

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 399**

51 Int. Cl.:

G02B 6/138 (2006.01)
G02B 6/122 (2006.01)
C08G 77/28 (2006.01)
C08L 83/16 (2006.01)
C09D 183/16 (2006.01)
B29C 67/00 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2014 PCT/EP2014/050491**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO14108538**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2014 E 14700377 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2943825**

54 Título: **Capas o cuerpos moldeados tridimensionales con dos regiones de diferente estructura primaria y/o secundaria y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

11.01.2013 DE 102013100313

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

04.06.2019

73 Titular/es:

**MULTIPHOTON OPTICS GMBH (100.0%)
Building C, Friedrich-Bergius-Ring 15
97076 Würzburg, DE**

72 Inventor/es:

**WOLTER, HERBERT y
HOUBERTZ, RUTH**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 715 399 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

Capas o cuerpos moldeados tridimensionales con dos regiones de diferente estructura primaria y/o secundaria y procedimiento para su producción.

5 La presente invención se refiere a capas o cuerpos moldeados tridimensionales especiales, que, fabricados únicamente a partir de un material, presentan regiones con diferentes estructuras primarias (es decir, enlaces químicos, por ejemplo, que influyen en el grado de reticulación o debidos a reordenamientos o transposiciones) y/o estructuras secundarias (a este respecto, en el presente caso, debe entenderse el orden de las moléculas en el compuesto del cuerpo moldeado, que se ve influenciado, por ejemplo, por plegamientos o compactaciones. La diferente estructura primaria y/o secundaria de las distintas regiones hace que posean diferentes propiedades físicas o mecánicas, por ejemplo, diferentes índices de refracción o un módulo de elasticidad diferente. En una forma de realización específica, hay presencia de una primera región con estructuras reticuladas, mientras que una segunda región presenta el material en un estado aún (por lo menos orgánicamente) no reticulado. A 10 continuación, este se puede lixiviar ("desarrollo" de la estructura producida por reticulación), de forma que se pueda formar una capa bidimensional o un cuerpo moldeado tridimensional con una única estructura primaria o secundaria, pero con formas específicas. De este modo, por ejemplo, se pueden producir cuerpos moldeados porosos o capas estructuradas sin la necesidad de procesos de máscara para estas últimas. La invención se refiere además a procedimientos para producir estas capas o estos cuerpos moldeados.

20 La producción de cuerpos tridimensionales mediante irradiación de píxeles de volumen (vóxeles) predeterminados en un material de baño mediante polimerización de 2 fotones (2PP) se conoce desde hace algún tiempo. Los primeros intentos fueron exitosos con materiales puramente orgánicos. El documento WO 03/037606 A1 describe la producción de cuerpos tridimensionales a partir de polisiloxanos que pueden producirse mediante condensación hidrolítica de silanos con grupos orgánicos polimerizables por radiación unidos a través de Si-C. La base del proceso de polimerización presentado es la polimerización de dos fotones (también denominada 2PP), inducida por una absorción de dos fotones (también denominada TPA), pudiendo determinarse que la sección transversal de interacción (la probabilidad de absorción 2P) de los organopolisiloxanos utilizados era lo suficientemente grande como para utilizar este procedimiento para producir 25 estructuras tridimensionales, ya sea en forma de cuerpos (dado el caso autoportantes), ya sea en forma de capas estructuradas en su superficie o de otro tipo que, dado el caso, se soportan sobre un sustrato. En el documento WO 03/037606 A1 se menciona una resolución litográfica de aproximadamente 100 nm por irradiación con láser de femtosegundo que, no obstante, aún no se había optimizado.

35 Desde entonces se han dedicado a este tema una pluralidad de publicaciones; el procedimiento ha reemplazado y refinado en gran medida la estereolitografía antes habitual debido a su alta resolución, a estructuras más pequeñas en el intervalo de 100 nm o inferior y a la muy buena calidad de superficie que, a este respecto, puede lograrse. Por ejemplo, se pueden producir estructuras biocompatibles, bioabsorbibles o biodegradables mediante polimerización de 2 fotones, que se pueden utilizar como andamiaje para unir células vivas o para implantes. 40 Estos materiales también pueden estar basados en polisiloxanos modificados de forma correspondiente; véase el documento WO 2011/98460 A1. Otras propuestas se refieren a la exposición selectiva a la luz de hidrogeles de oligómeros basados en poli(ϵ -caprolactona) metacrilados o poli(diacrilato de (etilenglicol)) por medio de polimerización 2PP; véase Jenni E. Koskela *et al.* en *Polym. Adv. Technol.* 23, 992-1001 (2012). Otro enfoque se divulga en el documento WO 2011/147854 A1. Este documento se refiere a la producción de cuerpos moldeados 45 estructurados, así como capas más finas o también más gruesas de compuestos organometálicos orgánicamente reticulables mediante procesos fotoquímicos a partir de los que, mediante sinterización y, dado el caso, activación física subsiguiente, por ejemplo polarización por medio de un campo eléctrico o, si contiene materiales magnéticos, la activación por medio de un campo magnético, se pueden producir capas o cuerpos funcionales oxidicos técnicamente relevantes, por ejemplo, en forma de sensores o actuadores magnéticamente 50 o piezoeléctricamente activos o convertidores (de energía) tales como convertidores ultrasónicos constituidos por PZT (circonato-titanato de plomo) o BTO (titanato de bario).

En todos los casos mencionados, el cuerpo tridimensional o la superficie estructurada se desarrolla lixiviando el material del baño no expuesto a la luz.

55 Existen casos en los que el cuerpo así producido se debe embeber posteriormente en otro material que tiene otras propiedades físicas. Un ejemplo destacado de ello es la fabricación de guías de onda, que deben embeberse como un "núcleo" en un revestimiento para lograr la diferencia de índice de refracción deseada entre el medio de la guía de onda en sí y el medio adyacente. Dado que los polisiloxanos polimerizados presentan generalmente una transmisión de luz visible elevada y también regiones adyacentes, son candidatos potenciales para dichas guías de onda. A este respecto, debe considerarse que todo el intervalo desde UV hasta IR es de interés: los materiales con transmisión en el intervalo visible o infrarrojo muy cercano son adecuados, por ejemplo, para guías de onda multimodo (por ejemplo, se utiliza una longitud de onda de 850 nm), así como utensilios; las guías de onda monomodo, que se utilizan en el sector de la transmisión de datos, a menudo utilizan las longitudes de onda de 1310 y 1550 nm. La luz UV se utiliza en el sector de reproductores de Blue-ray (DVD). Cuanto menor sea la longitud de onda utilizada, más estrechas y más finas serán las estructuras que se 65

pueden producir, lo que en el sector de los soportes de datos significa que se pueden registrar más datos en la misma superficie que los datos escritos en longitudes de onda más largas.

5 Las guías de onda todavía se producen parcialmente hoy en día mediante exposición a la luz "clásica". Por lo tanto, por ejemplo, Chunfang Ye *et al.*, en *Optics Express* 20 (6), 6575-6583 (2012) sugieren producir guías de onda mediante litografía directamente inscrita. Como base para ello sirven fotopolímeros desarrollados originariamente para el almacenamiento de datos holográficos. Estos fotopolímeros comprenden una matriz sólida pero flexible y los componentes fotoactivos, a saber, un fotoiniciador adecuado y un monómero que se polimeriza mediante reacción con el iniciador excitado. La exposición local a la luz del material provoca que el polímero resultante se acumule en las regiones expuestas a la luz, mientras que su concentración disminuye debido a procesos de difusión en las regiones no expuestas a la luz. Los autores consideran esto último la causa de un aumento local del índice de refracción. Una vez completada la exposición selectiva a la luz, todo el material se expone a la luz, para "consumir" el iniciador remanente y el monómero remanente y se produce un material que ya no es químicamente y ópticamente reactivo cuyas propiedades ópticas difieren en las regiones expuestas selectivamente a la luz de las componentes no expuestas selectivamente a la luz. Las dos regiones podrían utilizarse como "núcleo" y "revestimiento" de una guía de ondas.

También se han producido intentos de utilizar la polimerización 2PP para procesos similares. J. Kumpfmüller *et al.* proponen en *Journal of Laser Micro-Nanoengineering* 6 (3), 195-198 (2011) utilizar una resina de acrilato de poliéter de silicona como base, que se ha hecho tixotrópica utilizando un aditivo de reología. A esta mezcla se le añadió triacrilato de trimetilolpropano y un fotoiniciador. Mediante contrastes de fase, los autores pudieron mostrar la generación de estructuras que podrían utilizarse como guías de ondas. Este grupo también asume que las diferentes propiedades de los materiales expuestos a la luz de forma diferente se basan en la difusión del monómero. Sin embargo, un material tixotrópico no es adecuado como "revestimiento" de una guía de ondas, dado que es mecánicamente inestable y la calidad óptica a menudo es demasiado reducida.

S. Bichler, S. Feldbacher, R. Woods, V. Satzinger, V. Schmidt, G. Jakopic, G. Langer, W. Kern en *Optical Materials* 34 (2012) 772-780 produjeron un material cuya matriz se generó mediante la reacción de un hidrurosilano con un vinilsilano mediante hidrosililación clásica (en presencia de un catalizador de platino). Sirvieron como monómeros metacrilato de bencilo o metacrilato de fenilo, que se eligieron debido a su alto índice de refracción. El dimetacrilato de etilenglicol sirvió como reticulante para la polimerización fotoinducida. Como fotoiniciador se utilizó Irgacure 379. En una primera etapa, el material se calentó, formándose la matriz de siloxano, en la que se produjo la disolución del material monomérico. Esta operación vino seguida de una exposición selectiva a la luz 2PP para producir guías de ondas ópticas, y finalmente el monómero sin reaccionar se extrajo mediante extracción al vacío de la región de la matriz no expuesta a la luz para estabilizarla. La reacción de polimerización fotoinducida de los monómeros de metacrilato se observó mediante espectroscopía FTIR y microscopía de contraste de fase. La hidrosililación utilizada para la fabricación de la matriz condujo a un caucho de silicona, por lo que las estructuras de guía de ondas producidas, así como también la matriz circundante, eran flexibles.

El documento US 2007/049652 A1 divulga una composición de resina de silicona adecuada para "prototipado rápido".

El documento DE 10 2011 012412 A1 divulga un procedimiento para la fabricación en capas de estructuras tridimensionales a partir de materiales fotorreticulables.

El documento EP 1 846 527 B1 divulga la estructuración de materiales utilizando polimerización multifotónica, conteniendo el material un precursor de polisilazano líquido etilénicamente insaturado, un aditivo de tiol multifuncional, otro aditivo multifuncional etilénicamente insaturado y una composición que puede endurecerse mediante tratamiento multifotónico.

El documento WO 2009/021256 A1 divulga un proceso para la producción de guías de ondas ópticas, en el que un organopolisiloxano y, dado el caso, un reticulante se prepolimerizan térmica o fotoquímicamente y después se realiza una estructuración del prepolímero, por ejemplo con un procedimiento de absorción de dos fotones.

Existe además la necesidad de materiales para fabricar redes estructurales que puedan poseer formas discretas que, por ejemplo, están nanoestructurados o microestructurados, que se puedan utilizar, por ejemplo, en el sector de las interconexiones ópticas 3D o debido a regiones con diferentes módulos E, y que posean regiones dentro de un sólido producido a partir de un único material con diferentes estructuras primarias y/o secundarias, tal como se define en la introducción. En particular, existe la necesidad de materiales que puedan utilizarse para producir muy fácilmente estructuras sólidas estables que tengan diferentes propiedades físicas, por ejemplo diferentes propiedades ópticas o mecánicas dentro de su estructura (es decir, dentro del sólido a partir del que está compuesta la estructura).

Los inventores de la presente invención han podido determinar, sorprendentemente, que esto puede lograrse, concretamente, con la propuesta de proporcionar un material que contiene polisiloxano modificado con un resto

orgánico polimerizable mediante polimerización de dos o más fotones en combinación con un componente que contiene grupos SH que posibilita la formación de productos de adición tiol-eno, y someter este material a una polimerización selectiva (en el sitio) de 2 o más fotones y también, en su totalidad, a una etapa de procesamiento térmico y/o fotoquímico o una etapa de lavado, llevándose a cabo la primera de las etapas mencionadas antes o después de la polimerización de 2 o más fotones.

A este respecto, los inventores pudieron determinar, sorprendentemente, que utilizando este material y esta secuencia de procesos, se produce una estructura expuesta selectivamente a la luz embebida en un material completamente solidificado o directamente adyacente al mismo, presentando la región expuesta selectivamente a la luz cambios estructurales en comparación con la región no expuesta selectivamente a la luz, tales como una estructura primaria y/o secundaria diferente, tal como se ha definido anteriormente, incluyendo posiblemente o en algunos casos una mayor reticulación de los componentes orgánicos en la región expuesta selectivamente a la luz. Sin embargo, el hecho de que la etapa de procesamiento fotoquímico puede comprender una exposición a la luz más allá del límite de saturación del proceso de polimerización de 2 o más fotones, y que pueda realizarse una exposición a la luz de la totalidad del material en lugar de, o adicionalmente antes de, la exposición selectiva a la luz, sugiere que las diferencias no son necesariamente variaciones en el grado de reticulación de la red orgánica, sino que más bien que desempeñan un papel otros efectos, tales como procesos de reordenación, reorganizaciones o compactaciones (por ejemplo, relajando la tensión), que posiblemente den como resultado una posreticulación inorgánica (es decir, la formación de unidades de peso molecular más elevado), aunque el material, si se produjo según el proceso sol-gel, hubiera alcanzado previamente el máximo grado de condensación posible en las condiciones elegidas. Estas diferencias estructurales proporcionan como consecuencia propiedades físicas diferentes. Por lo tanto, la estructura expuesta selectivamente a la luz puede presentar un índice de refracción que es convenientemente diferente del material circundante o adyacente completamente solidificado, y en particular más elevado, de forma que la estructura formada pueda utilizarse, por ejemplo, como guía de ondas que presenta un "núcleo" y un "revestimiento", o las dos regiones pueden presentar diferentes propiedades mecánicas, tales como diferentes módulos de elasticidad o resistencias.

La expresión "2-PP" pretende comprender en adelante en cada caso no solo la polimerización de 2 fotones, sino también reacciones de polimerización que se producen mediante la absorción de más de 2 fotones, las denominadas polimerizaciones multifotónicas (M-PP). La polimerización de 2 o más fotones se desencadena mediante la absorción de 2 o más fotones, denominada TPA (absorción de 2 fotones) o MPA (absorción multifotónica). De aquí en adelante, sin embargo, el uso del término TPA siempre debe significar que también está comprendida la MPA.

Si se utiliza en adelante el término "(met)acrilato", se entenderá el grupo metacrilato y/o el grupo acrilato. Lo mismo se aplica a los términos "(met)acrilato", "(met)acrilamida" y "tioéster (met)acrílico".

Pueden servir como material modificado una pluralidad de materiales parcialmente conocidos que contiene polisiloxano. La condición es que el material presente grupos que se puedan someter a través de una TPA (o MPA) a una adición tiol-eno con la formación de productos de polimerización o adición tiol-eno correspondientes. Cuando el material presenta como componente "eno" dobles enlaces C=C no aromáticos, por ejemplo, dobles enlaces aislados, tales como grupos vinilo o en grupos alilo o estirilo o en compuestos de carbonilo α,β -insaturados, estos pueden ser atacados en las condiciones de la TPA por grupos tiol presentes. Las reacciones de adición tiol-eno de este tipo discurren de forma radicalaria. Aquellos materiales que ya se han sometido a la TPA se designan en adelante, entre otras cosas, como "que presentan estructuras orgánicas, obtenidas mediante polimerización de dos o más fotones generadas mediante una adición tiol-eno" u "que presentan estructuras orgánicas puenteadas y/o polimerizadas mediante polimerización de dos o más fotones mediante una adición tiol-eno".

Los inventores han descubierto que para los materiales adecuados por lo menos una parte de los grupos que están disponibles para la adición tiol-eno por medio de TPA, es decir, por lo menos parte de los grupos que contienen doble enlace C=C y/o una parte de los grupos que presentan restos SH, deben unirse a un polisiloxano modificado orgánicamente o un derivado del mismo. Las uniones se realizan a través de un átomo de carbono, y de forma particularmente preferida la unión se realiza a través de un átomo de carbono a un átomo de silicio presente en el compuesto de un polisiloxano modificado orgánicamente o (hetero)policondensado de ácido silícico. Posiblemente los efectos determinados ahora por vez primera se basan en el hecho de que los puentes, que son producidos mediante la adición tiol-eno, se integran en el material que puede utilizarse según la invención gracias a la unión a los metales/semimetales respectivos presentes en la red inorgánica y por lo tanto no se puede formar ninguna red separada de la red inorgánica.

Así, según la invención, se proporciona una capa o un cuerpo moldeado tridimensional que comprende un material que presenta estructuras orgánicas obtenidas mediante polimerización de dos o más fotones producidas mediante una adición tiol-eno, en el que por lo menos una parte de los grupos, que presentan estructuras puenteadas y/o polimerizadas mediante adición tiol-eno siguiendo la realización de una TPA, están unidos a través de un átomo de carbono al metal/semimetal de un oligómero o polímero que contiene metal o semimetal, en el que el cuerpo presenta dos regiones, que son diferentes estructuralmente, es decir, con respecto a sus

estructuras primarias o sus estructuras secundarias, tal como se han definido anteriormente, y, por lo tanto, presentan preferentemente diferentes grados de reticulación y/o diferentes índices de refracción y/o módulos E (o, dicho de otro modo: se proporciona una capa o un cuerpo moldeado tridimensional constituido por, o con, un polisiloxano modificado orgánicamente o un derivado del mismo, cuyos átomos de silicio están totalmente o

5 parcialmente reemplazados por otros átomos metálicos, en el que la parte orgánica del polisiloxano o derivado del mismo presenta una red orgánica con productos de adición tiol-eno unidos al silicio y opcionalmente otros átomos metálicos a través de carbono y/u oxígeno, que pueden obtenerse mediante una reacción de polimerización de 2 o más fotones, presentando el cuerpo dos regiones con diferentes estructuras primarias y/o secundarias, que pueden obtenerse mediante el procedimiento siguiente:

- 10
- a) proporcionar un sustrato o un molde,
 - b) aplicar un material, que contiene restos orgánicos que pueden polimerizarse mediante polimerización de dos o más fotones, estando unida por lo menos una parte de los grupos, que pueden formarse mediante
 - 15 un polímero TPA, a través de un átomo de carbono al metal/semimetal de un oligómero o polímero que contiene metal o semimetal, al sustrato o introducirlo en el molde,
 - c) exponer selectivamente a la luz una región seleccionada de entre el material situado en el sustrato o en el molde utilizando polimerización de dos o más fotones,
 - 20 d) tratar térmica y/o fotoquímicamente todo el material dispuesto sobre el sustrato o en el molde,

pudiendo seleccionarse la secuencia de las etapas c) y d) de forma discrecional.

25 A este respecto, en una serie de formas de realización, se prefiere endurecer todo el material según la etapa d) después de que haya tenido lugar la exposición selectiva a la luz.

30 Como material que puede utilizarse según la invención que está disponible para una adición tiol-eno utilizando polimerización de dos o más fotones, en el que por lo menos una parte de los grupos, que pueden puentearse mediante adición tiol-eno como resultado de la realización de una TPA o MPA y/o presentan estructuras polimerizables con la misma, están unidos a través de un átomo de carbono al metal/semimetal de un oligómero o polímero que contiene metal o semimetal, son adecuados materiales que presentan unos grupos SH libres y dobles enlaces C=C aislados. Estos se pueden extraer preferentemente de tres clases básicas de materiales. Estos materiales se pueden caracterizar de la forma siguiente:

- 35
1. una mezcla constituida por (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono y (b) un compuesto puramente orgánico (un compuesto monomérico de este tipo, dado el caso en lugar de/adicionalmente al compuesto oligomérico y/o polimérico) que presenta dos
 - 40 o más dobles enlaces C=C aislados,
 2. una mezcla constituida por (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano y que presenta unos grupos orgánicos, que poseen uno o más dobles enlaces C=C aislados, unidos al silicio a través de un átomo de carbono y (b) un compuesto puramente orgánico (un compuesto monomérico de este tipo, dado el caso en lugar de/adicionalmente al compuesto oligomérico y/o polimérico), que está
 - 45 sustituido con dos o más grupos SH, y
 3. una mezcla constituida por (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano y que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono y (b) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano y que
 - 50 presenta unos grupos orgánicos, que poseen uno o más enlaces C=C aislados, unidos al metal/semimetal a través de un átomo de carbono.

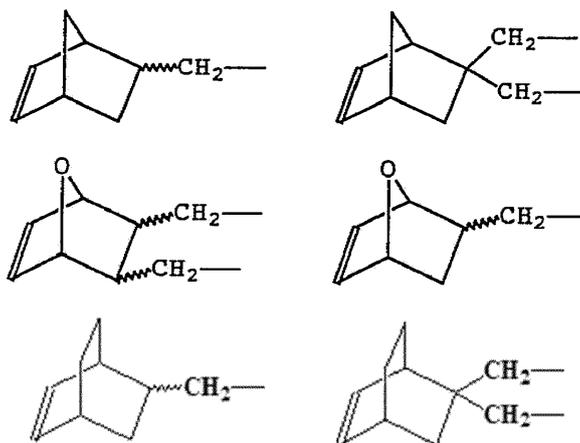
55 En todos los casos, el material que presenta unos grupos orgánicos unidos al silicio a través de un átomo de carbono puede ser un material ya precondensado, por ejemplo, un (hetero)policondensado de ácido silícico, en el que el prefijo "hetero" significa que una parte de los átomos de silicio están reemplazados por otros átomos de metal, tal como se conoce en la técnica. En todos los casos, el material que presenta unos grupos orgánicos unidos al silicio a través de un átomo de carbono y/o el material puramente orgánico, si está presente, puede presentar otros grupos reactivos, por ejemplo grupos epoxi. En las condiciones de TPA, estos grupos también se polimerizan, lo que aumenta aún más la densidad de reticulación por medio de la formación de un puente orgánico adicional.

60 Los polisiloxanos o (hetero)policondensados de ácido silícico que pueden utilizarse según la invención pueden ser aquellos que se conocen por el estado de la técnica. Así, en el documento WO 2007/002270 A1 se divulgan tiosilanos, y por el documento WO 2007/002272 A1 se conocen norbornenosilanos, que pueden hacerse reaccionar, entre otros, con tiosilanos, construyéndose una red orgánica. Estos norbornenosilanos, así como

otros silanos que también contienen enlaces C=C aislados, se pueden representar mediante la fórmula (I) siguiente



en la que R^1 es igual o diferente y es un representa un resto que presenta un doble enlace C=C aislado, R^2 es igual o diferente y significa un resto orgánico que no presenta ningún enlace C=C de este tipo, y X es un resto que puede hidrolizarse en condiciones de hidrólisis a partir de silicio, el índice a es 1, 2 o 3, el índice b es 0, 1 o 2 y a+b juntos son 1, 2 o 3. Como restos R^1 , además de restos vinilo o alilo, son adecuados en particular restos que presentan un compuesto carbonilo α,β -insaturado, así como un anillo que contiene dobles enlaces y en particular sistemas de anillos fusionados, tales como el resto norbornenilo y derivados del mismo, que presentan, por ejemplo, una de las estructuras siguientes:



La poliadición (adición tiol-eno) que tiene lugar en caso de una combinación de uno o más de dichos silanos o (hetero)policondensados de ácido silícico (producidos mediante condensación hidrolítica de los mismos) con tioles o tiosilanos (en este último caso puede realizarse una condensación hidrolítica de ambos componentes juntos después de la combinación) conduce a la formación de puentes orgánicos entre restos R^1 y el compuesto que contiene tioles. Cuando el tiol es un tiosilano, adicionalmente a la red inorgánica de (hetero)policondensado de ácido silícico se forman puentes orgánicos que posibilitan que toda la red sea más estrecha. Esto mismo tiene validez si el tiol es un ditiol o un tiol de grado superior, pues este conecta (por lo menos) dos restos R^1 a través de un puente orgánico.

En otra forma de realización de la invención, se utiliza un material que contiene polisiloxano modificado orgánicamente que puede obtenerse mediante hidrólisis y condensación por lo menos parcial de un material de partida que comprende por lo menos un silano de fórmula (I').



en la que R^3 es igual o diferente y representa un resto orgánico que puede someterse a poliadición mediante polimerización de dos o más fotones, que porta por lo menos un grupo SH, R^2 es igual o diferente y significa un resto orgánico que no se puede polimerizar de esta forma, y X es un resto que puede hidrolizarse a partir de silicio en condiciones de hidrólisis, el índice a significa 1, 2 o 3, el índice b significa 0, 1 o 2, y a+b juntos son 1, 2 o 3, así como un silano de fórmula (I) tal como se indica anteriormente o un compuesto orgánico que contiene por lo menos un doble enlace C=C aislado.

Otros (hetero)policondensados de ácido silícico que están disponibles para una adición tiol-eno en caso de adición de un tiol, se divulgan, por ejemplo, en el documento WO 2013/053693 A1. También se encuentra ya en el documento DE 4011044 C2 la indicación de que se puede hacer reaccionar triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) o pentaacrilato de dipentaeritritol con un mercaptoalquilalquidialcoxisilano o un mercaptoalquiltrialcoxisilano.

Adicionalmente a un silano de fórmula (I), pueden utilizarse, por ejemplo, soles o geles que se han obtenido mediante las etapas siguientes: (a) disolver por lo menos un compuesto de uno o más metales seleccionados de entre magnesio, estroncio, bario, aluminio, galio, indio, silicio, estaño, plomo y metales de transición, en un disolvente orgánico y/o reemplazar un ligando del o de uno de los compuesto(s) de metal disuelto(s) por un ligando estabilizante, (b) añadir un ligando a la solución que presenta por lo menos un grupo polimerizable fotoquímicamente y por lo menos uno de dichos grupos, lo que posibilita la formación de un complejo estable con el átomo de metal correspondiente, y formar un sol con o a partir del producto de esta reacción (precursor), teniendo el grupo polimerizable fotoquímicamente el mismo significado que el resto R^1 en el silano de fórmula (I)

anterior. Dichos soles se divulgan en el documento WO 2011/147854 A1.

Ejemplos de tiosilanos que pueden utilizarse según la invención son:

- 5 3-mercaptopropil-trimetoxisilano
 3-mercaptopropil-trietoxisilano
 3-mercaptopropil-metildimetoxisilano.

10 Como ejemplos de compuestos de tiol puramente orgánicos que pueden utilizarse según la invención pueden mencionarse:

- tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano (TMPMP)
 trimercaptoacetato de trimetilolpropano (TMPMA)
 tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (PETMA)
 15 tetramercaptoacetato de pentaeritritol (PETMA)
 dimercaptoacetato de glicol
 di(3-mercaptopropionato) de glicol
 (3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano trietoxilado
 4,4'-tiobisbencenotiol
 20 4,4'-dimercaptoestilbeno.

25 Los compuestos que presentan enlaces C=C puramente orgánicos aislados que pueden utilizarse según la invención pueden presentar, por ejemplo, grupos (met)acrílicos, de forma más preferida grupos metacrílicos, en particular grupos acrilato y/o metacrilato, pudiendo hacerse reaccionar entonces los grupos metacrilato parcialmente en una forma inducida por fotoiniciador con otros dobles enlaces C=C polimerizables orgánicos presentes en el polisiloxano, de forma parcialmente independiente a la presencia de un fotoiniciador con los grupos tiol presentes.

30 La preparación de polisiloxanos modificados orgánicamente o condensados de ácido silícico (a menudo denominados "resinas de silano") y sus propiedades se ha descrito en una gran cantidad de publicaciones. Como representación de las mismas se pueden mencionar, por ejemplo, Hybrid Organic-Inorganic Materials, MRS Bulletin 26(5), 364 y siguientes (2001). En general, dichas sustancias se preparan generalmente utilizando el denominado proceso sol-gel, en el que se someten a hidrólisis y condensación silanos monoméricos o
 35 precondensados sensibles a la hidrólisis, dado el caso en presencia de otras sustancias conjuntamente condensables tales como alcóxidos de boro, germanio o titanio, así como, dado el caso, compuestos adicionales, que pueden servir como modificadores o transformadores de la red, o de otros aditivos, tales como materiales de carga. Por ejemplo, en los documentos DE 4011044C2, EP 450 624 B1, EP 682 033 B1, EP 1 159 281 B1, EP 1 685 182 B1, EP 1 874 847 B1 y EP 1 914 260 A1 también se enumeran materiales que son adecuados como silanos que contienen doble enlace C=C para la presente invención. Estos materiales se caracterizan por
 40 poseer restos unidos al silicio a través de carbono que presentan uno o más grupos R¹ polimerizables orgánicamente mediante 2PP (TPA). En la mayor parte de estos materiales, hay presencia o puede haber presencia de grupos acrílicos y metacrílicos correspondientes al resto R¹ anterior; siendo alternativamente, por ejemplo, norbornenilos y homólogos de los mismos u otros sistemas condensados que contienen dobles enlaces, tales como grupos vinilo, alilo o estirilo, adecuados como resto R¹. Con respecto a los norbornenilsilanos
 45 utilizables y compuestos relacionados, también puede recurrirse al documento DE 196 27 198 A1 mencionado anteriormente. Así, por supuesto, entre otros, el anillo de norborneno puede estar dado el caso sustituido; también, en lugar del resto norborneno (es decir, el resto biciclo[2.2.1]hepteno), puede estar presente un resto biciclo[2.2.2]octeno. Además, el anillo de cinco miembros que contiene dobles enlaces del sistema condensado puede contener un átomo de oxígeno cuando el grupo (met)acrílico se hace reaccionar con furano en lugar de
 50 ciclopentadieno.

Sin embargo, la lista anterior no debe entenderse como exhaustiva, lo que se puede apreciar también en las explicaciones siguientes.

55 Además de un silano de fórmula (I) y/o de fórmula (I'), se pueden utilizar silanos adicionales según la invención. Una combinación preferida utiliza los dos silanos Ar₂Si(OH)₂ y R¹Si(OR')₃ en los que Ar es un resto aromático con 6 a 20 carbonos, en particular arilo dado el caso sustituido y de forma muy particularmente preferida un resto fenilo no sustituido unido directamente al silicio, y R¹ tiene el significado indicado para la fórmula (I) y preferentemente posee por lo menos un doble enlace C=C, en particular un doble enlace disponible para la
 60 adición de Michael (por ejemplo, un grupo (met)acrilato). De la forma más preferida, R¹ es, en esta combinación, un metacriloxialquilo, por ejemplo un grupo metacriloxipropilo. También son posibles productos de co-condensación en los que Ar₂ y/o R¹ representan grupos estirilo. La preparación de un condensado de silano a partir de una mezcla de difenilsilanodiol y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano en una relación molar de 1:1 se describe en el documento DE 199 32 629 A1 en el ejemplo 1; la relación elegida hace que la hidrólisis se realice
 65 utilizando exclusivamente cantidades catalíticas de agua. Según la invención, pueden utilizarse los materiales de partida utilizados para ello con un tiosilano o un ditioil o politioil orgánico. Por lo tanto, se pueden producir

materiales que presentan una absorción reducida a 1310 y 1550 nm debido a la ausencia de variaciones del grupo OH en el sector de las telecomunicaciones.

5 Preferentemente, el resto R^1 de fórmula (I) anterior contiene uno o más dobles enlaces disponibles para la adición de Michael, por ejemplo compuestos carbonilo α,β -insaturados. Estos pueden ser grupos acrílicos o metacrílicos, en particular en forma de (met)acrilatos, (met)acrilamidas y tioésteres (met)acrílicos. R^2 puede ser un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo dado el caso sustituido, en el que la cadena de hidrocarburo de estos radicales puede estar dado el caso interrumpida por O, S, NH, CONH, COO, NHCOO o similares. A este respecto, R^2 también puede contener grupos que pueden entrar en una reacción de adición con dobles enlaces C=C, o contener un grupo relevante para fines biológicos, tal como se sabe por el documento WO 2011/98460 A1. El grupo X es generalmente hidrógeno, halógeno, alcoxi, aciloxi o NR^5_2 con R^5 igual a hidrógeno o alquilo inferior. Como grupos hidrolizables se prefieren grupos alcoxi, en particular grupos alcoxi inferiores tales como alcoxi C_1-C_6 .

15 El organopolisiloxano solidificable se puede preparar utilizando por lo menos un silano adicional de fórmula (II)



20 en la que X es igual o diferente y tiene el mismo significado que en la fórmula (I). Un compuesto apto para este propósito es el tetraetoxisilano. Mediante la adición de dichos silanos a la mezcla que se va a hidrolizar y condensar a partir de la que finalmente se forma el material del baño polimerizable, aumenta la proporción de SiO de la resina, es decir, la proporción inorgánica. Así se puede reducir la absorción de la resina en las longitudes de onda de interés.

25 Por el contrario, el policondensado de silano que se va a polimerizar orgánicamente según la invención puede haberse producido utilizando por lo menos un silano de fórmula (IV)



30 en la que R^1 y R^2 tienen el significado indicado anteriormente para la fórmula (I). De esta forma se reduce el grado de reticulación del policondensado.

35 Además, R^1 puede ser un resto orgánico polimerizable mediante polimerización de dos o más fotones diferente del R^1 de fórmula (I).

La mezcla a partir de la cual se produce el condensado de silano puede contener además por lo menos un silanol de fórmula (III)



40 en la que R^4 puede ser igual o diferente y posee respectivamente el significado de R^1 tal como se define en la fórmula (I) o de R^2 tal como se define en la fórmula (I'), y en la que el índice a representa 1, 2 o 3, preferentemente 2. La hidrólisis se puede realizar, por lo tanto, en presencia de estos compuestos utilizando cantidades catalíticamente eficaces de agua; además, el sistema puede permanecer exento de agua. En una forma de realización preferida de la invención se utilizan disilanoles de fórmula (III) en una relación de mezcla de 1:1 (mol/mol) con silanos de fórmula (I), que preferentemente contienen un grupo R^1 como material de partida que se va hidrolizar y condensar.

50 Si R^2 , en la fórmula (I), está ausente o no posee ningún grupo funcional, en una forma de realización específica, al material que se va a hidrolizar y condensar se puede añadir por lo menos un silano de fórmula (V)



55 en la que R^3 porta un grupo que se puede añadir de forma radicalaria a un doble enlace C=C, en particular un grupo tiol. Los condensados correspondientes están entonces disponibles para una polimerización mediante reacciones de adición de los grupos R^3 de los silanos de fórmula (V) a los dobles enlaces de los restos R^1 de los silanos con la fórmula (I).

60 La mezcla que se va a hidrolizar y condensar para los fines de la presente invención puede contener otras sustancias, por ejemplo, preferentemente alcóxidos inferiores, en particular alcóxidos C_1-C_6 , de metales del grupo principal III, de germanio y de metales de los subgrupos II, III, IV, V, VI, VII y VIII.

65 En general, el policondensado de ácido silícico modificado orgánicamente a partir del cual se pueden producir los cuerpos según la invención deberá contener preferentemente por lo menos 0,1 mol de grupos disponibles para la polimerización de dos o varios fotones (R^1 de fórmula (I)), con respecto a la cantidad molar de átomos de silicio más, en caso de que estén presentes, los átomos metálicos del grupo principal III, de germanio de los subgrupos

II, III, IV, V, VI, VII y VIII.

En una forma de realización preferida de la invención que comprende todas las formas de realización mencionadas anteriormente, el material que se solidifica sobre el mencionado sustrato o en el mencionado molde contiene por lo menos un silano con por lo menos un resto R^1 o por lo menos un resto R^3 tal como se ha indicado anteriormente y adicionalmente un monómero u oligómero o polímero puramente orgánico disponible para la polimerización de dos o varios fotones, estando disponible este compuesto puramente orgánico para la misma reacción de polimerización de dos o más fotones que los restos R^1 o R^3 de los silanos (precondensados) de fórmula (I). En una forma de realización preferida se trata, a este respecto, de los mismos restos R^1 . En una forma de realización más preferida los monómeros orgánicos se seleccionan de entre monómeros con los que se produjeron los silanos de fórmula (I) o (I'). En el presente documento son particularmente favorables compuestos acrílicos y metacrílicos, tales como los (met)acrilatos.

No obstante, en una forma de realización alternativa, los compuestos polimerizables orgánicamente monoméricos pueden ser también compuestos distintos de los utilizados para la preparación de los silanos. A este respecto, es posible seleccionar aquellos monómeros que pueden copolimerizarse fotoquímicamente con restos R^1 del siloxano. Estos reaccionan bajo irradiación parcialmente consigo mismos, parcialmente con los grupos polimerizables orgánicamente del polisiloxano. Como ejemplos se pueden mencionar, a este respecto:

dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol (DDDMA)
 dimetacrilato de tetrametilenglicol (TGMDMA)
 dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA)
 metacrilato de etilo (EMA)
 metacrilato de tridecilo (C13MA)
 variantes del metacrilato de polietilenglicolmetiléter (MPEG500MA)
 etoxidiacrilato de bisfenol A (BED)
 dimetacrilato de polietilenglicol (PEG400DMA)
 triacrilato de trietilenglicol
 triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)

La selección de estos monómeros se realiza considerando el hecho de que en una molécula presentan diferentes polaridades, un número diferente de grupos polimerizables, en particular grupos metacrílicos o acrílicos, y, para más de un grupo polimerizable, diferentes longitudes de cadena entre dos grupos polimerizables. Cuando se eligen monómeros con más de un grupo polimerizable, se generan redes enlazadas orgánicamente más densas. Con la longitud de la cadena, se pueden ajustar propiedades mecánicas tales como la elasticidad o el módulo E y similares.

La cantidad de compuestos polimerizables orgánicamente monoméricos no es crítica, encontrándose preferentemente en el intervalo de hasta 0,5 mol, de forma más preferida en el intervalo de 0,1 a 0,3 mol por mol de silano de fórmula (I).

El material que contiene polisiloxano modificado orgánicamente contiene además, por lo menos cuando la polimerización no se produce exclusivamente a través de una adición tiol-eno, un fotoiniciador. Esto puede ser, por ejemplo, un iniciador de la familia Irgacure, tal como Irgacure 369, Oxe01 u Oxe02, u otro iniciador, tal como Lucirin TPO y -TPO-L. En particular, también debe hacerse referencia a los iniciadores desarrollados especialmente para la polimerización de dos y varios fotones que actúan mediante abstracción de hidrógeno, por ejemplo Irgacure 369, DPD o N-DPD (1,5-difenil-penta-1,4-diin-3-ona o su derivado de orto-dimetilamino), véase, por ejemplo, R. Liska *et al.*, en Applied Surface Science 254, 836-840 (2007) y B. Seidl *et al.*, en Macromol. Chem. Phys. 208, 44-54 (2007). Se pueden utilizar adicionalmente iniciadores catiónicos si, por ejemplo, el material que contiene polisiloxano contiene además grupos epóxido. Así se produce un control aún más preciso del efecto de polimerización.

El fotoiniciador se añade preferentemente después de que la reticulación inorgánica del material ya haya tenido lugar mediante condensación hidrolítica del silano o los silanos utilizados. Para ello, se pesa y se introduce con agitación y con luz amarilla (condiciones de ambiente limpio, laboratorio de luz amarilla) en la formulación del material. A partir de entonces, el material está listo para su uso, pero también puede, si se desea, filtrarse.

La cantidad de fotoiniciador que se va a añadir no es crítica, pudiendo encontrarse, por ejemplo, en un intervalo entre el 0,1 y el 5% en peso. Es favorable el 2% en peso. Sin embargo, si el sistema tiene dobles enlaces no activables, por ejemplo en forma de grupos norbornenilo, puede elegirse una cantidad de iniciador significativamente inferior. Dado el caso, el fotoiniciador incluso puede omitirse, es decir, cuando se van a formar exclusivamente enlaces de tiol-eno, por ejemplo al hacer reaccionar un polisiloxano que contiene norborneno con un tiol monomérico.

Para producir la funcionalidad del cuerpo moldeado tridimensional con regiones de diferente estructura de reticulación, el material debe exponerse a la luz. Para ello, se dispone sobre un sustrato o se introduce en un

molde, formándose un baño en el molde. Esto se puede realizar mediante cualquier procedimiento conocido por el estado la técnica, por ejemplo, recubrimiento por rotación, recubrimiento con rasqueta, dispensación, impresión, inmersión o pulverización de un material líquido o pastoso, pero también disponiendo y dado el caso fijando, un material ya solidificado sobre o en el sustrato o en el o en los moldes, pudiendo utilizarse todos los materiales habituales de sustrato y molde, tales como vidrio, silicio, metales, y pudiendo seleccionarse el espesor de la capa de forma completamente variable, por ejemplo, entre 100 nm y varios mm. El sustrato puede ser plano, pero, por el contrario, puede tener también una forma no uniforme; es posible producir cuerpos moldeados de cualquier tamaño, en particular de un tamaño relativamente grande, en particular de una altura relativamente alta, por ejemplo en el intervalo de 1-10 mm.

A continuación, el cuerpo moldeado se produce mediante un proceso que comprende por lo menos dos etapas. En una de ellas, el material líquido o pastoso o incluso sólido se solidifica selectivamente en las ubicaciones deseadas calculadas previamente en las que se desea el cambio estructural en el producto terminado, por medio de un láser, preferentemente un láser de pulso ultracorto, por ejemplo en aquellos sitios que deban presentar un mayor índice de refracción en el producto terminado. Para ello, un rayo láser se dirige a cada elemento de volumen que se desea solidificar. Especialmente adecuada para este propósito es una irradiación con pulsos de láser de femtosegundo. En principio pueden utilizarse como fuente de radiación láseres de estado sólido, láseres de estado sólido bombeados por diodos, láseres semiconductores, láseres de fibra, etc. de cualquier longitud de onda deseada. De forma particularmente ventajosa, en una forma de realización de la invención, se utiliza un sistema de láser de iterbio. Su longitud de onda se encuentra en caso de duplicar la frecuencia en el intervalo de luz verde. La ventaja de los láseres de iterbio frente a los sistemas de láser de Ti-zafiro que poseen una longitud de onda de aproximadamente 800 nm (aunque el segundo armónico también se puede utilizar a 400 nm) es la longitud de onda de 1030 nm. Esta se encuentra en caso de duplicar la frecuencia en el intervalo verde de 515, lo que puede conducir a una mejor resolución. Además, los materiales que se van a estructurar pueden procesarse más eficazmente que con láseres de intervalos de longitud de onda de aproximadamente 800 nm. La ventana del proceso es significativamente mayor con respecto a las formulaciones de materiales. La ventaja de los sistemas de láser de iterbio es que se puede bombear estos láseres con diodos y no es necesario un láser de bomba adicional ni otros instrumentos. La ventaja de los láseres de iterbio frente a los láseres Nd:YAG son sus pulsos relativamente cortos. También se pueden utilizar otros láseres de pulso corto en el procedimiento según la invención, en particular láseres de fibra. Cuando se usan longitudes de onda más largas, la polimerización también se puede inicializar mediante una absorción de n-fotones, siendo n superior a 2. La fluencia umbral a la que comienza el proceso de polimerización se puede disminuir mediante la elección de los componentes adecuados, tales como, por ejemplo, co iniciadores y/o componentes de amina, con un aumento de la sección transversal de absorción de varios fotones en la resina. Con ello aumenta la ventana de proceso en la que tiene lugar la polimerización, pero el material aún no se destruye. Por supuesto, el material que se desea endurecer debe ser transparente a la longitud de onda del láser utilizada.

La forma y la figura de la región selectiva se pueden elegir libremente. En algunos casos, es conveniente elegir un punto base en el sustrato o en el molde desde el cual se extiende la estructura de solidificación. Sin embargo, esta no es una medida necesaria, más bien la estructura se puede escribir libremente en el material, y sorprendentemente incluso si este se ha transformado previamente de alguna manera en un estado ya sólido. Por ejemplo, se pueden producir estructuras que son adecuadas como guías de ondas.

En una etapa anterior o, preferentemente, posterior, en la variante de realización de la invención preferida, pero no en la única posible, se solidifica todo el material que se encuentra en el sustrato o en el molde. Esto se puede realizar mediante irradiación o mediante calentamiento. Si se utiliza irradiación en esta etapa, preferentemente se realiza con luz UV, por ejemplo en el intervalo entre 200 y 500 nm, de la forma más preferida a aproximadamente 365 nm (la denominada línea I), es decir, con una energía aproximadamente duplicada de los fotones incidentes, en comparación con la exposición a la luz durante la polimerización de dos fotones. Una solidificación térmica se realiza preferentemente a temperaturas en el intervalo de entre 80 y 170 °C, eligiéndose el período de tiempo adecuadamente por un experto dependiendo del tamaño del molde, pudiendo ser, por ejemplo, de unos segundos a varias horas. En una forma de realización especial, las dos medidas se pueden combinar, realizándose la irradiación con luz UV tras el endurecimiento térmico. Este pretratamiento o postratamiento sirve para un endurecimiento completo, de forma que se garantiza que el producto resultante permanezca estable durante largos períodos de tiempo con respecto a las propiedades ópticas y mecánicas. La diferencia del índice de refracción Δn es a su vez, a este respecto, más pequeña, pero, sorprendentemente, sigue encontrándose en una medida suficiente y no se anula, aunque debe asumirse debido a las curvas de saturación de la reacción de TPA que en ambas regiones todos los grupos polimerizables orgánicos, siempre que no estén estéricamente impedidos, deben haberse hecho reaccionar completamente.

En todas las formas de realización mencionadas anteriormente, es posible, a este respecto, que una etapa de prerreticulación preceda a la etapa de solidificación selectiva. Esto tiene la ventaja de que la exposición selectiva a la luz para producir las regiones con, por ejemplo, un mayor índice de refracción conduce a estructuras posiblemente más precisas, ya que los procesos de difusión y los procesos de movimiento en el material se debilitan o se impiden, por ejemplo, mediante el aporte de energía puntual y/o, si la muestra se mueve y no solo el láser, se provoca el movimiento de la muestra durante el proceso de exposición a la luz. De forma bastante

sorprendente, los inventores han determinado que dicho preendurecimiento no impide ni empeora la generación selectiva posterior de las estructuras deseadas. A este respecto, se prefiere realizar la prerreticulación por medios fotoquímicos mediante irradiación. La irradiación puede tener las mismas longitudes de onda que se han descrito anteriormente; la duración es de menos de un segundo hasta aproximadamente 60 minutos, siendo favorable, en particular, una duración de 1 a 360 s, en este caso a su vez en particular de 5 a 60 s. Es totalmente sorprendente que esta etapa no influya de manera adversa en la reticulación selectiva posterior de las regiones tratadas con polimerización de 2 fotones, dado que los materiales ya están completamente reticulados después de 1 a 30 segundos (es decir, hasta "saturación"), como los inventores saben desde hace años a partir de sus investigaciones espectroscópicas.

Concretamente, las medidas mencionadas anteriormente se pueden utilizar para describir en particular cinco procedimientos definidos, que son los siguientes:

En general, si el material de partida utilizado es líquido o pastoso, se aplica a un sustrato o se introduce en un molde o un baño. En formas de realización alternativas, el material de partida ya es sólido (algunos polisiloxanos, por ejemplo, que contienen grupos estirilo, ya son sólidos o semisólidos después de la condensación hidrolítica completa). En el primer caso, la aplicación o introducción puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica, por ejemplo, recubrimiento por rotación, recubrimiento con rasqueta, dispensación, impresión, inmersión o pulverización de un material líquido o pastoso, pero también disponiendo y posiblemente fijando un material ya solidificado sobre o en el sustrato o en el molde o los moldes, pudiendo utilizarse todos los materiales habituales de sustratos y moldes, tales como vidrio, silicio, metales, y el espesor de la capa se puede elegir de forma completamente variable, por ejemplo entre 100 nm y varios mm. El sustrato puede ser plano, pero, por el contrario, puede tener una forma no uniforme; es posible producir cuerpos moldeados de cualquier tamaño, en particular de un tamaño relativamente grande, en particular de una altura relativamente elevada, por ejemplo en el intervalo de 1-10 mm.

Procedimiento 1

En la primera etapa, se genera un foco de luz láser pulsada ultracorta en el material que se encuentra sobre el sustrato/en el molde por medio de ópticas adecuadas. En el foco de láser, se efectúa una polimerización de dos fotones del material de partida que se encuentra allí. El foco se mueve a través del material de forma que, como resultado de la polimerización de dos o más fotones, los elementos de volumen deseados del mismo se polimerizan ópticamente, mientras que el material del baño circundante/adyacente permanece inalterado ("escritura láser"). Después de completar la región deseada con reticulación TPA o MPA, en una segunda etapa, todo el baño se irradia con UV, preferentemente con una longitud de onda de 200-500 nm y de forma particularmente preferida de 365 nm (línea I).

Procedimiento 2

Este procedimiento comprende las dos etapas del proceso 1. Estas vienen seguidas de una tercera etapa en la que todo el material del baño se expone a energía térmica, por ejemplo, en un horno o disponiendo el molde relleno de baño sobre una placa caliente. La duración de este procedimiento se elige según sea necesario, desde unos pocos minutos (por ejemplo, 5) hasta unas pocas horas (por ejemplo, 8). A este respecto, el material se puede calentar particularmente a temperaturas de entre 80 y 170 °C. No pueden excluirse, sin embargo, temperaturas más elevadas.

Procedimiento 3

El material de partida utilizado se irradia completamente con luz en una primera etapa, preferentemente con luz UV con una longitud de onda de 200-500 nm, de forma muy particularmente preferida de 365 nm (línea I). La duración de la irradiación es sorprendentemente no crítica; puede encontrarse, por ejemplo, entre 1 y 3600 s, es decir, hasta más allá de la saturación de la reacción TPA. Tampoco se excluyen tiempos de exposición a la luz más prolongados. La segunda y la tercera etapa corresponden a la primera y la segunda etapa de procedimiento del procedimiento 1.

Procedimiento 4

La primera etapa de procedimiento corresponde a la primera etapa de procedimiento del procedimiento 3. La segunda y la tercera etapa corresponden a la segunda (2-PP/M-PP) y la tercera etapa de procedimiento (posendurecimiento térmico) del procedimiento 2.

Procedimiento 5

Según este procedimiento, en una primera etapa, el material de partida utilizado se irradia completamente con luz, tal como se describe para el procedimiento 3. A continuación se realiza la etapa de "escritura láser" tal como se describe para el procedimiento 1. Del procedimiento 3, el procedimiento 5 se diferencia en que se prescinde

de una solidificación posterior.

En todas las variantes anteriores, se puede aplicar presión mecánica adicional, que se selecciona según los fines de aplicación. Para este propósito, por ejemplo, se aplica desde arriba un sustrato plano sobre la superficie de la capa sometida al proceso o la del cuerpo moldeado y el "sándwich" resultante se dispone en una prensa. Los organopolisiloxanos reticulados orgánicamente mediante polimerización de dos o más fotones (2-PP, M-PP) cuyos grupos reticulados orgánicamente son componentes de restos unidos al silicio a través del carbono son materiales preferentemente termoestables que se caracterizan por una buena resistencia a la temperatura y una excelente estabilidad dimensional con la temperatura en comparación con la mayor parte de los polímeros puramente orgánicos. Además, los organopolisiloxanos reticulados con tiol-eno generalmente poseen una flexibilidad ajustable, a menudo elevada, como se puede demostrar en el ensayo de flexión y tracción de 3 puntos, así como un amplio espectro de resistencias a la tracción y al alargamiento. Por lo tanto, el módulo E de tracción puede ajustarse en el intervalo de aproximadamente 1-550 MPa y/o el módulo de flexión en el intervalo de aproximadamente 6-2100 MPa y, dependiendo de los necesidades, puede alcanzarse una tensión elástica en el ensayo de tracción hasta el fallo de hasta el 130%, pudiendo alcanzarse muy a menudo valores superiores al 8%

En una segunda variante de realización no mencionada anteriormente como preferida se omite la (única) etapa o se omiten todas las etapas de solidificación de la totalidad del material. Mediante la "escritura láser" se obtiene en primer lugar una estructura solidificada, cuyos bordes exteriores están rodeados, por lo menos parcialmente, por el material de partida líquido o pastoso. Debido a la falta de reticulación, este material de partida es soluble en muchos disolventes conocidos por los expertos, por ejemplo en alcoholes, soluciones alcohólicas acuosas, cetonas o mezclas de los mismos, y por lo tanto puede lixiviarse de una forma sencilla. Lo que queda es un cuerpo moldeado estructurado o una superficie estructurada. Un procedimiento de este tipo es particularmente adecuado para la producción de cuerpos moldeados o superficies con geometría complicada, que pueden ser difíciles de producir utilizando procedimientos de moldeo o con exposición a la luz con máscaras. Ejemplos de cuerpos moldeados de este tipo son cuerpos moldeados porosos, en particular con poros en el intervalo de μm o nm, que posiblemente pueden presentar una geometría no lineal. Dichos cuerpos moldeados son necesarios, por ejemplo, como andamiajes (para el crecimiento de células vivas).

Una serie de organopolisiloxanos reticulables inorgánicos (policondensados de ácido organosilícico) que pueden utilizarse según la invención poseen una baja absorción en el intervalo de longitudes de onda de interés para datos y telecomunicaciones (810 a 1550 nm). Dichos polímeros se obtienen, por ejemplo, cuando el condensado presenta solo proporciones insignificantes de grupos SiOH o está casi o completamente exento de los mismos. También se obtiene una baja absorción, por ejemplo, utilizando materiales de partida cuyos grupos que contienen carbono están total o parcialmente fluorados. Además, para este fin es favorable, por ejemplo, mantener la proporción de grupos SiO en la resina, es decir, la proporción "inorgánica", relativamente elevada. Esto se logra, por ejemplo, mediante la adición de silanos a la mezcla que se va a hidrolizar, que no contienen grupos orgánicos, pero se pueden hidrolizar en los cuatro restos, por ejemplo de tetraalcoxisilanos, tales como tetraetoxisilano. Los materiales que absorben poco la luz en el intervalo de 810 a 1550 nm en las bandas de frecuencia correspondientes permiten, utilizando el procedimiento según la invención, fabricar de forma económica elementos ópticos pasivos y activos cuyas superficies ópticas internas son muy lisas y estructuradas finamente y con precisión, por ejemplo guías de ondas, prismas, microlentes o también rejillas.

Como se ha mencionado, las resinas son materiales basados en organopolisiloxano que pueden seleccionarse en una amplia variedad y diversidad con respecto a diferentes propiedades físicas, químicas y biológicas, ya que pueden portar una pluralidad de diferentes grupos funcionales que influyen en las propiedades físicas y químicas de la resina (por ejemplo, formadores de red, convertidores de red). Por lo tanto, estas resinas son particularmente ventajosas para su uso en los sectores designados. Esto tiene especial validez, sobre todo, para el uso preferido según la invención de la irradiación con láser de femtosegundo de resinas de silano.

La flexibilidad del procedimiento y de los organopolisiloxanos utilizados para ello, por una parte, y su falta de toxicidad, por otra parte, también posibilitan su uso en el sector de la producción de estructuras tridimensionales arbitrariamente complicadas a partir de un modelo virtual en el ordenador.

La invención se explicará con más detalle con referencia a las formas de realización. Ya se ha dejado claro que son adecuados para la invención una diversidad de polisiloxanos; dado que su formulación puede variar a su vez debido a la adición de una diversidad de monómeros, los ejemplos siguientes se limitan a solo algunos materiales de partida seleccionados; debería ser evidente para los expertos que en lugar de estos, puede usarse cualquiera de los materiales cuya fabricación se describa, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente, y estos pueden variar de una forma análoga.

Ejemplos de materiales

Indicaciones generales para la medición de datos mecánicos

La resina respectiva se lleva con Lucirin TPO a una forma de varilla (2 x 2 x 25 mm³). Después del endurecimiento de la varilla en las respectivas condiciones de reticulación indicadas, el módulo E de flexión y la deformación se determinan hasta la rotura de las varillas resultantes mediante un ensayo de flexión de 3 puntos. El módulo E de tracción y el alargamiento máximo de las muestras de tracción resultantes (en una varilla con forma de hueso, longitud de medición sin secciones de hueso: 21 mm) se determinan mediante un ensayo de tracción.

Ejemplo 1

10 **Síntesis de la resina base I (resina con restos unidos a C-Si idénticos con un grupo metacrilato y un grupo hidroxilo, véase el documento DE 4416857)**

15 Para preparar 125,0 g (0,503 mol) de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano en atmósfera desecada, se añaden 1,31 g (0,005 mol) de trifenilfosfina como catalizador, el 0,2% en peso de BHT como estabilizante y a continuación 47,35 g (0,550 mol) de ácido metacrílico gota a gota y se agita a 80 °C (aproximadamente 24 h). Puede realizarse un seguimiento de la reacción mediante la disminución de la concentración de ácido carboxílico por medio de titulación de ácidos y la reacción de epóxidos mediante espectroscopia Raman/titulación de epóxidos. Después de la adición de acetato de etilo (1000 ml/mol de silano) y H₂O para la hidrólisis con HCl como catalizador, se agita a 30 °C. El seguimiento del transcurso de la hidrólisis se realiza en cada caso mediante titulación del agua. El procesamiento se lleva a cabo después de aproximadamente varios días de agitación mediante múltiples extracciones con NaOH acuoso y con agua y filtración a través de un filtro hidrófobo. Se somete a evaporación por rotación y a continuación se retira con un vacío de bomba de aceite. El resultado es una resina líquida sin el uso de diluyentes reactivos (monómeros) con una viscosidad muy baja de aproximadamente 3-6 Pa·s a 25 °C (muy dependiente de las condiciones precisas de hidrólisis y procesamiento) y 0,00 mmol de CO₂H/g (sin grupos carboxilo libres).

30 A la resina se añade Lucirin TPO al 1% y se lleva a una forma de varilla (2 x 2 x 25 mm³). Los grupos (met)acrilato reaccionan en el marco de una polimerización por vía radicalaria fotoinducida, endureciéndose la resina. Mediante un ensayo de flexión de 3 puntos, el módulo E de la varilla resultante se determina después de 1,5 días de almacenamiento a 40 °C (variante de endurecimiento A). El resultado se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 2

35 **Síntesis de un sistema de resina base a partir de la resina base I (véase el documento DE 10201105440 A1, reacción con una cantidad de ciclopentadieno (CP) que es suficiente para la conversión completa de los dobles enlaces)**

40 1^{er} Enfoque: Para preparar 132,2 g (0,50 mol) de resina base I, se destilan con agitación aproximadamente 72,1 g (1,1 mol) de ciclopentadieno (CP) (mediante la disociación de dicitlopentadieno recién producido, que también es el caso de los ejemplo siguientes) a aproximadamente 90 °C, y después se agita durante aproximadamente 1-2 horas adicionales a 90 °C. Puede realizarse un seguimiento de la reacción por RMN y mediante la disminución de la banda $\nu(\text{C}=\text{C}$, metacrilo) (1639 cm⁻¹), así como la formación y el aumento de la banda $\nu(\text{C}=\text{C}$, de norbornenilo) (1574 cm⁻¹) por espectroscopia Raman. Los componentes volátiles, tales como, por ejemplo, el ciclopentadieno sin reaccionar, se extraen en un vacío de bomba de aceite a temperaturas de hasta 90 °C. El resultado es una resina líquida que tiene una viscosidad de aproximadamente 74-86 Pa·s a 25 °C. Por lo general, no es necesario un procesamiento adicional.

50 2^o Enfoque: para preparar 80,0 g (0,30 mol) de resina base I, se destilan aproximadamente 45,5 g (0,69 mol) de ciclopentadieno (CP) en las mismas condiciones que en la primera preparación y después se agita aproximadamente 1-2 h adicionales a 90 °C. Se puede realizar un seguimiento de la reacción espectroscópicamente tal como se ha indicado anteriormente. Los componentes volátiles, tales como, por ejemplo, el ciclopentadieno sin reaccionar, se retiran en un vacío de bomba de aceite a temperaturas de hasta 90 °C. El resultado es una resina líquida con una viscosidad de aproximadamente 53 a 110 Pa·s a 25 °C (muy dependiente de las condiciones precisas de hidrólisis y procesamiento). Por lo general, no es necesario un procesamiento adicional.

60 La resina de la segunda preparación se lleva después de la adición del tritio TMPMP ((3-mercapto-propionato) de trimetilolpropano) (relación molar SH:C=C = 1:1) y Lucirin TPO al 0,5% (fotoendurecimiento + 1,5 días 40 °C = endurecimiento A o fotoendurecimiento + 1,5 días 80 °C = endurecimiento B) o con 1,5 mmol de DBPO/100 g de resina y 2,4 mmol de N,N-bis-2-hidroxiethyl-p-toluidina/100 g de resina (endurecimiento 2K a 40 °C = endurecimiento C u 80 °C = endurecimiento D en cada caso hasta que los datos mecánicos sean constantes) a una forma de varilla (2 x 2 x 25 mm³ o a una forma de varilla con forma de hueso con una sección de longitud de medición de 21 mm sin los extremos con forma de hueso) para el endurecimiento. A este respecto, los dobles enlaces C=C de los grupos norborneno se hacen reaccionar en el marco de una poliadición tiol-eno por vía radicalaria fotoinducida o inducida por rédox.

Por medio de un ensayo de flexión de 3 puntos, se determina el módulo E de las varillas resultantes, las muestras de ensayo no se rompen debido a la alta elasticidad incluso en caso de un módulo E elevado. El módulo E de tracción y el alargamiento máximo de las muestras de tracción resultantes (longitud de medición 21 mm) se determina por medio de un ensayo de tracción. Los resultados se representan en la tabla 1.

Ejemplo 3

(Reacción de la resina base I con una cantidad de CP que es insuficiente para la conversión completa de los dobles enlaces; producción de un sistema mixto norborneno-metacrilato)

Para la preparación de 26,6 g (0,10 mol) de resina base I, se destilan aproximadamente 9,94 g (0,15 mol) de ciclopentadieno (CP) con agitación a aproximadamente 90 °C y después se agitan aproximadamente 1,25 h adicionales a 90 °C. Los componentes volátiles se eliminan al vacío de bomba de aceite a temperaturas de hasta 90 °C. El resultado es una resina líquida (aproximadamente 33% en moles de grupos metacrilato sin reaccionar) con una viscosidad de aproximadamente 29 Pa·s a 25 °C (muy dependiente de las condiciones precisas de hidrólisis y procesamiento también de los precursores). Por lo general, no es necesario un procesamiento adicional.

La resina se lleva para el endurecimiento después de la adición de tritioil TMPMP (relación molar SH:C=C = 1:1) y Lucirin TPO al 0,5% (fotoendurecimiento + 1,5 días 40 °C = endurecimiento A) a una forma de varilla tal como se describe para el ejemplo 2. Los dobles enlaces C=C de los grupos norborneno, posiblemente también los de los grupos metacrílicos, se hacen reaccionar en el marco de una poliadición/polimerización por vía radicalaria fotoinducida.

El módulo E, el módulo de tracción y el alargamiento máximo se determinan tal como se indica en el ejemplo 2. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplos 4a-4c

(Síntesis de la resina base II utilizando una cantidad en defecto en cada caso diferente de cloruro de ácido acrílico, véase el documento DE 10 2011 054 440 A1)

Ejemplo 4a - Resina base IIa - proporción molar de cloruro de ácido acrílico = 62%, basada en la proporción molar de los grupos hidroxilo

Para la preparación de 120,1 g (0,45 mol) de resina base I y 35,1 g de trietilamina (0,347 mol) en 450 ml de THF como disolvente en atmósfera desecada y enfriamiento por medio de un baño de hielo con agitación se añaden gota a gota 28,51 g (0,315 mol) de cloruro de ácido acrílico y se agita a TA. Se puede realizar un seguimiento de la reacción por RMN y por la disminución de la banda de cloruro de ácido por medio del espectro IR. Después del procesamiento habitual para separar el clorhidrato de amina producido mediante la adición y subproductos que contienen ácido, así como la eliminación de los componentes volátiles con un vacío de bomba de aceite, se obtiene una resina líquida con una viscosidad de aproximadamente 1,5 Pa·s a 25 °C (muy dependiente de las condiciones precisas de hidrólisis y procesamiento, especialmente también de los precursores).

A la resina se añade Lucirin TPO al 1% y se lleva a una forma de varilla tal como se indica para el ejemplo 1. Los grupos (met)acrilato se hacen reaccionar en el marco de una polimerización por vía radicalaria fotoinducida, endureciéndose la resina. Mediante un ensayo de flexión de 3 puntos se determina el módulo E de la varilla resultante después de 1,5 días de almacenamiento a 40 °C (variante de endurecimiento A). El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo 4b - Resina base IIb - proporción molar de cloruro de ácido acrílico = 74%, basada en la proporción molar de los grupos hidroxilo

El ejemplo 4a se repitió con una cantidad correspondientemente más elevada de cloruro de ácido acrílico.

Ejemplo 4c - Base de resina IIc - proporción molar de cloruro de ácido acrílico = 96%, basada en la proporción molar de los grupos hidroxilo

El ejemplo 4a se repitió con una cantidad correspondientemente más elevada de cloruro de ácido acrílico.

Ejemplo 5

(Reacción de la resina base IIa según el ejemplo 4 con ciclopentadieno produciéndose un siloxano con restos unidos al silicio a través del carbono, que parcialmente presentan uno y parcialmente dos grupos norbornenilo)

Para la preparación de 99,8 g (0,33 mol) de resina base IIa según el ejemplo 4, se añaden gota a gota aproximadamente 20,3 g (0,31 mol) de ciclopentadieno (CP) con agitación a aproximadamente 50 °C. Después de calentar la mezcla de reacción a aproximadamente 90 °C, se destilan 43,0 g (0,65 mol) de CP con agitación y después se agita a 90 °C durante 1,5 h adicionales. Puede realizarse un seguimiento de la reacción tal como se ha descrito anteriormente. Los componentes volátiles se eliminan al vacío de bomba de aceite a temperaturas de hasta 90 °C. El resultado es una resina líquida con una viscosidad de aproximadamente 185 Pa·s a 25 °C. Por lo general, no es necesario un procesamiento adicional.

Endurecimiento (I)

La resina se lleva después de la adición de Tritiol TMPMP (relación molar SH:C=C = 1:1) y Lucirin TPO al 0.5% (fotoendurecimiento + 1,5 días 40 °C = endurecimiento A o fotoendurecimiento + 1,5 días 80 °C = endurecimiento B) o con 1,5 mmol de DBPO/100 g de resina y 2,4 mmol de N,N-bis-2-hidroxietil-p-toluidina/100 g de resina (endurecimiento 2K a 80 °C = endurecimiento C en cada caso hasta que los datos mecánicos sean constantes) a una forma de varilla (2 x 2 x 25 mm³ o a una forma de varilla con forma de hueso con una sección de longitud de medición de 21 mm sin los extremos con forma de hueso) para el endurecimiento. A este respecto, los dobles enlaces C=C de los grupos norborneno reaccionan en el marco de una poliadición por vía radicalaria fotoinducida o inducida por rédox.

El módulo E, el módulo E de tracción y el alargamiento máximo se determinan tal como se indica en el ejemplo 2. Los resultados se representan en la tabla 2.

Endurecimiento (II)

Se repite el endurecimiento según (I), con la modificación de que la relación molar de SH:C=C se ajusta a 0,9:1. El módulo E, el módulo E de tracción y el alargamiento máximo se determinan tal como se indica en el ejemplo 2. Los resultados se representan en la tabla 2.

Ejemplo 6

Se repite el ejemplo 5 con la modificación de que para la preparación de 92,4 g (0,03 mol) de la resina base IIb con agitación a aproximadamente 50 °C se añaden gota a gota aproximadamente 22,0 g (0,33 mol) de CP. Después de calentar la mezcla de reacción a aproximadamente 90 °C, se destilan 39,2 g (0,59 moles) de CP con agitación y después se agita a 90 °C durante 1,5 h adicionales. Los componentes volátiles se eliminan al vacío de bomba de aceite a temperaturas de hasta 90 °C. El resultado es una resina líquida con una viscosidad de aproximadamente 380 Pa·s a 25 °C. Por lo general, no es necesario un procesamiento adicional.

La resina se lleva para el endurecimiento después de la adición de trititol TMPMP (relación molar SH:C=C = 1:1) y Lucirin TPO al 0,5% (fotoendurecimiento + 1,5 días 40 °C = endurecimiento A) a una forma de varilla tal como se describe en el ejemplo 3. En este caso, los dobles enlaces C=C de los grupos norborneno se hacen reaccionar en el marco de una poliadición por vía radicalaria fotoinducida.

El módulo E, el módulo E de tracción y el alargamiento máximo se determinan tal como se indica en el ejemplo 2. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 7

Se repite el ejemplo 5 con la modificación de que para la preparación de 111,5 g (0,35 mol) de resina base IIc con agitación a aproximadamente 50 °C se añaden gota a gota aproximadamente 33,3 g (0,50 mol) de CP. Después de calentar la mezcla de reacción a aproximadamente 90 °C, se destilan 50,5 g (0,77 moles) de CP con agitación y después se agita a 90 °C durante 1 h adicional. Los componentes volátiles se eliminan al vacío de bomba de aceite a temperaturas de hasta 90 °C. El resultado es una resina líquida con una viscosidad de aproximadamente 1030 Pa·s a 25 °C. Por lo general, no es necesario un procesamiento adicional.

La resina se lleva después de la adición de Tritiol TMPMP (relación molar SH:C=C = 1:1) y 0,5% de Lucirin TPO (fotoendurecimiento + 1,5 días 40 °C = endurecimiento A) a una forma de varilla tal como se describe para el ejemplo 3. Los dobles enlaces C=C de los grupos norborneno se hacen reaccionar en el marco de una poliadición por vía radicalaria fotoinducida.

El módulo E, el módulo E de tracción y el alargamiento máximo se determinan tal como se indica en el ejemplo 2. Los resultados se representan en la tabla 2.

Tabla 1

Sistema de resina (ejemplo)	SH: C=C	Variante de endurecimiento	Módulo E de flexión [MPa]	Módulo E de tracción [MPa]	Alargamiento de tracción [%]
-----------------------------	---------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------

1	-	A	1,50 GPa; las muestras se rompen durante el ensayo de flexión en una deformación de 2,9 mm, es decir, muestran el típico comportamiento de rotura frágil.		
2	1 : 1	A	9,2-9,4 (sin rotura)	3,8 - 3,9	68-81
2	1 : 1	C	5,3 (sin rotura)	1,9	46
2	1 : 1	D	10,3 (sin rotura)	2,9	111
3	1 : 1	A	14,4 (sin rotura)	sin determinar	sin determinar

Tabla 2

Sistema de resina (ejemplo)	SH: C=C	Variante de endurecimiento	Temp. de polimerización [° C]	Módulo E de flexión [MPa]	Módulo E de tracción [MPa]	Alargamiento de tracción [%]
4a	-	A	sin determinar	1,74 GPa; las muestras se rompen durante el ensayo de flexión en una deformación de 2,9 mm, es decir, muestran el típico comportamiento de rotura frágil.		
5(I)	1 : 1	A		1,32 GPa (sin rotura)	390	28
5(I)	1 : 1	B		1,57 GPa (sin rotura)	480	27
5(I)	1 : 1	C		1,44 GPa (sin rotura)	380	10
5(II)	0,9 : 1	A		1,65 GPa (sin rotura)	460	19
5(II)	0,9 : 1	B		1,75 GPa (sin rotura)	520	30
5(II)	0,9 : 1	C		1,37 GPa (sin rotura)	250	21
6	1 : 1	A		1,76 GPa (sin rotura)	520	18
7	1 : 1	A		1,93 GPa (sin rotura)	510	19
7	1 : 1	B		2,10 GPa (sin rotura)	550	17

5 Ejemplos para explicar la invención**Ejemplo 8**10 **Reacción del sistema de resina según el ejemplo 2 con tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano (TMPMP) y "escritura láser" en la resina obtenida a este respecto**Variante 1 (con fotoiniciador)

15 Después de la adición del Tritel TMPMP (relación molar SH:C=C = 1:1), al sistema de resina base funcionalizada con norbornenilo se añade Lucirin TPO disuelto (0,5% en peso) y después se aplica sobre cualquier sustrato (en este caso: sustrato de vidrio) para el procesamiento adicional por absorción de dos o más fotones. La reticulación orgánica se desencadena mediante el láser de femtosegundo, que inicia un proceso de polimerización de dos o más fotones. En el ejemplo, se desencadenó un proceso de polimerización de dos fotones de la resina mediante luz láser de una longitud de onda de 515 nm a una tasa de repetición de 10 MHz. No obstante, también son posibles otras longitudes de onda para la exposición a la luz y otras tasas de repetición en cualquier combinación. Mediante el procedimiento del láser en el volumen o en la superficie de la resina se podrían producir estructuras. La estructuración se varió a distintas potencias de láser promedio, comenzando a aproximadamente 4 mW y aumentando gradualmente en etapas de 0,25 mW hasta una potencia de láser media de 0,25 mW. Se escribieron 17 estructuras de un tamaño de 25 µm de longitud de borde con 20 capas, lo que corresponde a los intervalos de corte elegidos a una altura de la estructura de aproximadamente 10 µm, mediante el proceso de dos fotones. La velocidad de escritura fue de 100 µm/s.

30 La estructuración se realizó en una construcción tipo sándwich (cubreobjetos arriba y abajo, separados por un espaciador y una gota de la resina formulada con iniciador entre los mismos) utilizando TPA (2PP) con un objetivo de inmersión de apertura numérica de N.A. = 1,4.

Después de la estructuración con láser, se desarrollaron las estructuras en un baño de revelado, constituido por una mezcla de isopropanol y metil-isobutilcetona en una proporción de mezcla de 1:1 durante aproximadamente

3 min y después se secaron al aire y se almacenaron. La figura 1 muestra los registros del microscopio electrónico de barrido de las estructuras obtenidas. Este ejemplo muestra que el material según la invención se puede polimerizar en las condiciones de TPA, pudiendo obtenerse estructuras solidificadas con dimensiones dado el caso extremadamente reducidas en dos de las tres direcciones espaciales, que pueden utilizarse, por ejemplo, como estructura fotónica o también como estructura de soporte (andamiaje) con una porosidad producible.

Variante 1a (con fotoiniciador)

Como la variante 1. Las estructuras se escriben con TPA en resina líquida, no obstante solo se añade el 0,3% en peso de Lucirin. La luz del láser (longitud de onda 515 nm) induce, a este respecto, una polimerización de dos fotones (2PP). También se pueden llevar a cabo procesos de reticulación (en otras longitudes de onda, es decir, procesos de orden superior) activados mediante absorción de dos o más fotones (TPA/MPA). La estructuración se realiza en una construcción tipo sándwich (cubreobjetos arriba y abajo, separados por un espaciador y una gota de resina formulada con iniciador entre los mismos) mediante TPA (2PP) con un objetivo de inmersión de apertura numérica de N.A. = 1,4. El desarrollo de las estructuras se realiza en MIBK. La velocidad de escritura fue de 100 $\mu\text{m/s}$; la energía del láser fue parcialmente de 2,0 mW y se redujo en etapas de 0,25 mW por estructura hasta 1 mW. El tamaño de una estructura registrada mediante microscopía óptica en la figura 2 es de 10 μm x 10 μm x 7,5 μm .

Variante 2 (sin fotoiniciador)

El sistema de resina base funcionalizada con norbornenilo, después de la adición del tritio TMPMP (relación molar SH:C=C = 0,9:1) sin la adición adicional de un iniciador se aplica sobre cualquier sustrato (en este caso: sustrato de vidrio) para su posterior procesamiento por medio de absorción multifotónica. La reticulación orgánica se desencadena mediante el láser de femtosegundo, que inicia un proceso de polimerización multifotónica. En el ejemplo, un proceso de polimerización de dos fotones de la resina se desencadenó mediante luz láser de una longitud de onda de 515 nm a una tasa de repetición de 10 MHz. No obstante, otras longitudes de onda para la exposición a la luz y otras tasas de repetición también son posibles en cualquier combinación. Mediante el procedimiento del láser en el volumen o en la superficie de las estructuras de resina se podrían producir estructuras. La estructuración se varió a distintas potencias de láser promedio, comenzando a aproximadamente 4 mW y aumentando gradualmente en etapas de 0,25 mW hasta una potencia de láser media de 0,25 mW. Se escribieron 17 estructuras de un tamaño de 25 μm de longitud de borde con 20 capas, lo que corresponde a los intervalos de corte elegidos a una altura de la estructura de aproximadamente 10 μm , mediante el proceso de dos fotones. La velocidad de escritura fue de 100 $\mu\text{m/s}$. Después de la estructuración con láser, se desarrollaron las estructuras en un baño de revelado, constituido por una mezcla de isopropanol y metil-isobutilcetona en una proporción de mezcla de 1:1 durante aproximadamente 3 min y después se secaron al aire y se almacenaron. La figura 3 muestra los registros del microscopio de barrido de las estructuras obtenidas, que pueden utilizarse, por ejemplo, como estructura de soporte (andamiaje) con una porosidad producible.

Ejemplo 9 (con fotoiniciador, material presolidificado)

El sistema de resina base funcionalizada con norbornenilo según el ejemplo 2 (variante 1) se aplicó después de la adición del tritio TMPMP (relación molar SH:C=C = C: 0,5:1) con Lucirin al 0,3% en peso a cualquier sustrato (en este caso: sustrato de vidrio). La resina se expone previamente a la luz antes de la TPA o la MPA por medio de una luz de longitud de onda de 200 a 500 nm, pudiendo durar esta exposición previa a la luz entre 1 y 3600 s. En el ejemplo elegido, el tiempo de exposición previa a la luz fue de 360 s, por lo que el material está completamente solidificado. A continuación, el láser se enfocó en el material solidificado por medio de un objetivo de apertura numérica de 1,4, produciéndose así estructuras por medio de TPA utilizando una longitud de onda de 515 nm en el material. La luz láser induce, a este respecto, una mayor reticulación/compactación del material prerreticulado mediante polimerización de dos fotones (2PP). También se pueden llevar a cabo procesos de reticulación activados por absorción de más fotones (MPA) (en otras longitudes de onda, es decir, procesos de orden superior).

Las estructuras están presentes como estructuras de volumen en el cuerpo moldeado o la capa y no están desarrolladas (proceso exento de disolventes).

Mediante la estructuración se produce un incremento del índice de refracción. Esto se puede demostrar indirectamente por medio de imágenes con el microscopio de luz incidente, que se adjuntan como las figuras 4 (a) y (b) y la conducción de la luz puede reconocerse dentro de las estructuras "escritas": solo si existe una diferencia en el índice de refracción entre la estructura "escrita" y su entorno, se produce en el límite de la estructura una reflexión total con respecto a su entorno, de forma que la estructura pueda actuar como una guía de ondas.

REIVINDICACIONES

1. Capa o cuerpo moldeado tridimensional con, o constituido por, un polisiloxano modificado orgánicamente o un derivado del mismo, cuyos átomos de silicio están parcialmente reemplazados por otros átomos metálicos, en el que la porción orgánica del polisiloxano o derivado del mismo presenta una red orgánica con productos de adición tiol-eno unidos al silicio y opcionalmente otros átomos metálicos a través de carbono, que pueden obtenerse mediante una reacción de polimerización de 2 o más fotones, presentando el cuerpo dos regiones con diferentes estructuras primarias y/o secundarias, que pueden obtenerse mediante el procedimiento siguiente:

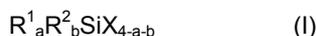
- a) proporcionar un sustrato o un molde,
- b) proporcionar un material seleccionado de entre unos materiales modificados orgánicamente que contienen polisiloxano, presentando el material proporcionado unos grupos SH libres y dobles enlaces C=C aislados,
- c) aplicar el material proporcionado al sustrato o disponerlo sobre el mismo o introducirlo en el molde,
- d) exponer selectivamente a la luz una región seleccionada de entre el material situado en el sustrato o en el molde utilizando polimerización de dos o más fotones,
- e) tratar térmica y/o fotoquímicamente todo el material situado en el sustrato o en el molde,

con la condición de que las etapas d) y e) puedan llevarse a cabo en cualquier secuencia.

2. Capa o cuerpo moldeado tridimensional según la reivindicación 1, en el que el material proporcionado según la etapa (b) se selecciona de entre:

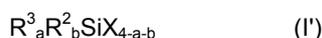
1. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un compuesto puramente orgánico que presenta dos o más enlaces C=C aislados,
2. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano y que unos presenta grupos orgánicos, que poseen uno o más dobles enlaces C=C aislados, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un compuesto puramente orgánico, que está sustituido con dos o más grupos SH, y
3. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que poseen uno o más enlaces C=C aislados, unidos al metal/semimetal a través de un átomo de carbono.

3. Capa o cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el material proporcionado según la etapa (b) comprende un material orgánicamente modificado que contiene polisiloxano, que puede obtenerse mediante hidrólisis y condensación por lo menos parcial de un material de partida, que comprende por lo menos un silano de fórmula (I),



en la que R^1 es igual o diferente y representa un resto polimerizable mediante polimerización de dos o más fotones, que porta por lo menos un doble enlace C=C aislado, R^2 es igual o diferente y significa un resto orgánico que no se puede polimerizar de esta forma, y X es un resto que puede hidrolizarse a partir de silicio en condiciones de hidrólisis, el índice a significa 1, 2 o 3, el índice b significa 0, 1 o 2, y a+b juntos son 1, 2 o 3, así como un tiosilano o un tiol orgánico con por lo menos dos grupos SH, o que está constituido por los mismos.

4. Capa o cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el material proporcionado según la etapa (b) comprende un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que puede obtenerse mediante hidrólisis y condensación por lo menos parcial de un material de partida, que comprende por lo menos un silano de fórmula (I'),



en la que R^3 es igual o diferente y representa un resto orgánico que puede someterse a poliadición mediante polimerización de dos o más fotones, que porta por lo menos un grupo SH, R^2 es igual o diferente y significa un resto orgánico que no se puede polimerizar de esta forma, y X es un resto que puede hidrolizarse a partir de

silicio en condiciones de hidrólisis, el índice a significa 1, 2 o 3, el índice b significa 0, 1 o 2, y a+b juntos son 1, 2 o 3, así como un silano de fórmula (I) tal como se indica en la reivindicación 3 o un compuesto orgánico que contiene por lo menos un doble enlace C=C aislado, o que está constituido por los mismos.

5 5. Capa o cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las regiones con diferentes estructuras primarias y/o secundarias poseen diferentes índices de refracción y/o diferentes estructuras de reticulación.

10 6. Procedimiento para producir una capa tridimensional o un cuerpo moldeado tridimensional que presenta dos regiones con diferentes estructuras primarias y/o secundarias, que comprende las etapas siguientes:

a) proporcionar un sustrato o un molde,

15 b) proporcionar un material seleccionado de entre unos materiales modificados orgánicamente que contienen polisiloxano y unos grupos SH libres y dobles enlaces C=C aislados,

c) aplicar el material proporcionado al sustrato o disponerlo sobre el mismo o introducirlo en el molde,

20 d) exponer selectivamente a la luz una región seleccionada de entre el material situado en el sustrato o en el molde utilizando polimerización de dos o más fotones,

e) tratar térmica y/o fotoquímicamente todo el material situado en el sustrato o en el molde,

con la condición de que las etapas d) y e) puedan llevarse a cabo en cualquier secuencia.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el material proporcionado según la etapa (b) se selecciona de entre:

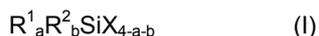
30 1. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un compuesto puramente orgánico, que presenta dos o más enlaces C=C aislados,

35 2. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que poseen uno o más dobles enlaces C=C aislados, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un compuesto puramente orgánico, que está sustituido con dos o más grupos SH, y

40 3. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano y que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que poseen uno o más enlaces C=C aislados, unidos al silicio a través de un átomo de carbono.

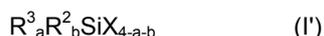
45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 y 7, en el que el material proporcionado según la etapa (b) es un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, seleccionado de entre:

50 un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que puede obtenerse mediante hidrólisis y condensación por lo menos parcial de un material de partida, que comprende por lo menos un silano de fórmula (I)



55 en la que R¹ es igual o diferente y representa un resto polimerizable mediante polimerización de dos o más fotones, que porta por lo menos un doble enlace C=C aislado, R² es igual o diferente y significa un resto orgánico que no se puede polimerizar de esta forma, y X es un resto que puede hidrolizarse a partir de silicio en condiciones de hidrólisis, el índice a significa 1, 2 o 3, el índice b significa 0, 1 o 2, y a+b juntos son 1, 2 o 3, así como un tiosilano o un tiol orgánico con por lo menos dos grupos SH, o que está constituido por los mismos, y/o

60 un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que se puede obtener mediante hidrólisis y condensación por lo menos parcial de un material de partida, que comprende por lo menos un silano de fórmula (I')



65 en la que R³ es igual o diferente y representa un resto orgánico que puede someterse a poliadición mediante

polimerización de dos o más fotones, que porta por lo menos un grupo SH, R^2 es igual o diferente y significa un resto orgánico que no se puede polimerizar de esta forma, y X es un resto que puede hidrolizarse a partir de silicio en condiciones de hidrólisis, el índice a significa 1, 2 o 3, el índice b significa 0, 1 o 2, y a+b juntos son 1, 2 o 3, así como un silano de fórmula (I) tal como se indica anteriormente o un compuesto orgánico que contiene por lo menos un doble enlace C=C aislado, o que está constituido por los mismos.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que el material de partida contiene asimismo:

por lo menos un silano adicional de fórmula (II),



en la que X es igual o diferente y presenta el mismo significado que en la fórmula (I), y/o

por lo menos un silano adicional de fórmula (III),



en la que R^4 puede ser igual o diferente y tiene el significado de R^1 tal como se define en la fórmula (I) o de R^2 tal como se define en la fórmula (I), y en la que el índice a representa 1, 2 o 3.

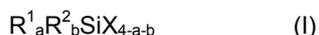
10. Procedimiento para producir una capa tridimensional o un cuerpo moldeado tridimensional, que comprende las etapas siguientes:

- a) proporcionar un sustrato o un molde,
- b) proporcionar un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos SH libres y dobles enlaces C=C aislados,
- c) aplicar el material proporcionado al sustrato o disponerlo sobre el mismo o introducirlo en el molde,
- d) exponer selectivamente a la luz una región seleccionada de entre el material situado en el sustrato o en el molde utilizando polimerización de dos o más fotones,
- e) separar el cuerpo moldeado del material no expuesto a la luz mediante lavado del cuerpo en un disolvente, en el que se disuelve el material proporcionado según la etapa (b).

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el material proporcionado según la etapa (b) se selecciona de entre:

1. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un compuesto puramente orgánico que presenta dos o más enlaces C=C aislados,
2. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que poseen uno o más dobles enlaces C=C aislados, unidos al silicio a través de un átomo de carbono, y (b) un compuesto puramente orgánico, que está sustituido con dos o más grupos SH, y
3. una mezcla constituida por, o que contiene, (a) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que están sustituidos con uno o más grupos SH, unidos al silicio a través de un átomo de carbono y (b) un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que presenta unos grupos orgánicos, que poseen uno o más enlaces C=C aislados, unidos al silicio a través de un átomo de carbono.

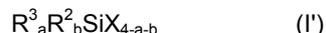
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el material proporcionado según la etapa (b) comprende un material modificado orgánicamente que contiene polisiloxano, que se puede obtener mediante hidrólisis y condensación por lo menos parcial de un material de partida, que o bien comprende por lo menos un silano de fórmula (I),



en la que R^1 es igual o diferente y representa un resto polimerizable mediante polimerización de dos o más fotones, que porta por lo menos un doble enlace C=C aislado, R^2 es igual o diferente y significa un resto orgánico

que no se puede polimerizar de esta forma, y X es un resto que puede hidrolizarse a partir de silicio en condiciones de hidrólisis, el índice a significa 1, 2 o 3, el índice b significa 0, 1 o 2, y a+b juntos son 1, 2 o 3, así como un tiosilano o un tiol orgánico con por lo menos dos grupos SH, o está constituido por los mismos, y/o bien comprende por lo menos un silano de fórmula (I'),

5



10

en la que R^3 es igual o diferente y representa un resto orgánico que puede someterse a poliadición mediante polimerización de dos o más fotones, que porta por lo menos un grupo SH, R^2 es igual o diferente y significa un resto orgánico que no se puede polimerizar de esta forma, y X es un resto que puede hidrolizarse a partir de silicio en condiciones de hidrólisis, el índice a significa 1, 2 o 3, el índice b significa 0, 1 o 2, y a+b juntos son 1, 2 o 3, así como un silano de fórmula (I) tal como se indica anteriormente o un compuesto orgánico que contiene por lo menos un doble enlace C=C aislado, o está constituido por los mismos.

15

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el material de partida contiene asimismo por lo menos un silano adicional de fórmula (II),



20

en la que X es igual o diferente y tiene el mismo significado que en la fórmula (I), y/o por que el material de partida contiene por lo menos un silano adicional de fórmula (III),

25



en la que R^4 puede ser igual o diferente y tiene el significado de R^1 tal como se define en la fórmula (I) o de R^2 tal como se define en la fórmula (I), y en la que el índice a representa 1, 2 o 3.

30

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13 para producir un cuerpo moldeado poroso, particularmente un cuerpo moldeado con poros en el intervalo de μm o nm y/o un cuerpo moldeado adecuado como andamiaje.

15. Uso de un cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 5 como guía de ondas.

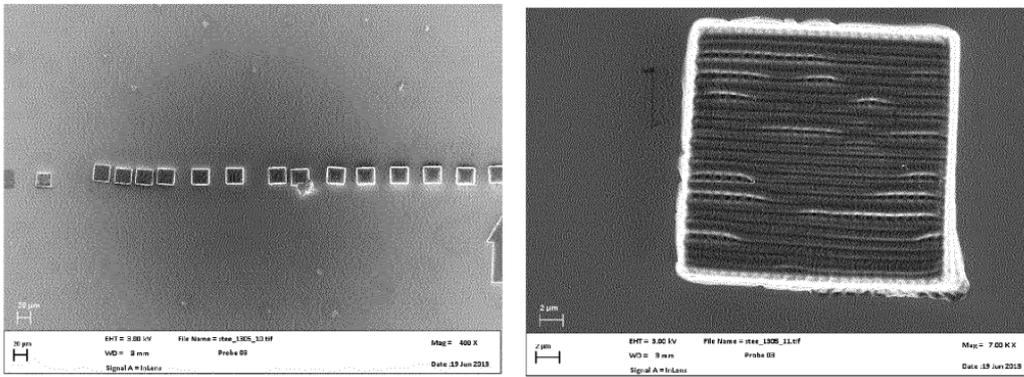


Fig. 1

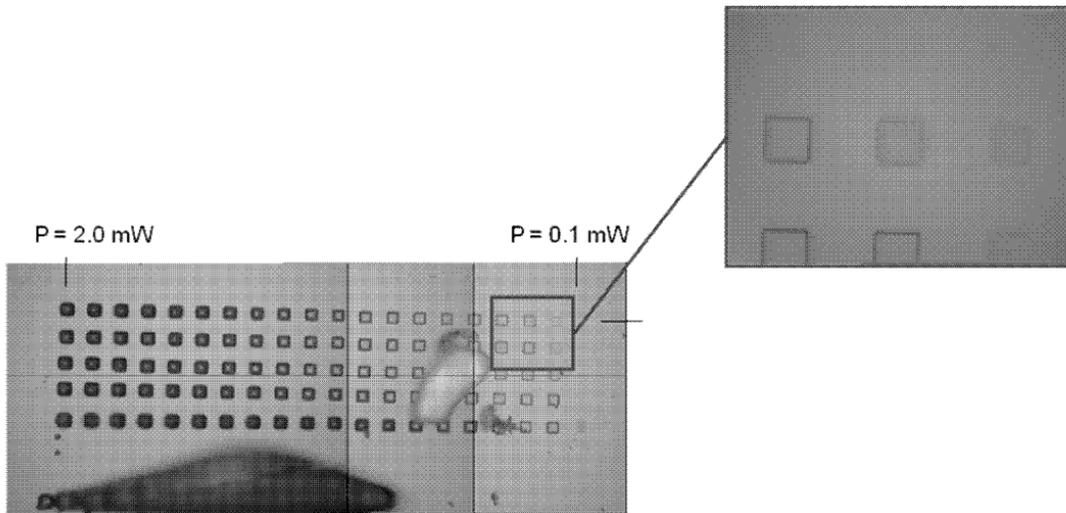


Fig. 2

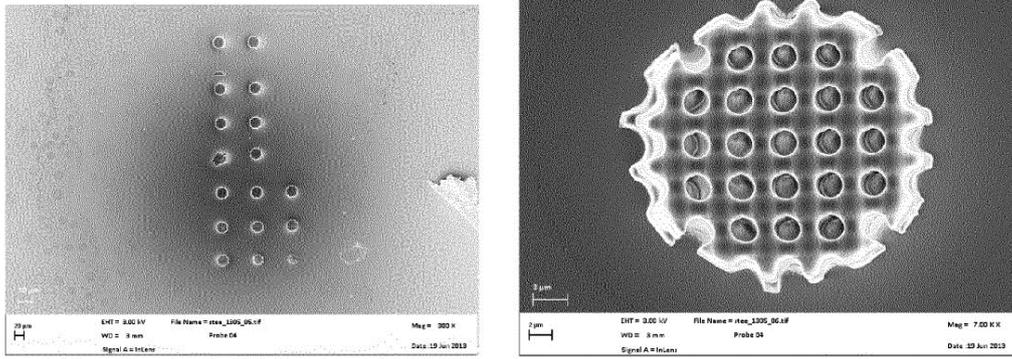


Fig. 3

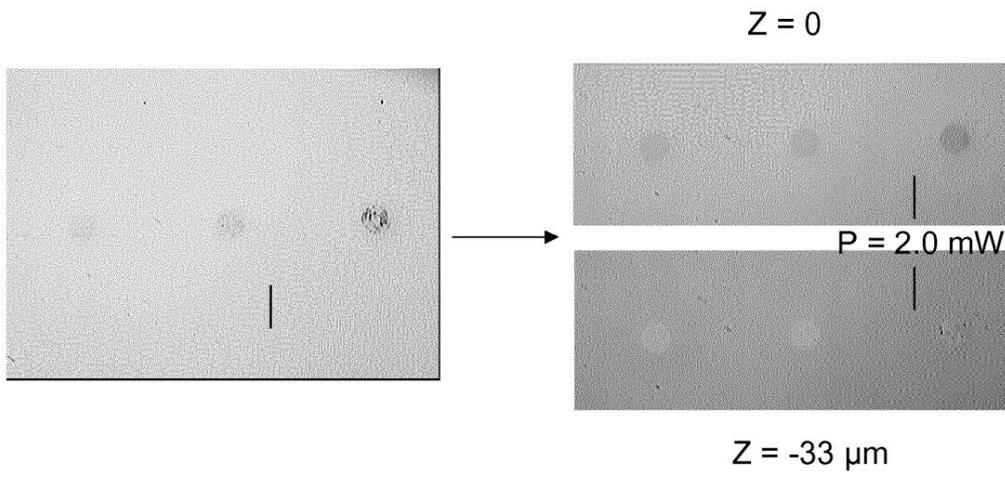
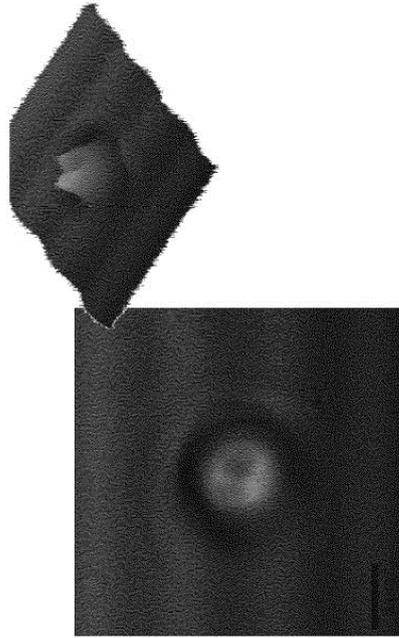


Figura 4a

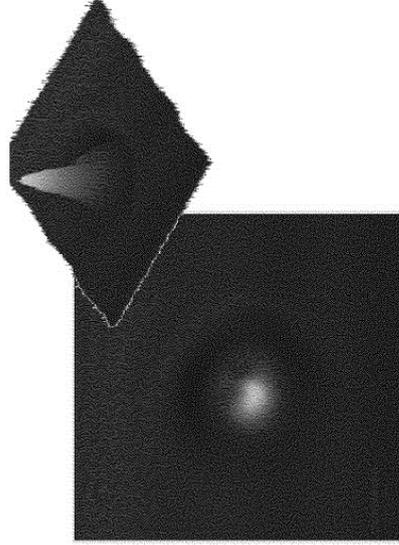
Conducción de la luz

Para comenzar la medición se ajustan ambos objetivos sin muestra, de forma que el inferior capture la señal máxima desde el superior y en cada caso se ponga a cero.
Después, en la primera medición, el inferior se enfoca sobre la "faceta" de la guía de ondas y se mueve con el objetivo superior hasta que la señal sea máxima -> MicZ: 21.47; InvZ: -29.4 μm .

Medición 1; Z = -29.4 μm



Medición 2; Z = -39.5 μm



Medición 3; Z = -49.4 μm

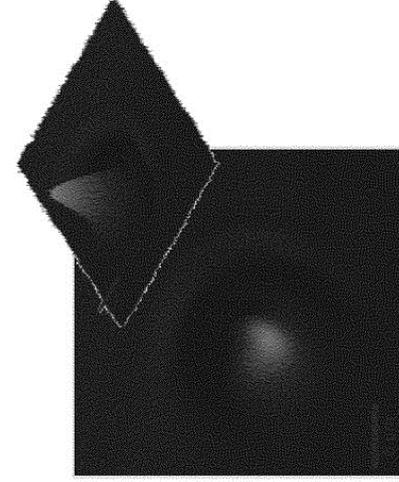


Figura 4b
