esto puede realizarse con un equipo de interferencia de 2 rayos, en donde se ilumina dos veces y entre las iluminaciones la muestra se gira 90°.

Después, se revela la estructura. Esto se puede efectuar, por ejemplo, con hidróxido de potasio. Por la utilización de una fotolaca positiva se forme durante el revelado el negativo de la estructura, la cual se obtiene utilizando una fotolaca negativa.

35 La estructura obtenida se conforma en un primer elastómero, por ejemplo, silicona, por ejemplo, Sylgard® 184 de Dow Corning. También se pueden utilizar otros materiales tales como, por ejemplo, níquel.

Para llegar desde la estructura conformada a la plantilla para el estampado del negativo de la estructura de contacto, la estructura obtenida en la última etapa tiene que ser conformada otra vez.

40 Para ello, se puede utilizar nuevamente un elastómero, por ejemplo, poliuretano elástico, por ejemplo, PolyOptic® 1470 de PolyConform. Para ello, los dos elastómeros no deben reaccionar entre sí en la polimerización y deben poder separarse de nuevo uno de otro.

La estructura conformada obtenida en la última etapa es la plantilla para el estampado del negativo de la estructura de contacto.

45 La figura 16 muestra una representación esquemática de un equipo de interferencia de 2 rayos. En este caso se solapaban dos rayos sobre un sustrato matriz 300 recubierto con fotolaca. Para ello, un láser 310 se separa en dos rayos con ayuda de un separador de rayos 320, preferentemente de igual intensidad, y se conduce a través de varios espejos 330. Con ayuda de dos lentes 340 los dos rayos se abren en abanico y se dirigen a la superficie del sustrato. En este caso, en la zona de solapamiento de los dos rayos 350 se produce la interferencia de los dos rayos. De esta manera, sobre la superficie del sustrato matriz se puede obtener un correspondiente modelo de interferencia. En el caso de la utilización de dos rayos se produce la formación de líneas, como se muestra en la figura 2. Para obtener resaltes limitados, se puede iluminar la muestra varias veces utilizando el sustrato matriz. Si la muestra se gira, por ejemplo, 90° y se ilumina de nuevo, se puede obtener un modelo en forma de cruz. La separación entre sustrato matriz y lentes determina en este caso, junto con la longitud de onda, el orden de magnitud de la estructura iluminada.

50

La figura 17 muestra una representación esquemática de un equipo de interferencia de 3 rayos. En este caso se superponen en total tres rayos sobre un sustrato matriz 400 recubierto con fotolaca. Para ello se divide un rayo láser (por ejemplo, láser-argón 363 nm) por una combinación de 2 conductores de rayos 420 en un total de tres rayos de igual intensidad. En este caso, el primer conductor de rayos divide en una relación de intensidad 2:1 y el segundo, el rayo más potente del primer conductor de rayos, en la relación 1:1. Los rayos se conducen por varios espejos 430 y placas  $\lambda/2$  (440, para compensar los efectos de polarización) a tres lentes 450. Las lentes abren en abanico los tres rayos. En este caso, delante de las lentes se pueden disponer además pantallas 460. Por el solapamiento de los tres rayos se produce la interferencia en la zona 470. Sobre el sustrato matriz se ilumina una correspondiente distribución de intensidad. En este caso, las tres lentes no se deben encontrar a un mismo nivel. Así, una lente puede estar dispuesta fuera de la línea de unión entre las dos otras lentes. Así, las lentes 450 se pueden disponer, por ejemplo, en forma de un triángulo equilátero tal como se muestra en la figura 18. La distancia de las lentes al sustrato matriz permite así un sencillo ajuste del orden de magnitud de la estructura.

#### Medición de la adhesión:

Para determinar la adhesión se presionó una esfera de zafiro de 2,5 mm de diámetro contra las muestras a una velocidad de  $2\mu\text{m/s}$ . Como parámetro de entrada sirve el "desplazamiento piezoeléctrico". Este proporciona el desplazamiento de la muestra durante la medición. Como señal de salida se obtiene la desviación de una pluma de medición, a la que está fijada la esfera de zafiro. Por calibrado se pueden determinar así durante la medición las fuerzas que se producen ("force"). En la figura 5 las fuerzas positivas corresponden a una carga aportada sobre la muestra, mientras que fuerzas negativas describen la adhesión. Para las mediciones de la adhesión en función de la carga previa, la esfera se presionó hasta la correspondiente carga previa (corresponde a la desviación de la pluma de medición "constante de la pluma"). A partir de la desviación de la pluma de medición, al retirar la esfera se puede obtener la fuerza de adhesión (pull-of force).

#### Medición del módulo de elasticidad

El módulo de indentación ("modulus de indentation") de las mezclas curadas se midió con un instrumento Nanointener T1950 (Hysitron Inc., Minneapolis, MIN, USA). Se utilizó un punzón Berkovich. La carga previa de la muestra era 500 nN. El punzón antes de cada medición se puso en contacto durante 10 minutos con la carga previa indicada para estabilizar el sistema y minimizar la deriva térmica. Las indentaciones se llevaron a cabo bajo control de la desviación ("displacement control") con una curva de carga dividida en tres partes: primero una primer carga lineal con 200 nm/s hasta una profundidad de penetración de 2000 nm (tiempo de penetración 10 s), seguido de un tiempo de parada de 30 s con carga máxima y después una reducción de la carga con 200 nm/s (tiempo de retirada 10 s). La superficie del punzón Berkovich se estimó mediante la medición en un cuarzo estándar (Quarz fused) con una profundidad de penetración de 30 a 140 nm. El diámetro del punzón Berkovich, calculado, se situaba entre 50 y 60 nm. Por cada muestra se llevaron a cabo 20 ensayos. Para calcular el módulo de elasticidad de las muestras curadas se empleó el método Oliver-Pharr.

#### Ejemplo 1:

##### Preparación de las matrices de polidimetilsiloxano (PDMS) ("Original Structure")

Se preparó una composición de PDMS Sylgard 184 Basis (base Sylgard 184) y agente de curado PDMS Sylgard 184 endurecible (Sylgard 184 cure agent) en la proporción de 10:1 (ambos de Dow Corning, Midland, M). La mezcla se desgasificó durante una hora bajo vacío para prevenir la formación de burbujas. La mezcla se aplicó sobre una superficie de silicio estructurada (las estructuras sobre la oblea se prepararon por fotolitografía y "reactive ion-etching-Elmar") y se curaron durante 14 horas a  $95^\circ\text{C}$ .

#### Ejemplo 2:

La superficie de la matriz PDMS del ejemplo 1 se trató con una monocapa autoorganizada ("self-assembled monolayer" SAM) de tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano, para garantizar una buena capacidad de desprendimiento de la matriz de la superficie estructurada preparada.

#### Ejemplo 3:

La superficie de níquel estructurada se adquirió de Temicom Company. Esta tiene microestructuras con un diámetro de  $4\mu\text{m}$  y una longitud de  $15\mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 4:

La superficie de la matriz del ejemplo 3 se activó con plasma y después se modificó con tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano, para para garantizar un fácil desprendimiento de la matriz.

## Ejemplo 5:

## Preparación de las estructuras por conformación

Con la matriz PDMS del ejemplo 2 se llevó a cabo una conformación blanda. Sobre la matriz se colocó un marco de lámina de PET con un grosor de 75  $\mu\text{m}$ . En este caso, el grosor de esta lámina de PET es proporcional al grosor de la parte sin estampar de la posterior capa de poliacrilato. Las mezclas de poliacrilato curables por UV (mezcla 1, 2, 3 y 4) se vertieron en la zona de la matriz delimitada por el marco. A continuación se comprimió una lámina de PET contra la mezcla. Esta lámina PET sirvió posteriormente de sustrato para la superficie estructurada. Las mezclas de poliacrilato se radiaron durante 5 minutos con luz UV y a continuación se separaron de la matriz. Como fuente de luz se empleó una lámpara de onda corta de 1000 W Hg (Xe) (Lot-Oriel Instruments). La intensidad de la lámpara de UV era de 28,4 mW a una distancia entre muestra y lámpara de 4 cm. Para una densidad de irradiación espectral de 144,676 mW/cm<sup>2</sup> durante 300 s se aportó a la superficie una energía óptica de 43402,8 mJ/cm<sup>2</sup>. Durante la irradiación estuvieron en contacto la matriz y la capa de poliacrilato. Las estructuras preparadas están representadas en las figuras 9 a 11. En el caso a) se prepararon piezas por vertido de PDMS.

## Ejemplo 6:

## 15 Preparación de finas estructuras por conformación con matriz blanda

El procedimiento se llevó a cabo con la matriz de níquel del ejemplo 3. Sobre la matriz se colocó un marco de una lámina de PTE con un grosor de 75  $\mu\text{m}$  como mantenedor de la distancia. El grosor de la lámina es proporcional al grosor de la parte sin estampar de la posterior capa de poliacrilato. Una mezcla de poliacrilato (mezcla 2) curable por UV se vertió en la zona de la matriz rodeada por el marco. A continuación se presionó una lámina de PET contra la masa líquida. Esta lámina también sirvió posteriormente de sustrato se apoyo del recubrimiento estructurado. Pasados 5 minutos se separaron de la matriz la lámina de PET y la mezcla de poliacrilato curada. Como fuente de luz para la iluminación se empleó una lámpara de onda corta de 1000 W Hg (Xe) (Lot-Oriel Instruments). La intensidad de la lámpara de UV era de 28,4 mW a una distancia entre muestra y lámpara de 4 cm. Para una densidad de irradiación espectral de 144,676 mW/cm<sup>2</sup> durante 300 s se aportó al sustrato una energía óptica de 43402,8 mJ/cm<sup>2</sup>. Durante la irradiación estuvieron en contacto la capa de poliacrilato y la matriz.

## Ejemplo 7:

La matriz para la estructura S1 se preparó con ayuda de litografía de interferencia en un equipo de 3 ondas para estructuras hexagonales (disposición hexagonal). Para ello, se superponen tres rayos en un modelo de interferencia. Esto permite la creación de estructuras hexagonales precisas. En este caso, partiendo de tres lentes los tres rayos se encuentran en un ángulo definido sobre la superficie a iluminar. Este ángulo define el periodo del modelo formado. De este modo las tres lentes pueden estar dispuestas en forma de un triángulo equilátero, por lo que se obtiene un modelo simétrico. La distancia entre el sustrato y las lentes y la distancia entre éstas determina el ángulo y con ello el periodo de la distribución de intensidad de la interferencia. Así, por ejemplo, para una distancia de las lentes a lo largo de los lados del triángulo de 18,4 cm y una distancia del sustrato de 3,5 m se puede obtener un periodo diano de 8  $\mu\text{m}$  (longitud de onda del láser 363,8 nm). Como fotolaca se utilizó un Photoresist AZ9260 de la sociedad AZ Electronic Materials. Para el revelado se empleó una solución de hidróxido potásico. La figura 1 muestra una conformación en PDMS.

## Ejemplo 8:

La matriz para la estructura S2 se preparó de forma análoga al ejemplo 7. Sin embargo, para obtener líneas se utilizó solamente un equipo de 2 rayos con iluminación sencilla. La figura 2 muestra una conformación en PDMS.

## Ejemplo 9:

La preparación de las matrices para la estructura S3 se preparó de forma análoga al ejemplo 7, sin embargo con litografía de interferencia en equipo de 2 ondas con doble iluminación con rotación de la muestra en 90°. De este modo se obtiene una estructura de los resaltes en forma de red cruzada.

## 45 Ejemplo 10:

Una matriz de níquel (similar al ejemplo 3; diámetro del taladro 5  $\mu\text{m}$ ; profundidad 15  $\mu\text{m}$ ) se colocó sobre un rodillo de una impresora de rodillo a rodillo. Se aplicó la mezcla 3 en un grosor de 400  $\mu\text{m}$  sobre una lámina PET y se puso en contacto con la matriz sin presión. Durante el contacto con la matriz se iluminó durante 5 minutos. Se utilizó una lámpara de arco de 1000 W (Termo-Oil Instruments). La intensidad de la lámpara UV fue de 20,3 mW para una distancia entre muestra y lámpara de 4 cm. Para una densidad de irradiación espectral de 103,41 mW/cm<sup>2</sup> durante 300 s se aportó sobre la superficie una energía óptica de 31023,94 mJ/cm<sup>2</sup>. Se obtuvieron las estructuras que se muestran en las figuras 7 y 8. Ciertamente que la matriz está formada limpiamente, pero la matriz solo se ha llegado a llenar de forma incompleta.

Ejemplo 11:

Se midió la posible carga de cizalla de una tira de una lámina PET estructurada. Para ello se prepararon estructuras con dos muestras de la mezcla 5; proceso de compresión con 5 min de curado UV (viscosidad antes del curado UV: 39 mPas, Módulo E: 4 MPa) y mezcla 6; proceso de compresión con 5 min de curado UV (viscosidad antes del curado UV: 91 mPas, Módulo E: 3 MPa). Las figuras 23 (mezcla 5) y 24 (mezcla 6) muestran las estructuras preparadas.

Una tira de esas dos láminas PET estructuradas de 1 \* 3,5 cm soporta una carga de cizalla de 570 g (placa de vidrio). En un primer ensayo la estructura de la mezcla de material 5 pudo soportar también durante corto tiempo 730 g.

Otros ensayos técnicos aplicados llevaban a los siguientes resultados:

Una lámina de PET (Milinex 505, aprox. 85 µ) con las estructuras de las mezclas 5, respectivamente 6 se enrollaron en un ambiente de ensayo de 23°C y 50% de humedad relativa sobre una chapa de acero, respectivamente vidrio, sobre una superficie de 25 x 25 mm, se mantuvieron durante 10 min y se determinó la resistencia a la cizalla con un cuerpo de ensayo de 1 kg. Se midió el tiempo en horas hasta la separación del cuerpo. Además, se determinó el tipo de rotura de la superficie pegada (aquí: fractura por adhesión, es decir separación completa de la superficie pegada de la base).

	Resistencias a la cizalla en horas			
	Acero		Vidrio	
Mezcla estructurada 5	2,1	A	20,5	A
Mezcla estructurada 6	2,8	A	34,1	A
A = fractura por adhesión				

También con las mezclas 7 y 8 se pudieron imprimir estructuras. Las figuras 25 (mezcla 7) y 26 (mezcla 7) muestran las estructuras obtenidas.

Referencias

- 50 Interferómetro láser
- 52 Pluma de vidrio y sustrato de medición
- 54 Piezoelemento
- 56 Mesa de 6 ejes
- 60 Presionar ("approach")
- 62 Carga previa ("preload")
- 64 Retirada de la muestra ("retreat")
- 66 Fuerza de separación de la muestra ("pull-off force)
- 100 Distribución de la intensidad de iluminación
- 101 Sustrato matriz
- 102 Capa de fotolaca negativa
- 104 Capa de fotolaca negativa
- 106 Distribución de la intensidad de iluminación (periodo)
- 108 Estructura de zócalo
- 110 Revelado de todas las capas
- 112 Matriz con fina estructura
- 114 Conformación de la matriz

	116	Elastómero conformado
	130	Fotolaca iluminada
	132	Fotolaca no iluminada
	134	Elastómero
5	200	Sello
	202	Capa de fotolaca estampada
	204	Fotolaca
	206	Capa de fotolaca estampada
	208	Distribución de la intensidad de iluminación
10	210	Estructura de zócalo
	212	Revelado de todas las capas
	214	Matriz con fina estructura
	216	Conformación de la matriz
	218	Elastómero conformado
15	300	Sustrato matriz
	310	Láser
	320	Divisor de rayos
	330	Espejo
	340	Lente
20	350	Zona de interferencias
	400	Sustrato matriz
	410	Láser
	420	Divisor de rayos
	430	Espejo
25	440	Placa $\lambda/2$
	450	Lente
	460	Pantalla
	470	Zona de interferencias

Tabla 1

Muestra	Altura (medida desde la base) [μm]	Diámetro (medido sobre la superficie frontal) [μm]	Relación de lados (AR)
<b>Estructura S 7 (Fig. 9)</b>			
a) "Estructura original"	3,97	6,61	~0,60
b) Mezcla 1	6,29	6,35	~1
c) Mezcla 2	6,12	5,84	~1
d) Mezcla 3	5,65	5,87	~0,96
e) Mezcla 4	7,55	5,39	~1,4
<b>Estructura S 8 (Fig. 10)</b>			
a) "Estructura original"	4,29	4,41	~1
b) Mezcla 1	5,53	3,80	~1,45
c) Mezcla 1	4,92	3,88	~1,27
d) Mezcla 3	4,94	3,98	~1,24
e) Mezcla 4	3,92	3,58	~1
<b>Estructura S9 (Fig. 11)</b>			
a) "Estructura original"	4,07	2,40	~1,7
b) Mezcla 1	5,5	2,09	~2,64
c) Mezcla 2	3,93	1,68	~2,32
d) Mezcla 3	3,82	2,19	~1,76
e) Mezcla 4	3,67	1,89	~1,94

Literatura citada

- EP 1 513 904 B1
- 5 DE 100 01 135 A1
- DE 10 2007 021 249 A1
- WO 01/49776 A2
- WO 2009/053714 A1
- DE 100 13 186 A1
- 10 DE 100 13 187 A1
- EP 71 050 B1
- EP 71 050 A1
- US 4,421,602
- EP 0 464 043 B1

- US 5,225,088  
EP 0 411 400 A2  
DE 24 34 816 A1  
US 4,066,494
- 5 WO 94/12560 A1  
WO 94/ 14873 A1  
WO 97/ 25367  
EP 7 508 A2  
EP 57 474 A2
- 10 DE 196 18 720 A1  
EP 0 495 751 A1  
EP 0 615 980 A2  
DE 198 26 712 A1  
DE 199 13 353 A1
- 15 WO 98/33761 A1  
DE 199 57 900 A1  
EP 0 092 269 A1  
EP 0 464 043 B1  
WO 97/25367 A1
- 20 "Advances in Polymeric Science", volumen 14, Springer Berlin 1974 K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB-Formulations for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres,  
D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999)  
D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 41, 1-83 (2001)
- 25 D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 43, 131-140 (2001).  
Polymer Handbook, 2ª edición. Wiley & Sons, Nueva York

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de superficies finamente estructuradas recubiertas, con una relación de aspecto de al menos 0,5 para influir sobre la adhesión, que comprende las etapas
  - a) aplicación de al menos una masa para recubrimiento sobre al menos un sustrato;
  - 5 b) conformación de una fina estructura por una matriz que presenta el negativo de una fina estructura, en donde
    - b1) la matriz se presiona contra la masa para recubrimiento sobre el sustrato o
    - b 2) el sustrato de la etapa a) contiene la matriz;
  - 10 c) curado de la masa para recubrimiento finamente estructurada, así obtenida, por lo que se obtiene un recubrimiento curado;
  - d) separación del recubrimiento finamente estructurado de la matriz, pudiéndose llevar a cabo las etapas d) y c) también en una secuencia inversa, y en donde
    - 15 - la masa para recubrimiento en estado exento de disolventes, antes de la aplicación sobre el sustrato, presenta una viscosidad [viscosimetría de rotación según DIN 53018-1 con geometría de placa/cono a 25°C; atemperado: Peltier; dispositivo de medición: HC 60/1 con una pendiente de cizalladura D de 10 -1.000 1\*s-1] por debajo de 10 Pas, y
    - 20 - el recubrimiento curado presenta un módulo E [indentación con puntero Berkovich, carga previa entre 0,1 y 1 mN según el módulo de la muestra a determinar; tiempo de presionado: 10 s y tiempo de desprendimiento 10 s, calibrado sobre policarbonato] de al menos 1 y hasta 1000 MPa
    - la masa para recubrimiento curable por radiación presenta una densidad de dobles enlaces no superior a 7 mol/kg.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por que la viscosidad de las masas para recubrimiento en estado exento de disolventes se sitúa en el intervalo entre 10 mPas y 600 mPas.
- 25 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en el caso de las masas para recubrimiento se trata de ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico o de resinas de poliéster insaturado.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en el caso de las masas para recubrimiento se trata de (meta)acrilatos de poliéster, de poliéter, de carbonato, de epoxi o de uretano, los cuales eventualmente pueden estar parcialmente aminomodificados.
- 30 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la masa para recubrimiento curable por radiación contiene
  - al menos un (meta)acrilato de poliéster, de poliéter, de carbonato, de epoxi o de uretano o una resina de poliéster insaturado,
  - 35 - opcionalmente al menos un diluyente reactivo,
  - opcionalmente al menos un fotoiniciador,
  - opcionalmente al menos un disolvente,
  - opcionalmente al menos un estabilizante,
  - 40 - opcionalmente al menos un aditivo, seleccionado del grupo constituido por activantes, sustancias de carga, pigmentos, colorantes, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes y formadores de quelatos.
6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que la masa para recubrimiento curable por radiación presenta una densidad de dobles enlaces de al menos 0,1 mol/kg.
7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato se selecciona del grupo constituido por PET, PP, PE y PMMA.
- 45

8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la matriz es una matriz con una fina estructura jerárquica.
9. Superficie estructurada de un cuerpo sólido obtenible según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8.

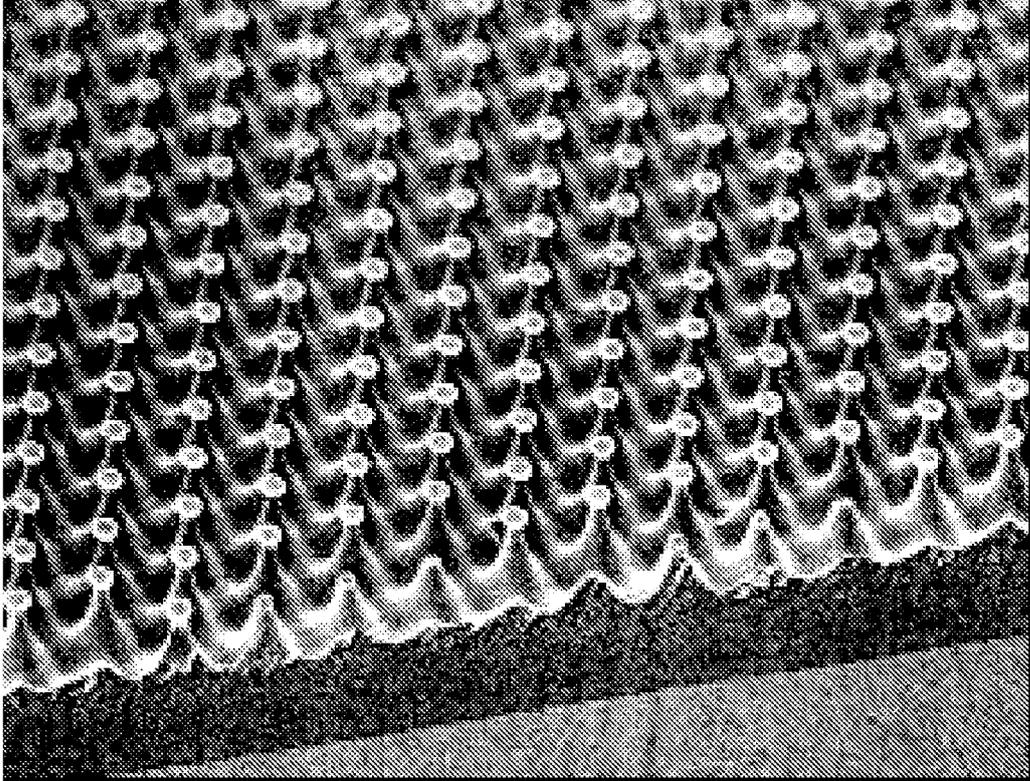


Fig. 1

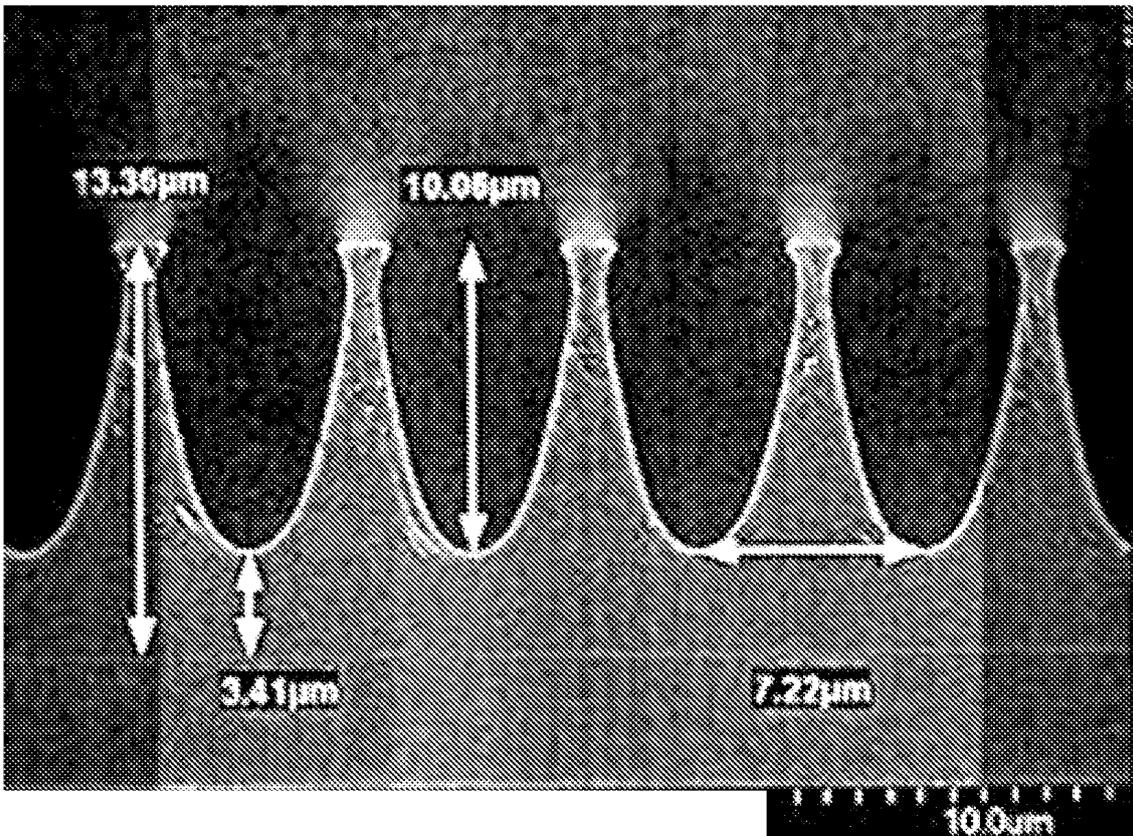


Fig. 2

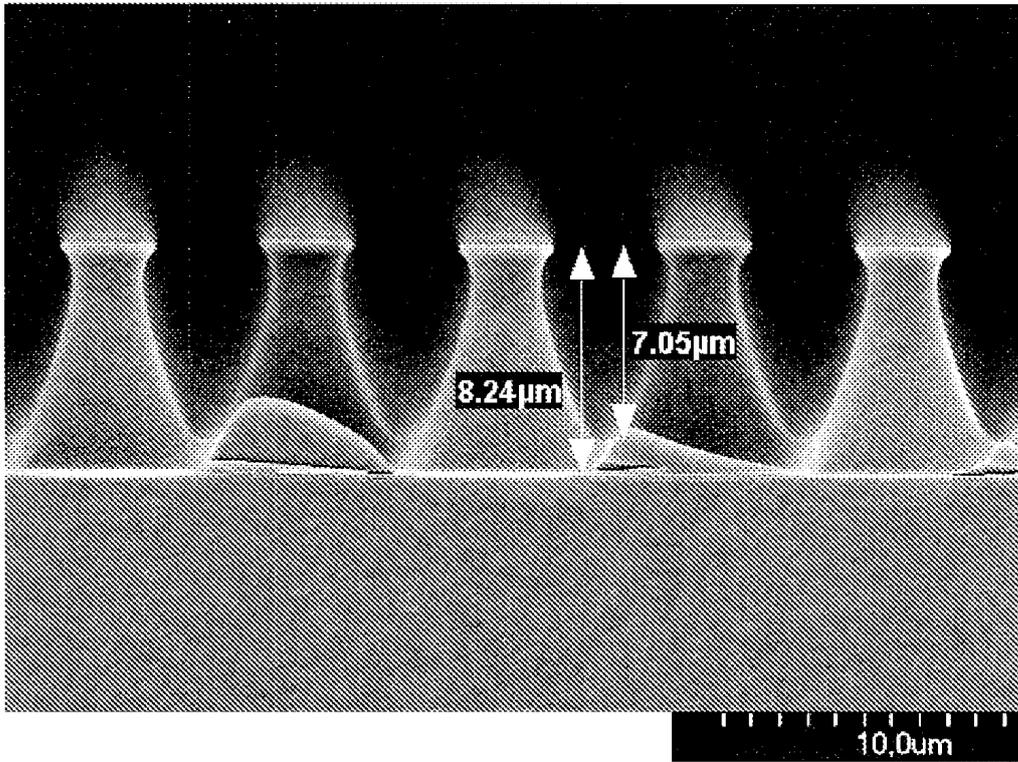


Fig. 3

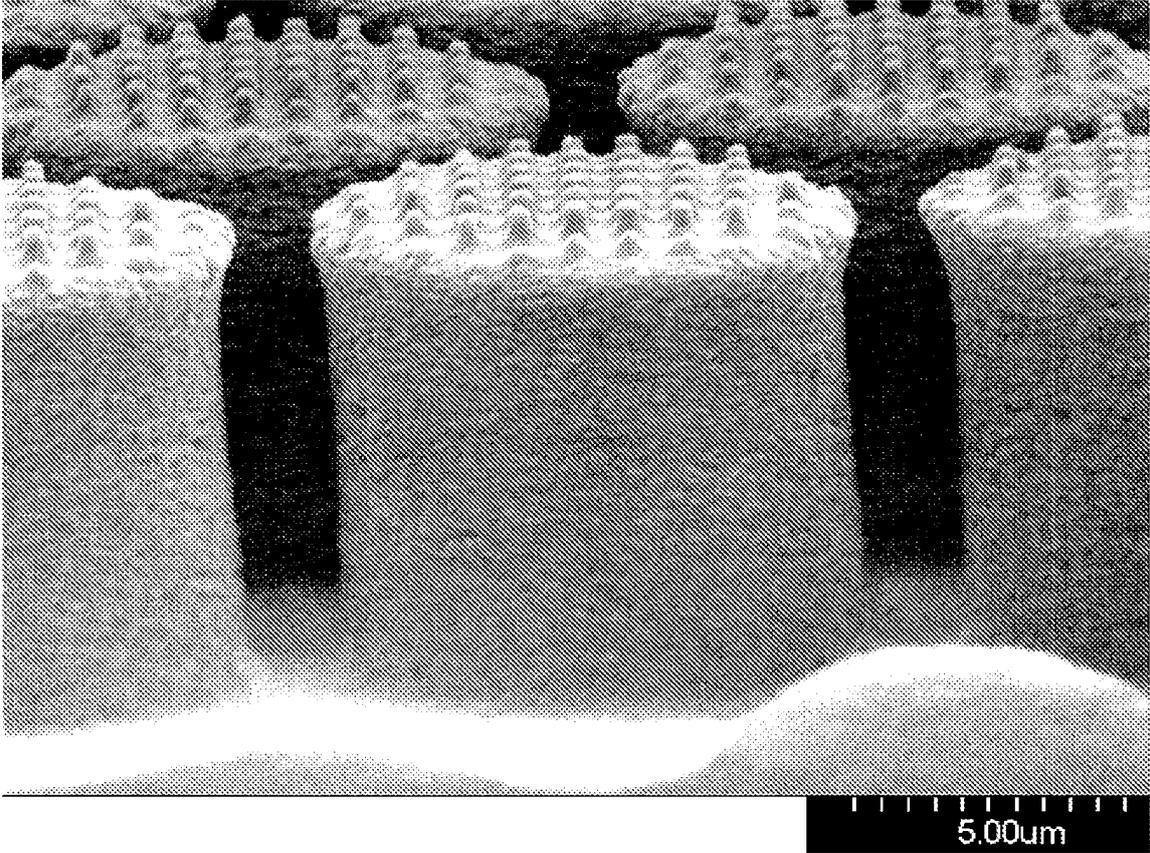


Fig. 4a

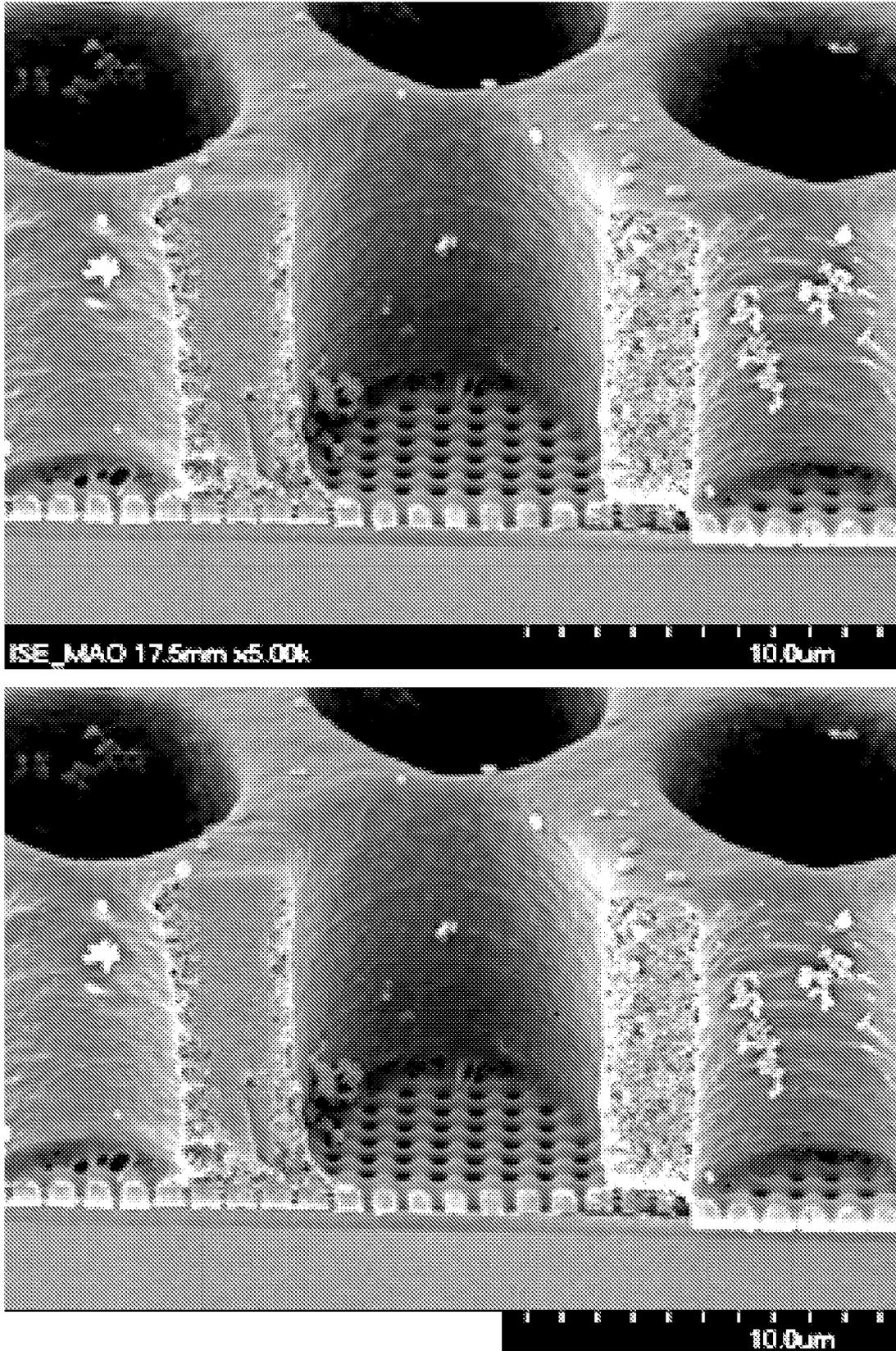


Fig. 4b

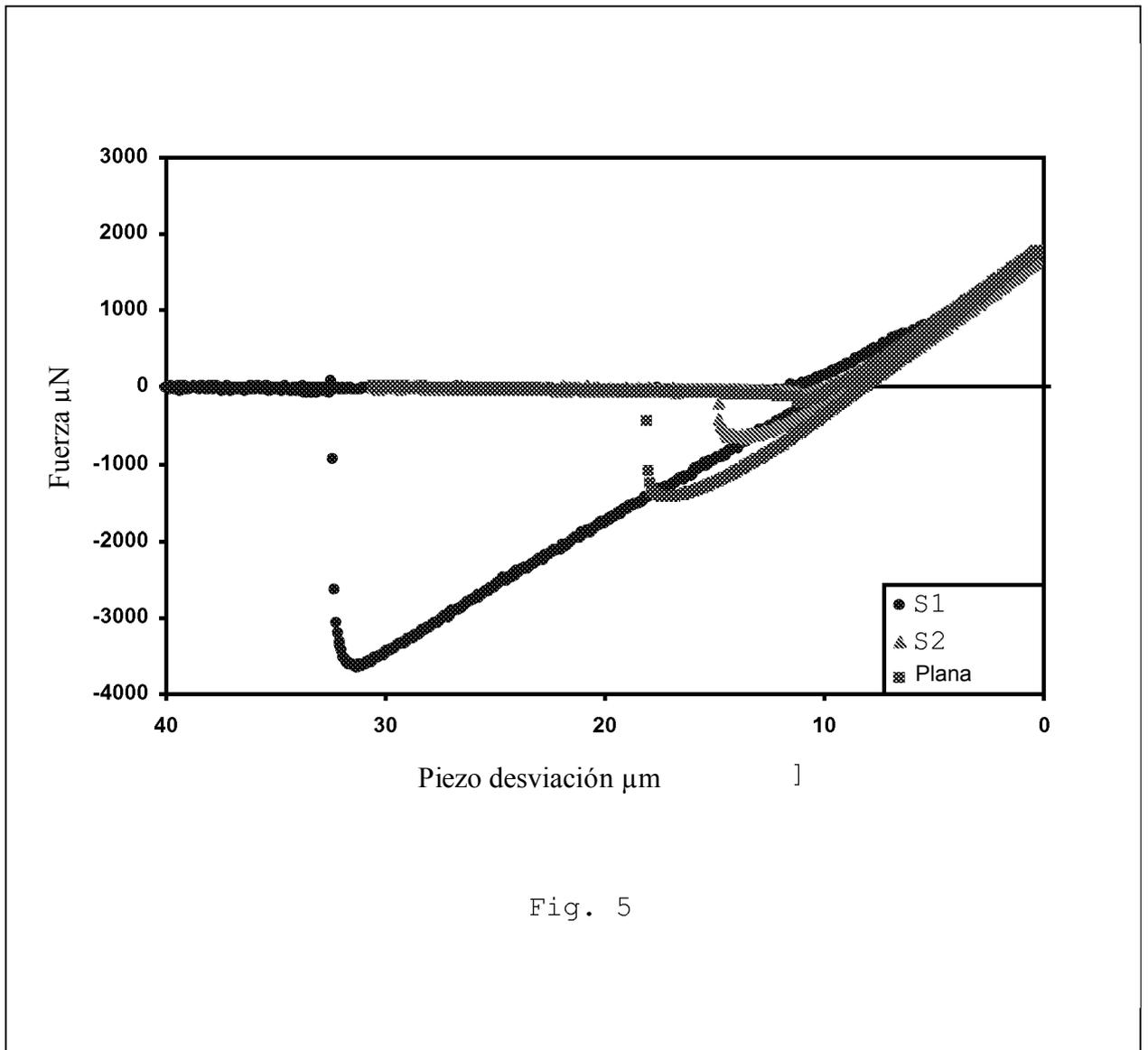


Fig. 5

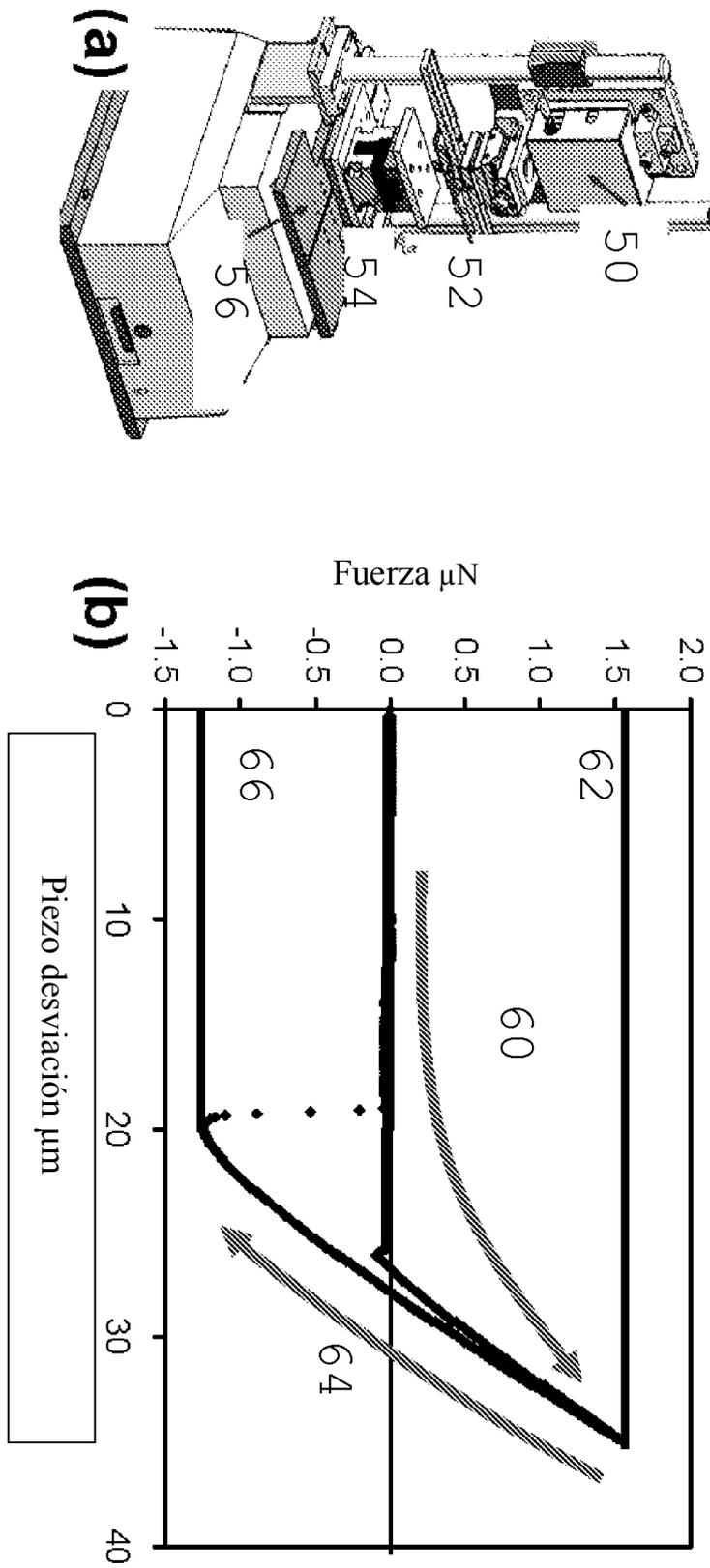


Fig. 5a

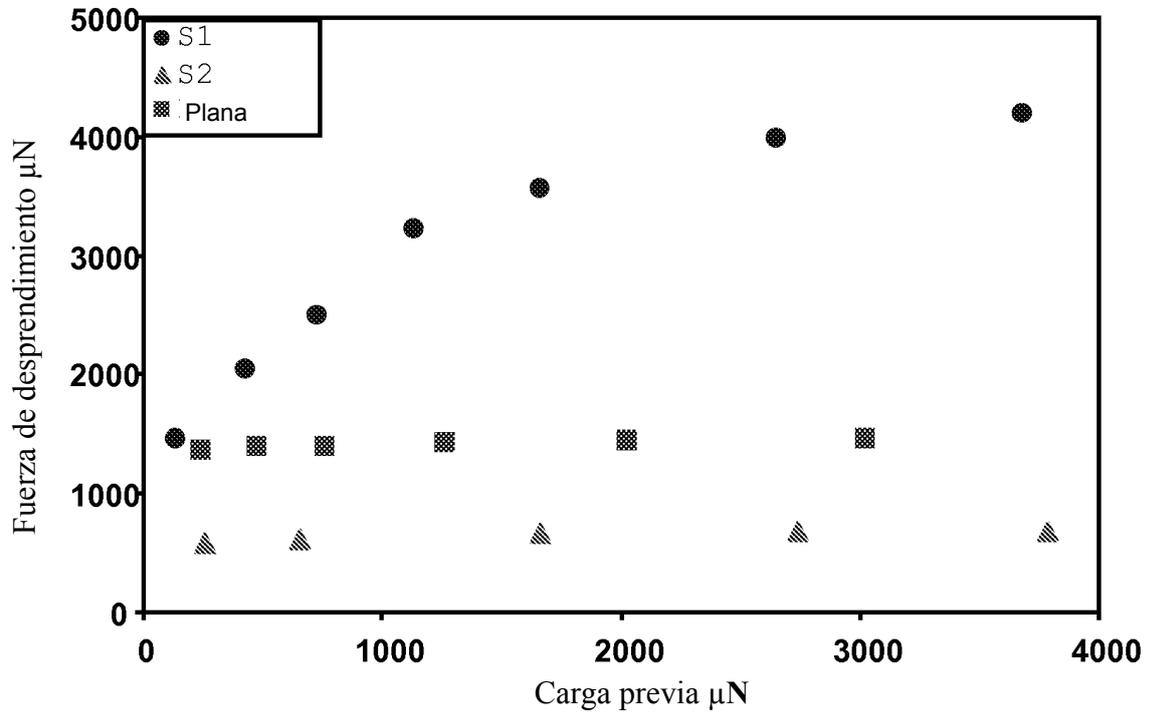


Fig. 6

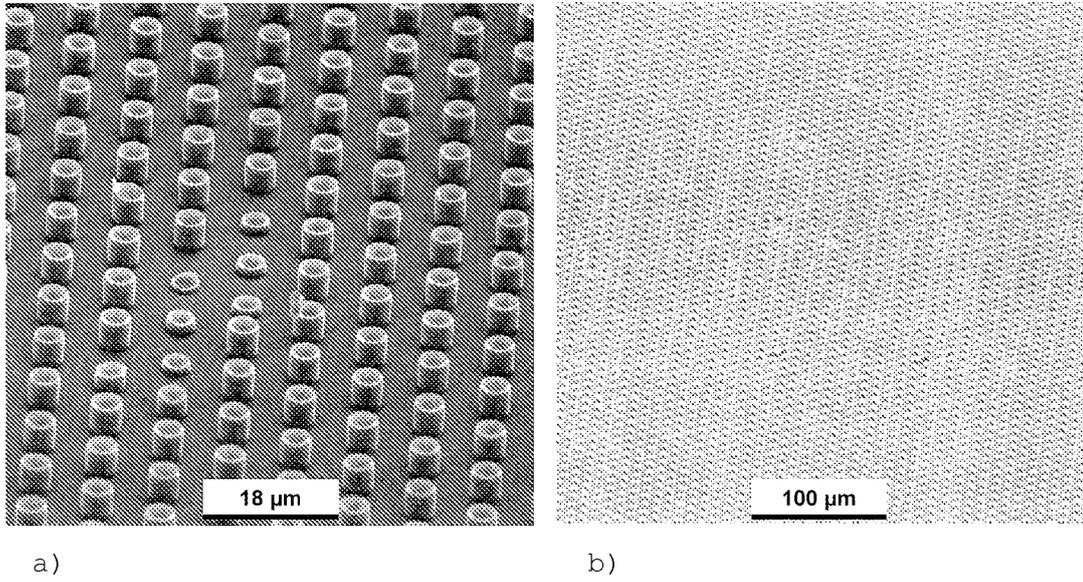


Fig. 7

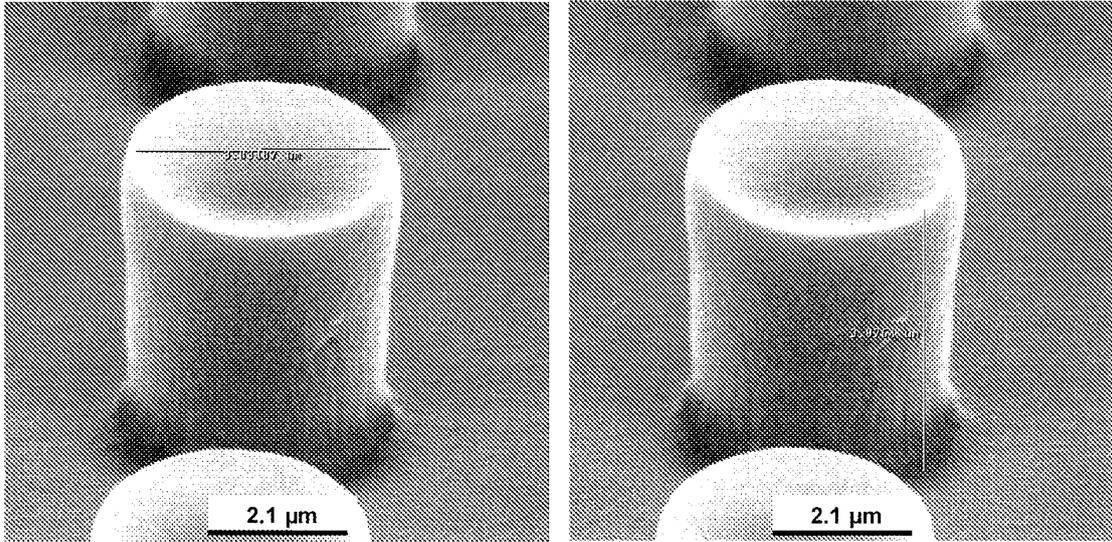


Fig. 8

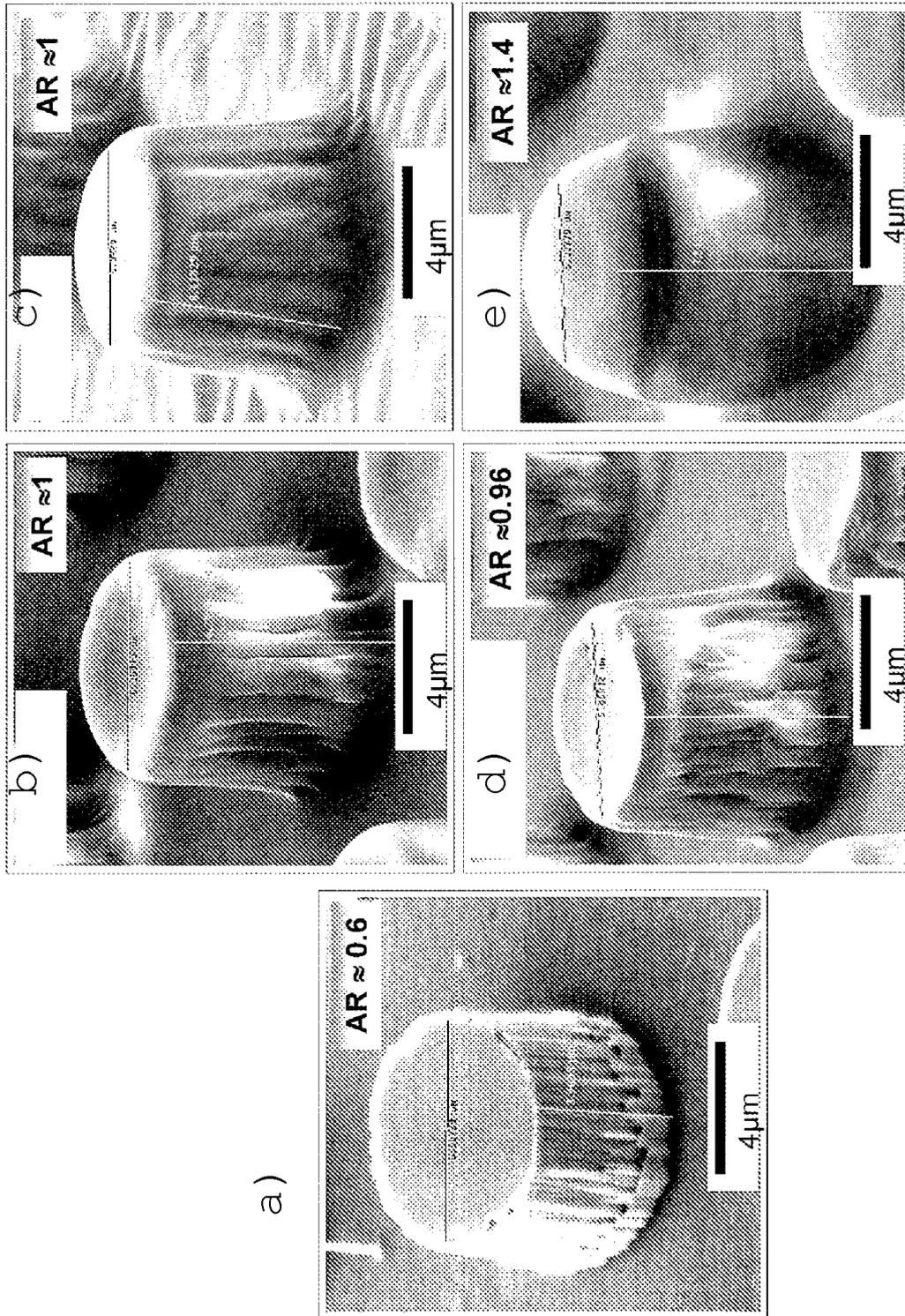


Fig. 9

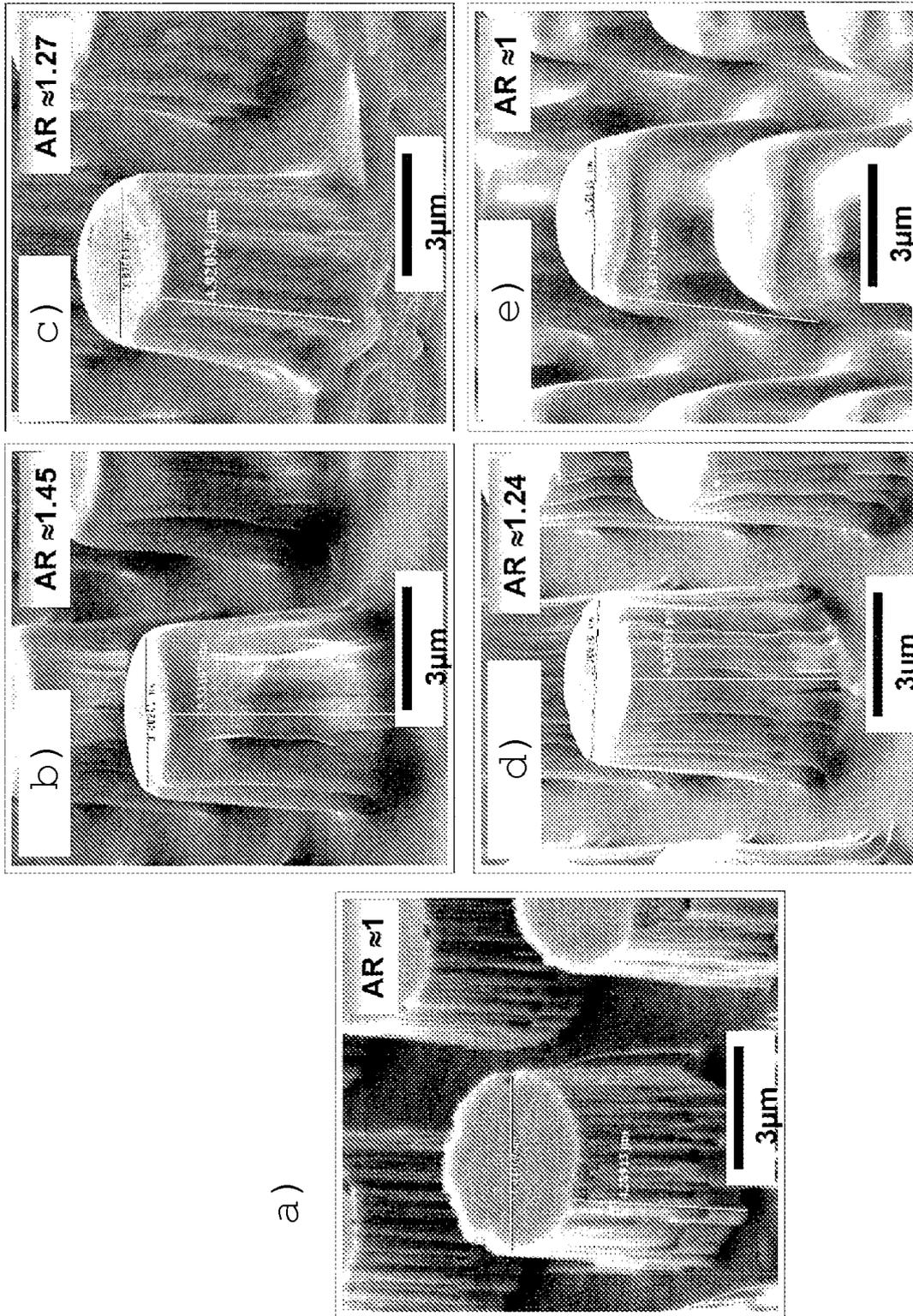


Fig. 10

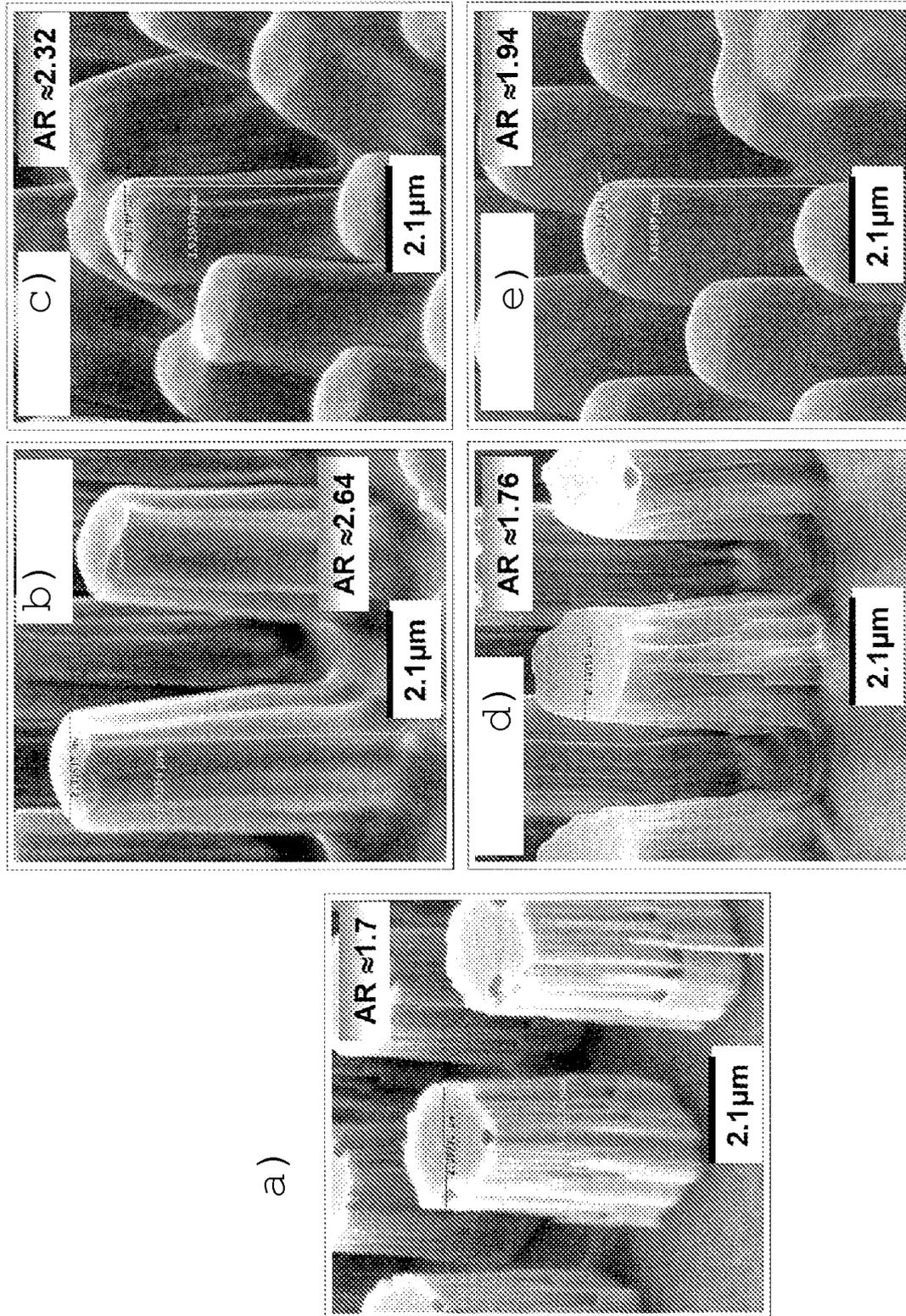


Fig. 11

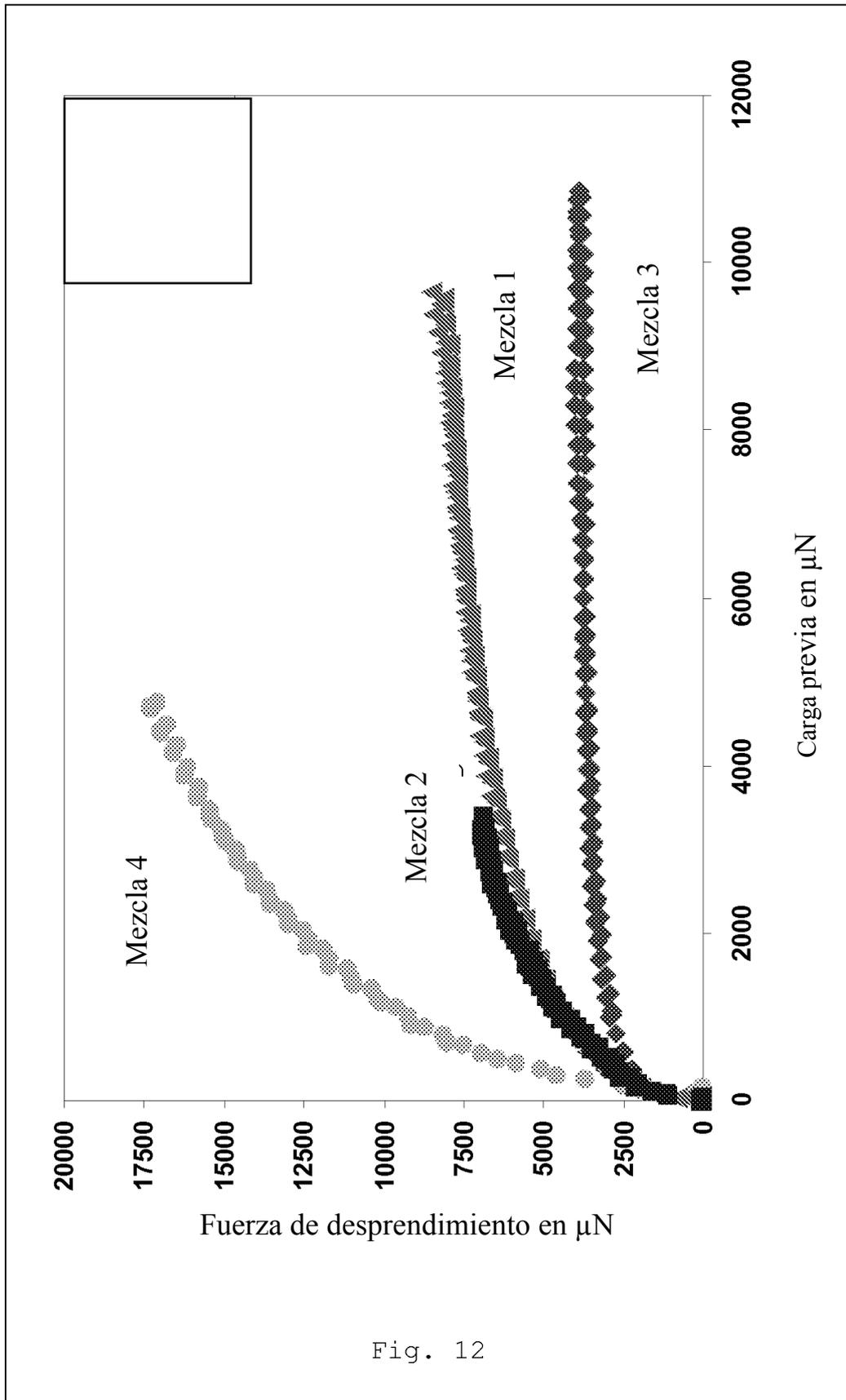


Fig. 12

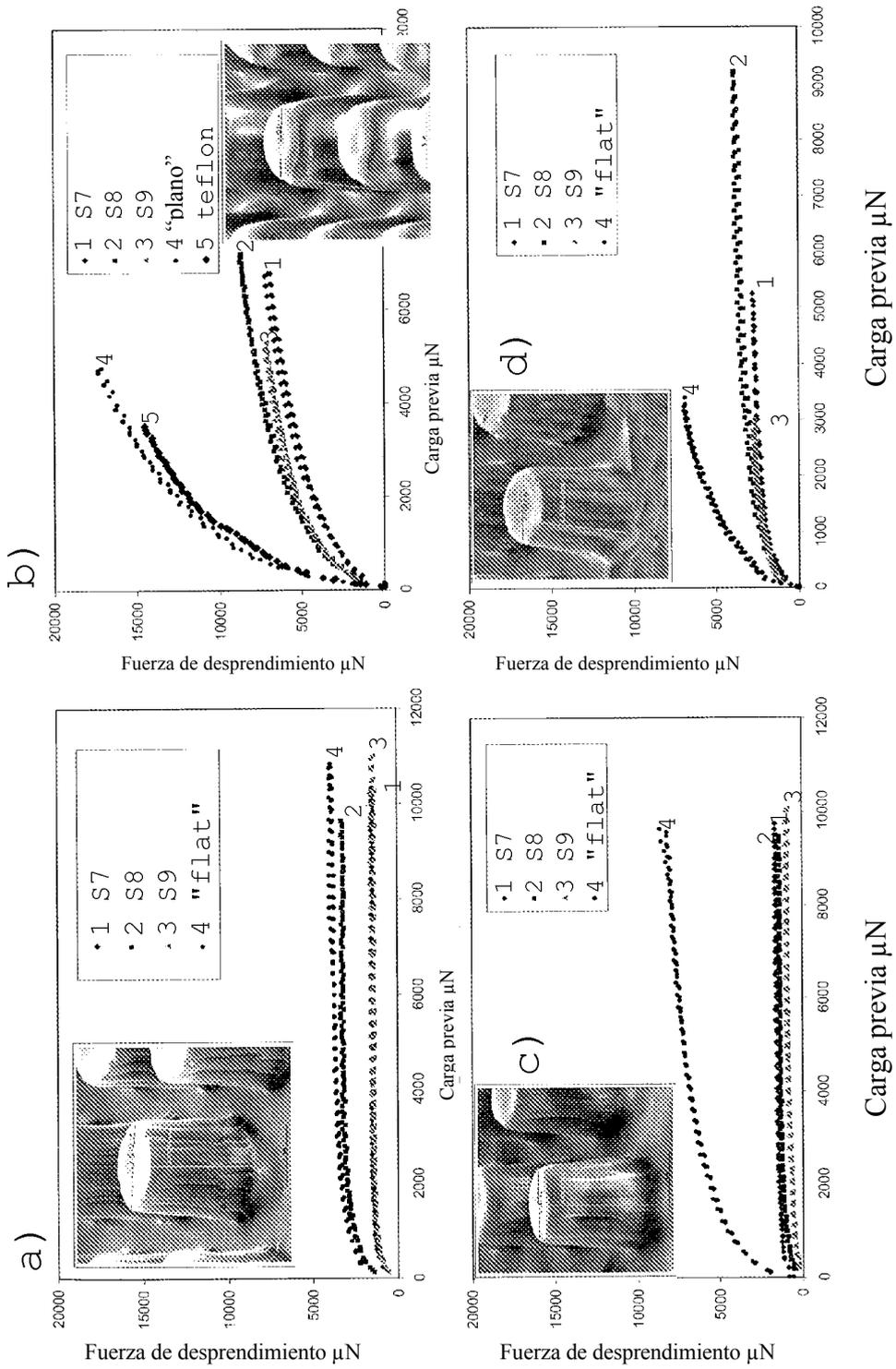


Fig. 13

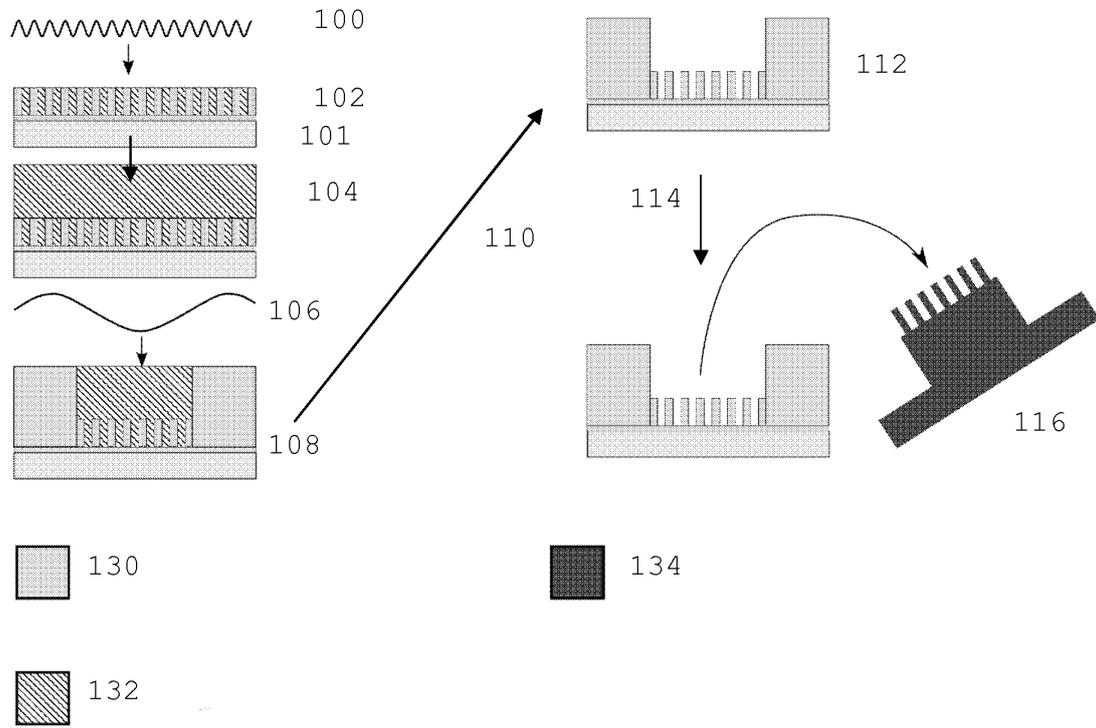


Fig. 14

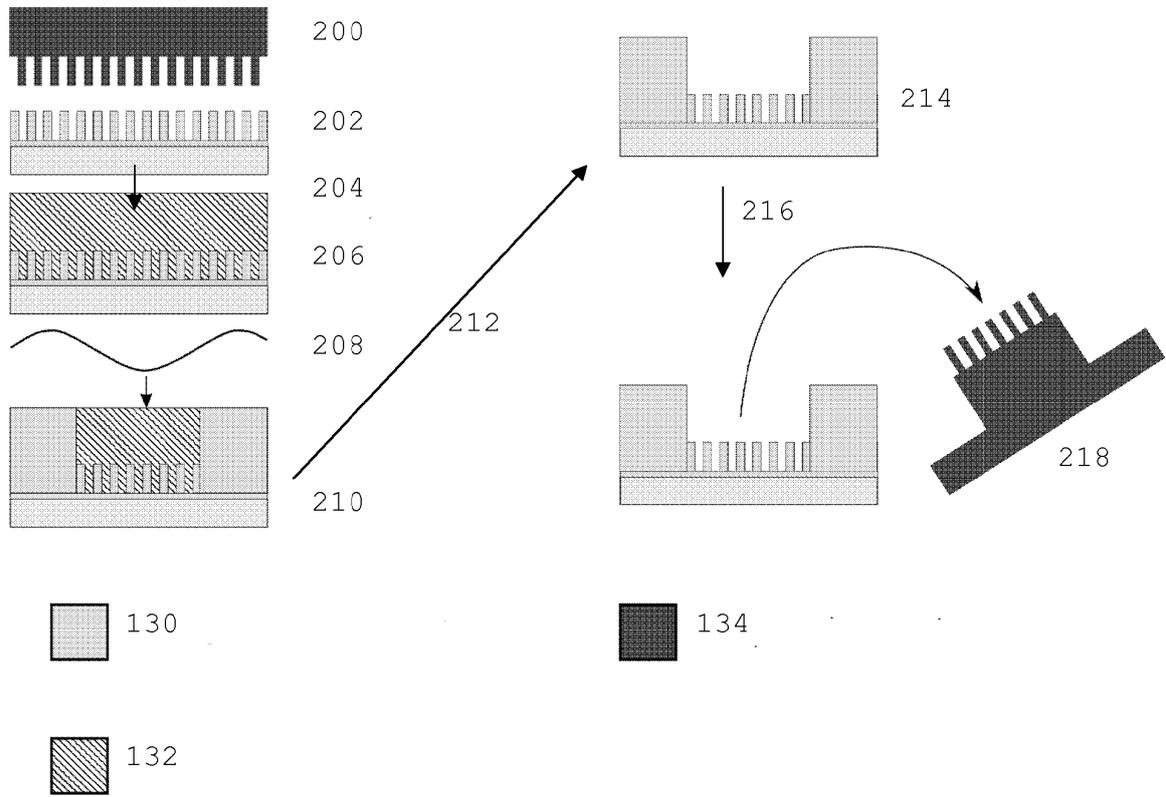


Fig. 15

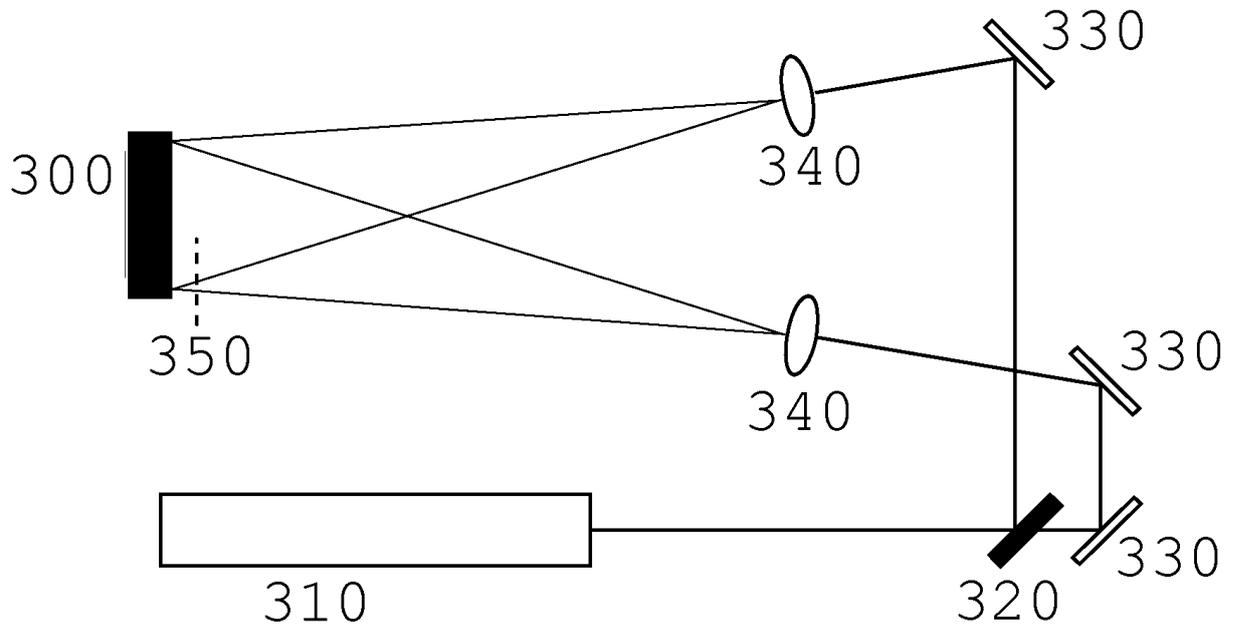


Fig. 16

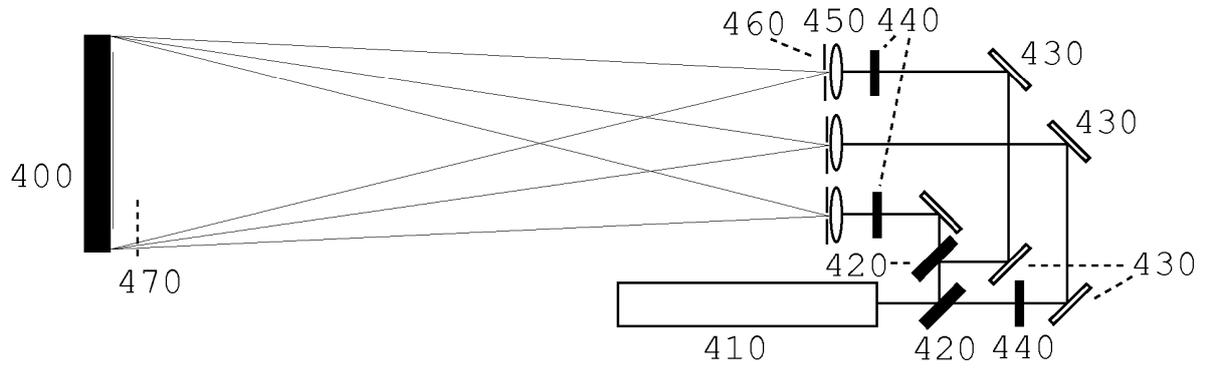


Fig. 17

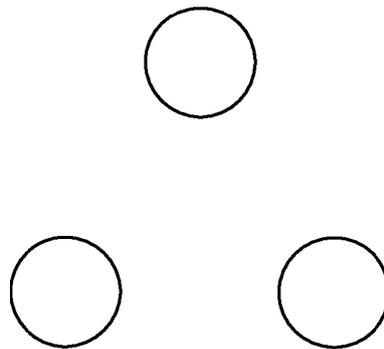


Fig. 18

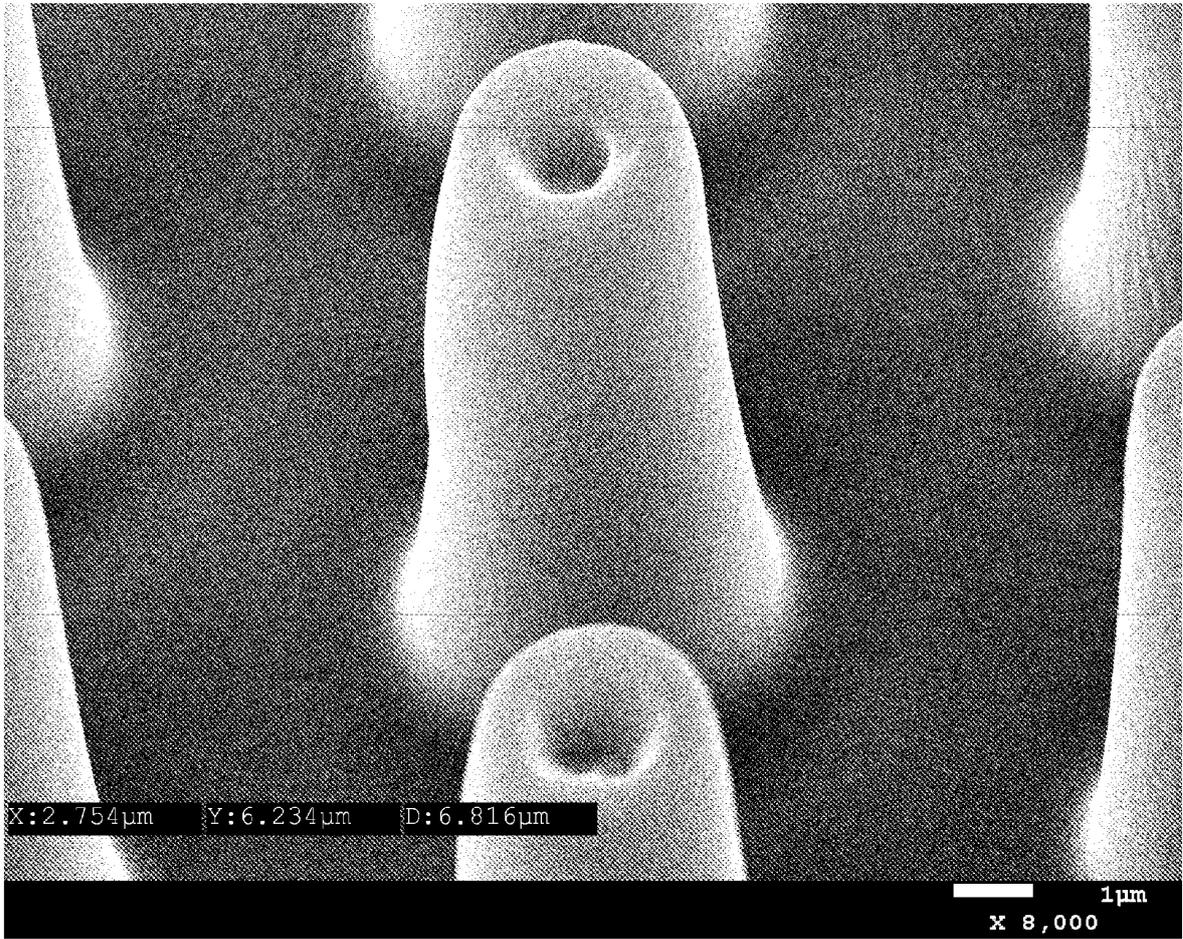


Fig. 19

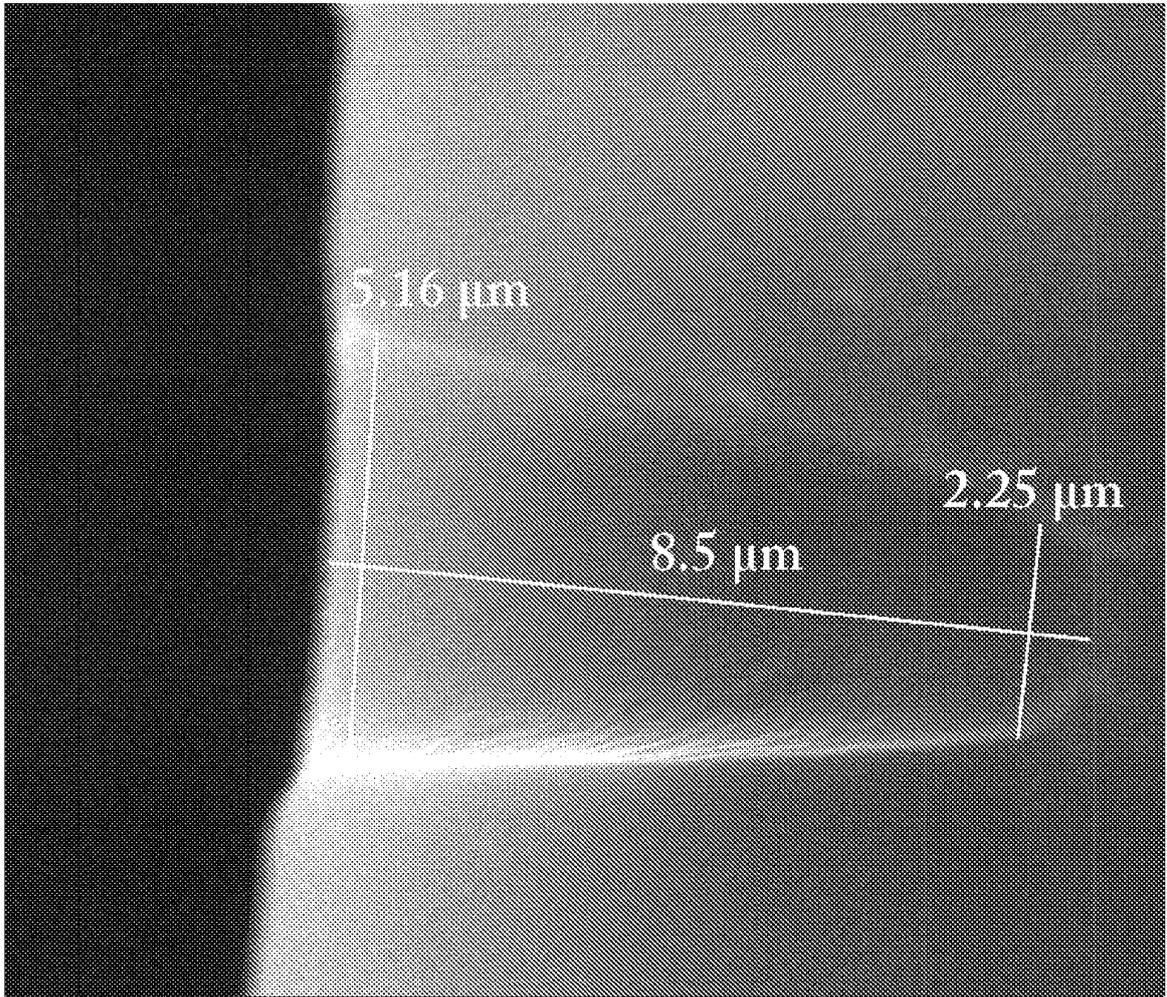


Fig. 20

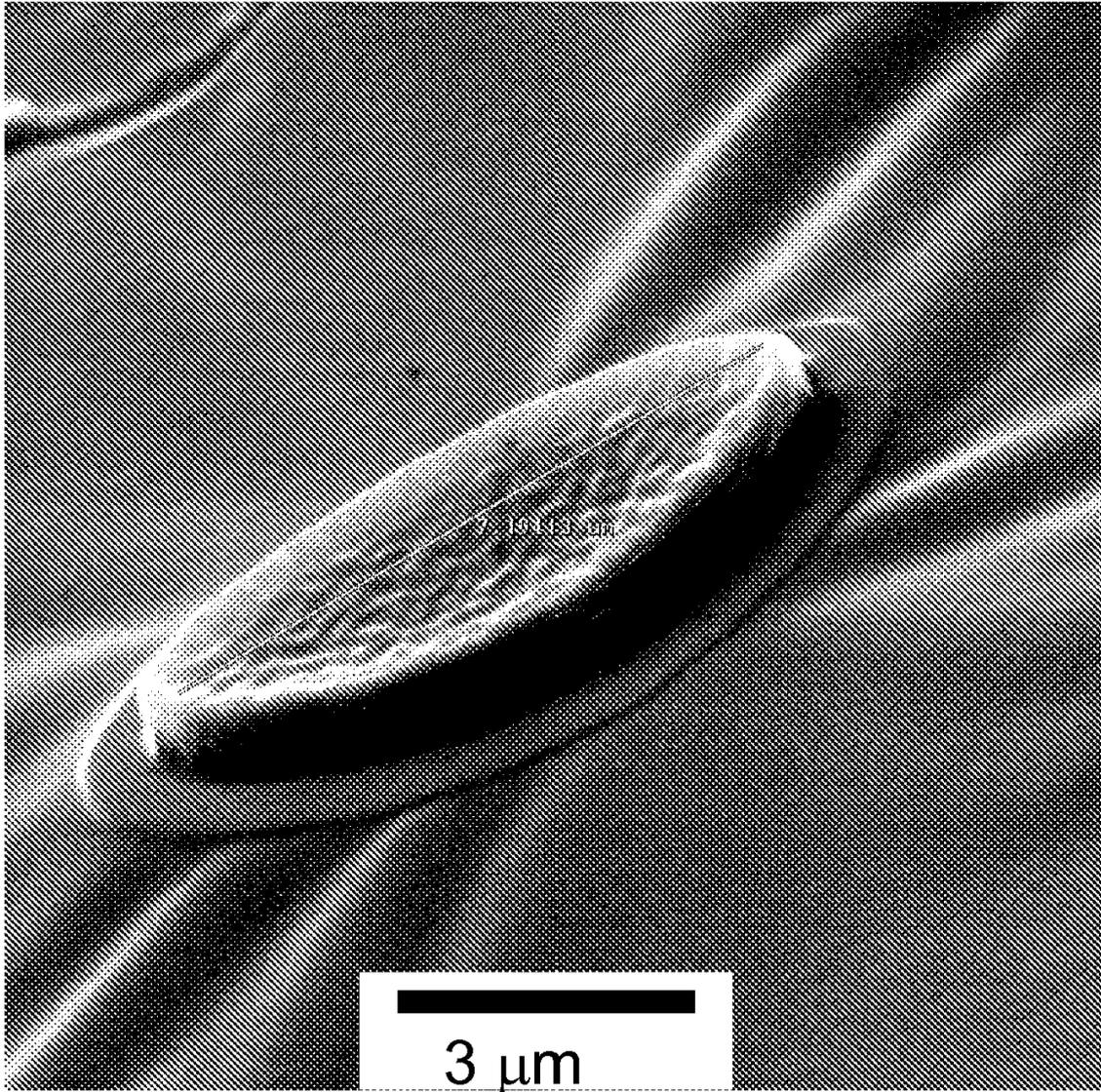


Fig. 21

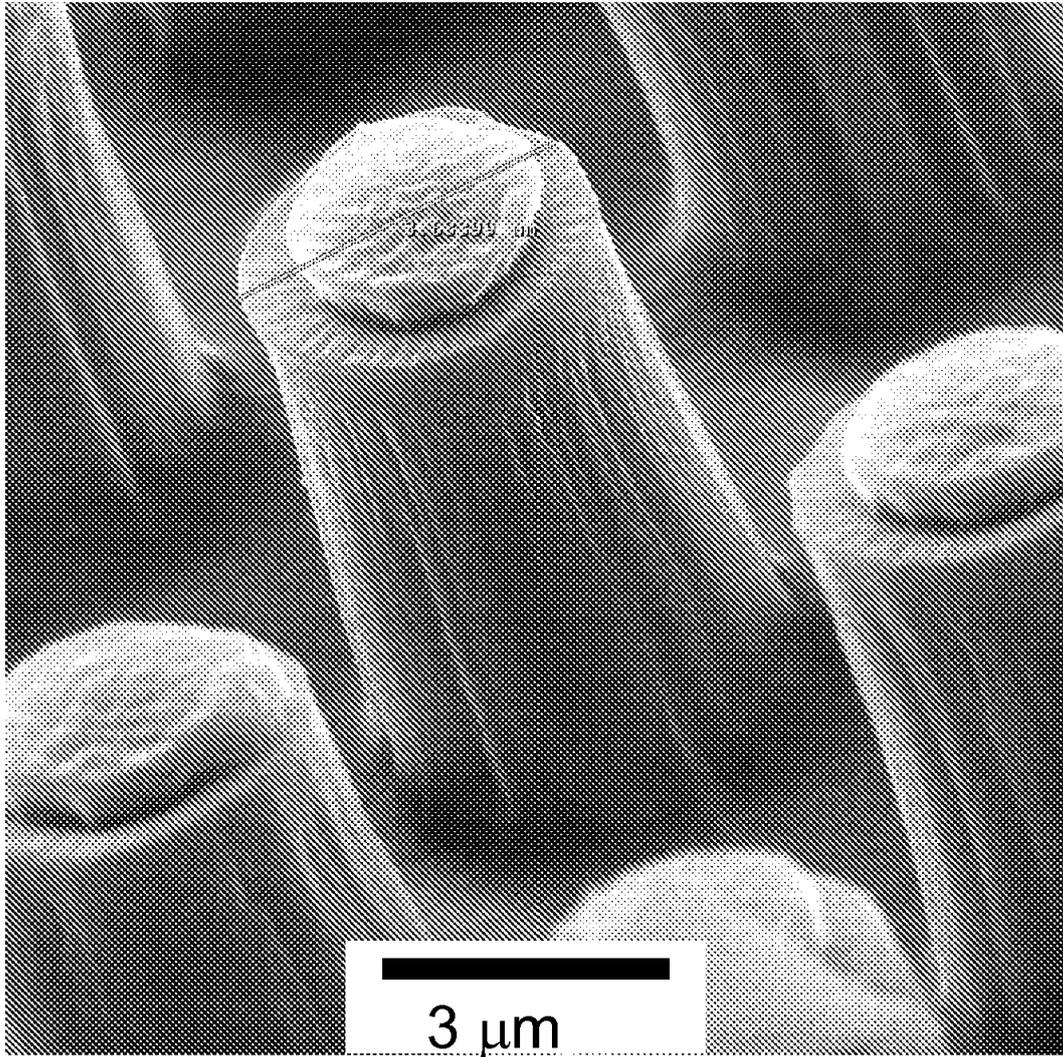


Fig. 22

Tensión de red 100 N  
Velocidad de revestimiento: 0,5 m/min  
Velocidad de curado: 0,05 m/min

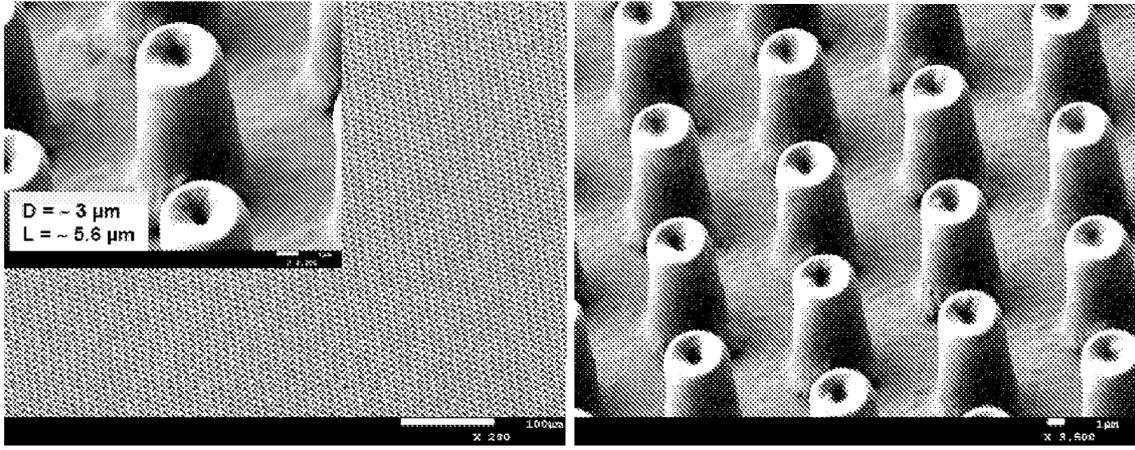


Fig. 23

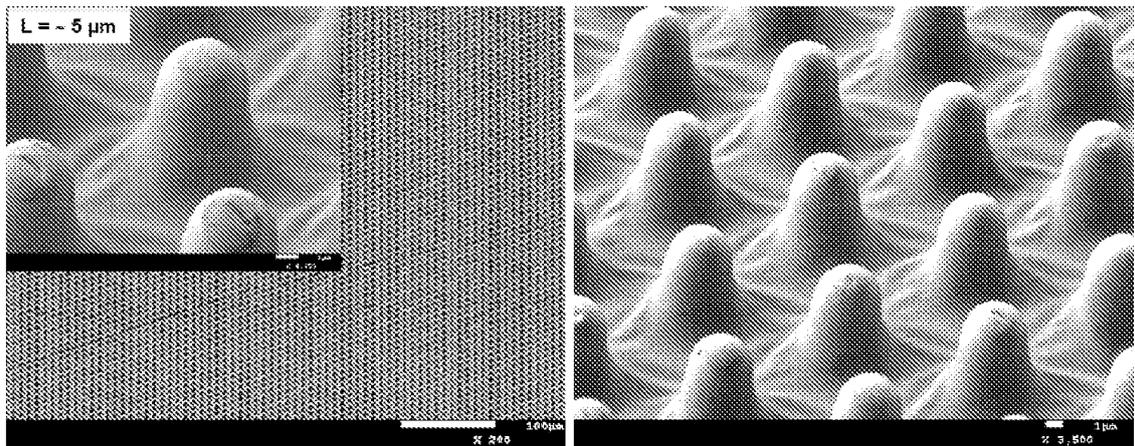


Fig. 24

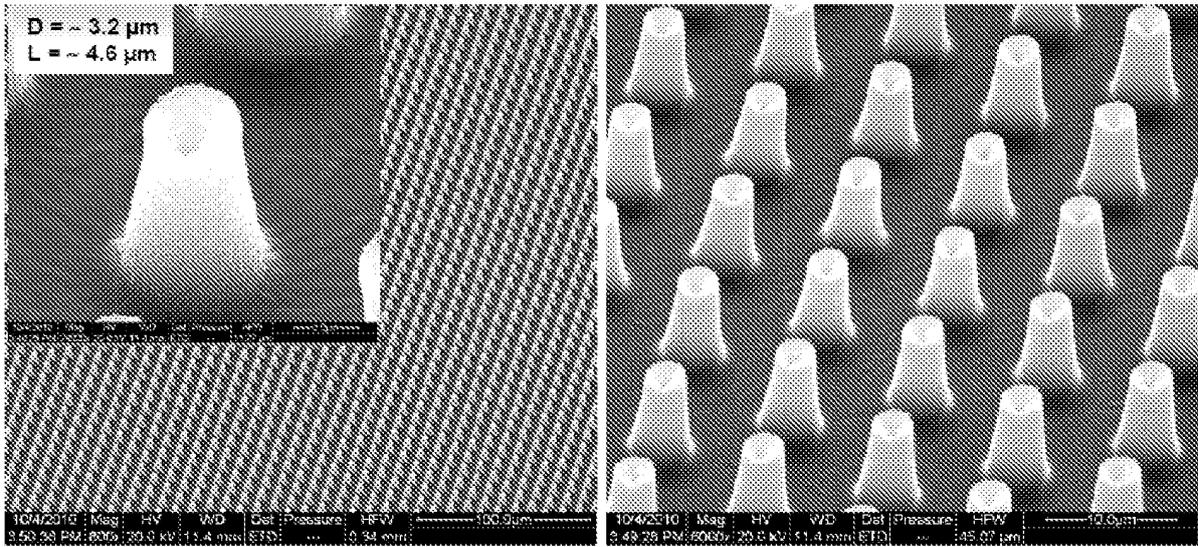


Fig. 25

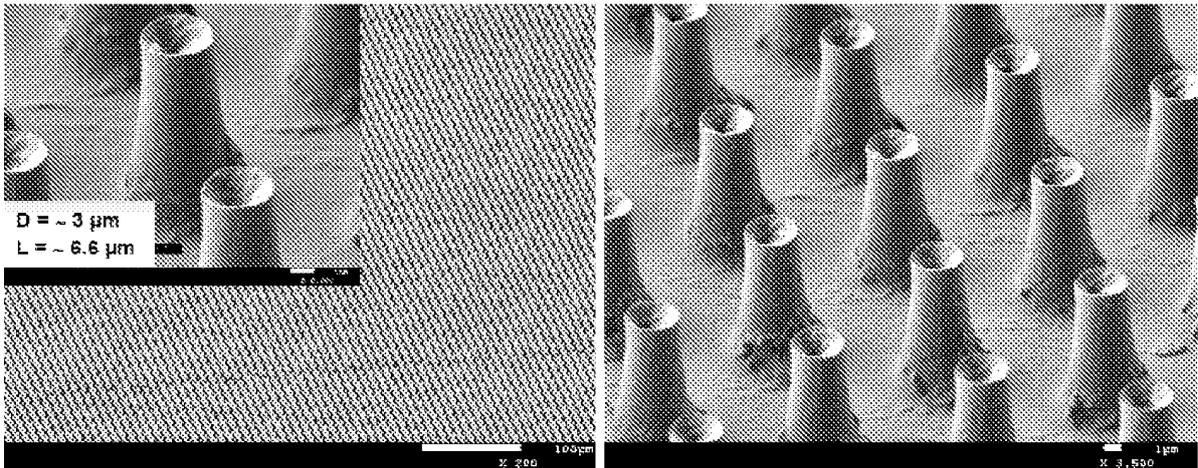


Fig. 26