

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 708**

51 Int. Cl.:

B05D 7/24 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C09D 133/12 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2012** **PCT/FR2012/050819**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012** **WO12140383**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012** **E 12724664 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 2696993**

54 Título: **Procedimiento de preparación de superficies**

30 Prioridad:

15.04.2011 FR 1153302

22.04.2011 US 201161478116 P

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

12.11.2019

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (33.3%)

420, rue d'Estienne d'Orves

92700 Colombes, FR;

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET

AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%) y

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX

(33.3%)

72 Inventor/es:

NAVARRO, CHRISTOPHE;

MAGNET, STÉPHANIE;

CHEVALIER, XAVIER y

TIRON, RALUCA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 730 708 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de superficies

La invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de superficies que utiliza polímeros que comprenden al menos un enlace carbono-oxígeno como el que se encuentra en las alcoxiaminas generadoras de radicales libres cuando la molécula se activa por vía térmica, óxido-reducción orgánica o inorgánica, fotoquímica, plasma, cizallamiento o incluso bajo la Influencia de las radiaciones ionizantes.

La invención también se refiere a la utilización de este nuevo método de preparación, en particular en aplicaciones para controlar la energía superficial de un soporte. Por ejemplo, esto puede permitir estructurar un copolímero de bloques depositado posteriormente, pero la invención también permite tratar superficies para mejorar la capacidad de impresión de tintas o pinturas, la humectabilidad, resistencia a la intemperie o al envejecimiento, la adherencia, la biocompatibilidad, la prevención de la migración de las tintas, la prevención de depósitos de proteínas, ensuciamiento o el enmohecimiento.

Debido a su capacidad para nanoestructurarse, la utilización de copolímeros de bloques en los campos de la electrónica o la optoelectrónica ahora es bien conocida.

En particular, es posible estructurar la disposición de los bloques que constituyen los copolímeros a escalas inferiores a 50 nm.

Sin embargo, la estructuración deseada (por ejemplo, la generación de dominios perpendiculares a la superficie) requiere la preparación del soporte sobre el que se deposita el copolímero de bloques para controlar la energía de la superficie. Entre las posibilidades conocidas, se deposita sobre el soporte un copolímero aleatorio cuyos monómeros pueden ser idénticos en su totalidad o en parte a los utilizados en el copolímero de bloque que se va a depositar.

Además, si se desea evitar, por ejemplo, la difusión del copolímero aleatorio, es preferible injertar y/o reticular el copolímero en la superficie, para la utilización de una funcionalidad adecuada. Por injerto se entiende la formación de un enlace, por ejemplo, un enlace covalente entre el soporte y el copolímero. Por reticulación se entiende la presencia de varios enlaces entre las cadenas de copolímeros.

Técnica anterior

Entre las diversas posibilidades utilizadas para orientar la morfología de un copolímero de bloques sobre una superficie, se deposita previamente sobre la superficie una capa de un copolímero aleatorio de PMMA/PS.

Mansky *et al.* en *Science*, volumen 275 páginas 1458-1460 (7 de marzo de 1997) han demostrado que un copolímero aleatorio Poli (metacrilato de metilo coestireno) (PMMA/PS) con un grupo funcional hidroxilo al final de la cadena permite un buen injerto del copolímero en la superficie. Los autores atribuyen la facultad de injerto de estos copolímeros a la presencia del grupo terminal hidroxilo proveniente del cebador, lo que constituye un mecanismo de injerto por condensación poco eficiente debido a la temperatura y los tiempos requeridos, generalmente de 24 a 48 horas, 140°C en esta publicación.

En una determinada fracción molar de los monómeros metacrilato de metilo y estireno (MMA y STY), las energías de interfase de un copolímero aleatorio con PS y respectivamente PMMA son exactamente iguales (Mansky *et al.*, *Macromolecules* 1997, 30, 6810-6813). Esta situación se presenta en el caso de un soporte de silicona que tiene una capa fina de óxido en la superficie. En este caso, esto puede presentar un inconveniente porque la composición ideal del copolímero aleatorio debe presentar exactamente esta fracción para que las energías de las interfases con PS y con PMMA sean las mismas. Cuando la composición del copolímero aleatorio cambia, los autores han demostrado que un copolímero dibloque PS-PMMA depositado sobre el copolímero aleatorio puede presentar morfologías que dependen de la composición del copolímero aleatorio. Por lo tanto, es posible cambiar la morfología del copolímero dibloque en caso de deriva de la fracción MMA/STY del copolímero aleatorio.

Más recientemente, algunos autores (Han *et al.*, *Macromolecules*, 2008, 9090-9097, Ji *et al.*, *Macromolecules*, 2008, 9098-9103, Insik In *et al.*, *Langmuir* 2006, 22, 7855-7860) han demostrado que se puede mejorar convenientemente el injerto del copolímero aleatorio en la superficie introduciendo, nada más al final de la cadena, pero en el seno mismo del copolímero aleatorio varios grupos funcionales como hidroxilo o epoxi. En este caso, el copolímero se injerta con varias funciones en la superficie (en el caso del hidroxilo) y, además, se reticula en la superficie (en el caso del epoxi).

En la solicitud US 20090186234, se considera la reticulación del copolímero aleatorio. Este enfoque también se describe en numerosos artículos, entre los cuales los de Ryu *et al.*, *Macromolecules*, 2007, 40, 4296-4300; Bang J. *et al.*, *Adv. Mat.*, 2009, 21, 1-24 o también US 20090179001. Con la utilización de copolímeros aleatorios reticulables, tales los utilizados ampliamente en los enfoques más recientes, aparece una limitación cuando se desea neutralizar una superficie de topografía dada. La deposición del copolímero aleatorio seguida de su reticulación cubre completamente la superficie de topografía dada que ya no se puede usar como tal, impidiendo la reticulación cualquier eliminación de una parte de la superficie no deseada cubierta, haciendo que esta superficie no cumpla. Cuando se utilizan copolímeros no reticulados es posible eliminar el copolímero aleatorio distante de la superficie, ya que no está injertado, por ejemplo, por lavado la superficie con un disolvente adecuado. Así, después

de la eliminación de este exceso de copolímero, se encuentra la topografía de la superficie inicial, denominada en este caso compatible.

Si los enfoques descritos anteriormente en la bibliografía permiten algunos controles de la orientación de un copolímero de bloques en una superficie tratada con un copolímero aleatorio, aparece una limitación en toda la superficie considerada. Esto limita las aplicaciones industriales para obtener grandes superficies de copolímeros de bloques organizados que hacen posible, en particular, obtener materiales para la electrónica a costos competitivos.

Además, estos enfoques requieren tiempos o temperaturas necesarios para el injerto y/o la reticulación de copolímeros aleatorios a menudo prohibitivos a escala industrial.

Además, las superficies tratadas con los copolímeros aleatorios deben prepararse previamente en la técnica anterior según protocolos particulares lo que complica los procesos de aplicación.

El solicitante ha descubierto ahora que los polímeros con o sin grupos funcionales que llevan al menos un enlace carbono-oxígeno como el que se encuentra en las alcoxiaminas que pueden generar radicales libres pueden ser sustituidas convenientemente por los copolímeros utilizados en la técnica anterior, ya sean reticulables o no, presentando numerosas ventajas tales como tiempos de injerto o reticulación muy rápidos, una regularidad de dispersión en la superficie del soporte que permite la posterior deposición de copolímeros de bloques cuya morfología es controlada y regular en grandes superficies, y evita el tratamiento tedioso del soporte antes de ser depositados con un buen injerto en muchas superficies de diferentes orígenes químicos. El solicitante también ha observado un excelente control del tamaño de los dominios a escalas que pueden estar muy por debajo de 20 nm. Por último, los polímeros de la invención que llevan al menos un enlace carbono-oxígeno como el que se encuentra en las alcoxiaminas permiten una excelente preparación de las superficies que tienen una topografía que pueden depositar posteriormente un copolímero de bloques en una orientación dada, conservando la topografía del soporte inicial.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de superficies que utiliza polímeros que comprenden al menos un enlace carbono-oxígeno como el que se encuentra en las alcoxiaminas que pueden generar radicales libres cuando la molécula se activa por vía térmica, óxido-reducción orgánica o inorgánica, fotoquímica, cizallamiento, plasma o también bajo influencia de radiaciones ionizantes, que comprende las etapas siguientes:

- Puesta en contacto de las moléculas con la superficie a tratar.

- Activación del enlace covalente que genera radicales libres por vía térmica, óxido-reducción orgánica o inorgánica, fotoquímica, cizallamiento, plasma o también bajo la influencia de radiaciones ionizantes para formar una película de espesor inferior a 10 nm y preferiblemente 5 nm en la superficie.

- Evaporación del disolvente de disolución o dispersión que ha servido para la puesta en contacto de las moléculas con la superficie a tratar cuando está presente.

Descripción detallada

Los homopolímeros o copolímeros utilizados en el procedimiento de la invención pueden obtenerse por cualquier vía, entre las cuales se pueden citar la policondensación, la polimerización de apertura de ciclo, la polimerización aniónica, catiónica o por radicales, pudiendo esta última ser controlada o no. Cuando los copolímeros se preparan por polimerización o telomerización por radicales, ésta puede controlarse por cualquier técnica conocida como NMP ("Nitroxide Mediated Polymerization"), RAFT ("Réversible Addition and Fragmentation Transfer"), ATRP ("Atom Transfer Radical Polymerization"), INIFERTER ("Initiator-Transfer-Termination"), RITP ("Reverse Iodine Transfer Polymerization"), ITP ("Iodine Transfer Polymerization").

Se dará preferencia a los procesos de polimerización que no hacen intervenir metales. Preferentemente, los copolímeros se preparan por polimerización por radicales, y más particularmente por polimerización por radicales controlada, aún más particularmente por polimerización controlada por nitróxidos.

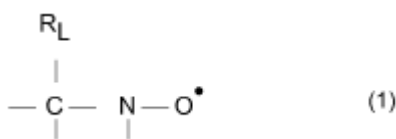
Los polímeros utilizados en el procedimiento de la invención responden a la fórmula general siguiente:



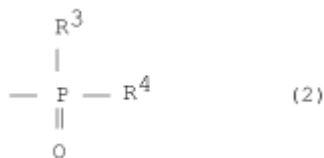
A es un enlace covalente que genera radicales libres cuya energía de enlace está comprendida entre 90 y 270 KJ/mol y, preferentemente, entre 100 y 170 KJ/mol a 25°C, según el método descrito en Kerr, *Chem. Rev.* 66, 465-500 (1966).

Preferentemente es un enlace carbono-oxígeno que se encuentra en las alcoxiaminas.

Más especialmente, se prefieren las alcoxiaminas derivadas del radical libre estable (1).



en la que el radical R_L presenta una masa molar superior a 15,0342 g/mol. El radical R_L puede ser un átomo de halógeno tal como cloro, bromo o yodo, un grupo a base de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, tal como un radical alquilo o fenilo, o un grupo éster $-\text{COOR}$ o un grupo alcoxilo $-\text{OR}$, o un grupo fosfonato $-\text{PO}(\text{OR})_2$, ya que tiene una masa molar superior a 15,0342. El radical R_L monovalente está en la posición β con respecto al átomo de nitrógeno del radical nitróxido. Las valencias restantes del átomo de carbono y del átomo de nitrógeno en la fórmula (1) se pueden unir a diversos radicales, como un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo como un radical alquilo, arilo o arilo-alquilo, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono. No se excluye que el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno en la fórmula (1) estén conectados entre sí a través de un radical divalente, para formar un anillo. Preferentemente, sin embargo, las valencias restantes del átomo de carbono y el átomo de nitrógeno de la fórmula (1) están unidas a radicales monovalentes. Preferentemente, el radical R_L tiene una masa molar superior a 30 g/mol. El radical R_L puede tener, por ejemplo, una masa molar comprendida entre 40 y 450 g/mol. A modo de ejemplo, el radical R_L puede ser un radical que comprende un grupo fosforilo, dicho radical R_L puede estar representado por la fórmula:



en la que R^3 y R^4 , que pueden ser iguales o diferentes, pueden seleccionarse entre los radicales alquilo, cicloalquilo, alcoxilo, ariloxilo, arilo, aralquilo, perfluoroalquilo, aralquilo, y pueden incluir de 1 a 20 átomos de carbono. R_3 y/o R_4 también pueden ser un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o bromo o flúor o yodo. El radical R_L también puede comprender al menos un anillo aromático como el radical fenilo o el radical naftilo, pudiendo estar este último sustituido, por ejemplo, por un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Se prefieren más particularmente las alcoxiaminas derivadas de los siguientes radicales estables:

- Nitróxido de N-terc-butil-1-fenil-2-metilpropilo,
- nitróxido de N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metilpropilo,
- nitróxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo,
- nitróxido de terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetilpropilo,
- nitróxido de N-fenil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo,
- nitróxido de N-fenil-1-dietilfosfono-1-metiletilo,
- nitróxido de N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfono-1-metiletilo,
- 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo,
- 2,4,6-tri-terc-butilfenoxi.

Además de su energía de enlace, las alcoxiaminas utilizadas en la polimerización por radicales controlada deben permitir un buen control de la secuencia de monómeros. Por lo tanto, no todos permiten un buen control de determinados monómeros. Por ejemplo, las alcoxiaminas derivadas de TEMPO solo permiten controlar un número limitado de monómeros, lo mismo ocurre con las alcoxiaminas derivadas de 2,2,5-tri-metil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido (TIPNO). Por otro lado, otras alcoxiaminas derivadas de nitróxidos correspondientes a la fórmula (1), particularmente las derivadas de nitróxidos correspondientes a la fórmula (2) e incluso más particularmente las derivadas de nitróxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo permiten ampliar a un gran número de monómeros la polimerización por radicales controlada de estos monómeros.

Además, la temperatura de apertura de las alcoxiaminas también influye en el factor económico. Se preferirá la utilización de bajas temperaturas para minimizar las dificultades industriales. Se preferirán por lo tanto las alcoxiaminas derivadas de nitróxidos correspondientes a la fórmula (1), particularmente las derivadas de nitróxidos correspondientes a la fórmula (2) e incluso más particularmente las derivadas de nitróxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2, 2-dimetilpropilo a las derivadas de TEMPO o 2,2,5-tri-metil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido (TIPNO).

R_1 y R_2 son al menos dos átomos distintos o no. Preferentemente, R_1 y R_2 pueden ser moléculas pequeñas o macromoléculas. Cuando se trata de macromoléculas, R_1 y R_2 pueden ser un oligómero o un polímero. Más preferentemente, para R_1 se trata de homopolímeros, copolímeros aleatorios o de bloques, de gradiente, de peine, de molecular medido por SEC superior a 500 g/mol y para R_2 de un grupo de peso molecular <1.000 g/mol.

Por copolímero de gradiente se entiende un copolímero de al menos dos monómeros generalmente obtenidos por polimerización viva o pseudo-viva. Gracias a estos modos de polimerización, las cadenas de polímero crecen simultáneamente y, por lo tanto, incorporan en cada instante la misma proporción de comonómeros. La distribución en las cadenas poliméricas de los comonómeros depende, por lo tanto, de la evolución, durante la síntesis, de las concentraciones relativas de los comonómeros. Para una descripción teórica de los copolímeros con gradiente se hace referencia a las siguientes publicaciones: T. Pakula *et al.*, *Macromol. Theory Simul.* 5, 987-1006 (1996) ; A. Aksimetiev *et al.* *J. of Chem. Physics* 111, n°5; M. Janco *J. Polym. Sci.*, Parte A: *Polym. Chem.* (2000), 38(15), 2767-2778; M. Zaremski, *et al.* *Macromolecules* (2000), 33(12), 4365-4372; K. Matyjaszewski *et al.* *J. Phys. Org. Chem.* (2000), 13(12), 775-786; Gray *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* (2001), 42(2), 337-338; K. Matyjaszewski *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* (2001), 101(9), 2921-2990.

Con respecto a los monómeros que se pueden usar para R1, se pueden mencionar:

Para los precursores de polímeros y copolímeros: los monómeros utilizados para la preparación de poliamidas o copoliamidas, poliésteres o copoliésteres, poliesteramidas o copoliésteramidas, poliéteres, polimidas, policetonas, poliéteres cetona, solos o mezclados.

Para los precursores de polímeros y copolímeros por polimerización aniónica o catiónica o por apertura de ciclo: los monómeros de vinilo, vinil aromáticos, de vinilideno, de dieno, olefínicos, alílicos o (met)acrílicos, lactonas, carbonatos, lactamas, lactidas o glicolidas, oxazolinas, epóxidos, ciclosiloxanos, solos o mezclados.

Para los precursores de polímeros y copolímeros por polimerización por radicales:

Al menos un monómero vinílico, vinilidénico, diénico, olefínico, alílico o (met)acrílico. Este monómero se elige más particularmente entre los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno o los estirenos sustituidos principalmente el alfa-metilestireno, los monómeros acrílicos tales como el ácido acrílico o sus sales, acrilatos de alquilo, cicloalquilo o arilo tales como acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de etilhexilo o de fenilo, los acrilatos de hidroxialquilo tales como el acrilato de 2-hidroxietilo, los acrilatos de éteralquilo tales como el acrilato 2- metoxietilo, los acrilatos de alcoxilo o ariloxi-polialquilenglicol tales como los acrilatos de metoxipoli(etilenglicol), los acrilatos de etoxipoli(etilenglicol), los acrilatos de metoxipoli(propilenglicol), los acrilatos de metoxipoli(etilenglicol)-polipropilenglicol o sus mezclas, los acrilatos de amino alquilo tales como el acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), acrilatos fluorados, acrilatos de sililo, acrilatos fosforados tales como acrilatos de fosfato de alquilenglicol, los acrilatos de glicidilo, de dicitropenteniloxietilo, monómeros metacrílicos como el ácido metacrílico o sus sales, metacrilatos de alquilo, de cicloalquilo, de alqueno o arilo, tal como metacrilato de metilo (MMA), de laurilo, de ciclohexilo, de alilo, de fenilo o de naftilo, metacrilatos de hidroxialquilo tales como el metacrilato de 2-hidroxietilo o el metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilatos de éteralquilo tales como, el metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilatos de alcoxi o ariloxi-polialquilenglicol o tales como metacrilatos de metoxipoli(etilenglicol), los metacrilatos de etoxipoli(etilenglicol), los metacrilatos de metoxipoli(etilenglicol)-polipropilenglicol o sus mezclas, los metacrilatos de aminoalquilo tales como metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), los metacrilatos fluorados tales como el metacrilato de 2, 2, 2-trifluoroetilo, los metacrilatos sililados, tales como 3-metacrilatoilpropiltrimetilsilano, metacrilatos fosforados tales como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, metacrilato de hidroxietilimidazolidona, metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo, acrilonitrilo, acrilamida o acrilamidas sustituidas, 4-acrilatoilmorfolina, N-metilolacrilamida, metacrilamida o metacrilamidas sustituidas, N-metilolmetacrilamida, cloruro de metacrilamido-propiltrimetil amonio (MAPTAC), metacrilatos de glicidilo, de dicitropenteniloxietilo, ácido itacónico, ácido maleico o sus sales, anhídrido maleico, maleatos o hémimaleatos de alquilo o de alcoxi- o ariloxi- polialquilenglicol, vinilpiridina, vinilpirrolidinona, los (alcoxi) poli(alquilenglicol) vinil éter o divinil éter, tal como metoxi poli (etilenglicol) vinil éter, poli (etilenglicol) divinil éter, monómeros olefínicos, entre los cuales pueden mencionarse el etileno, buteno, hexeno y 1-octeno, monómeros diénicos como butadieno, isopreno así como los monómeros olefínicos fluorados, y monómeros de vinilideno, entre los que se pueden mencionar el fluoruro de vinilideno, solos o en mezcla de al menos dos monómeros mencionados anteriormente.

R1 es un radical polímero, copolímero, oligómero o co-oligómero y R2 es un grupo nitroxil.

Preferiblemente, R2 es el nitróxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo.

Preferentemente, R1 es un copolímero aleatorio cuyo peso molecular medido por SEC con patrones de poliestireno está comprendido entre 500 g y 200.000 g/mol, más preferentemente entre 1.000 y 20.000 g/mol, e incluso más preferentemente entre 5.000 y 10.000 g. Esto es para obtener una deposición de copolímero según el procedimiento de la invención de menos de 10 nm y más particularmente de menos de 5 nm. La dispersión de R1, relación de los pesos moleculares medios ponderados a los pesos moleculares medios numéricos es inferior a 5, más particularmente inferior a 2, y preferentemente inferior a 1,5.

Preferentemente, R1 está compuesto de monómeros, entre los que se puede citar el estireno, el metacrilato de metilo, el metacrilato de glicidilo (GMA), el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), el acrilato de metilo o etilo. El estireno está presente preferentemente en el copolímero en cantidades molares que varían de 40 a 100% e incluso más preferentemente de 60 a 85%.

Según una forma preferida de la invención, el copolímero aleatorio de la invención se prepara con el ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxi] propiónico (BlocBuilder MA® - Arkema), estireno y metacrilato de metilo.

5 Respecto al procedimiento de preparación de la superficie usando las moléculas de la invención es aplicable a cualquier superficie, y no requiere preparación especial como es a menudo el caso cuando queremos preparar una superficie para depositar en ella un copolímero aleatorio para una deposición posterior de copolímero de bloque que presenta una morfología regular sobre una gran superficie, sin defectos. Preferentemente, la superficie es inorgánica y más preferentemente de silicio. Incluso más preferentemente, la superficie es de silicio que tiene una capa de óxido nativo.

10 Según una forma preferida de la invención, los copolímeros de bloque depositados sobre las superficies tratadas por el procedimiento de la invención son preferentemente copolímeros dibloques.

15 El procedimiento de la invención consiste en depositar preferentemente la molécula previamente disuelta en un disolvente adecuado según las técnicas conocidas por los expertos en la técnica, como por ejemplo, la técnica llamada "spin coating", "docteur Blade", "knife system", "slot die system", pero se puede utilizar cualquier otra técnica, como un depósito seco, es decir, sin pasar por una disolución previa.

El procedimiento de la invención tratará de formar una capa de polímero generalmente inferior a 10 nm y preferentemente inferior a 5 nm. Cuando el proceso de la invención se emplea para preparar superficies para la deposición del copolímero de bloques, el polímero será preferentemente un copolímero aleatorio y las energías de interacción con los dos bloques del (de los) copolímero(s) de bloques depositado posteriormente serán equivalentes.

20 El procedimiento de la invención se puede usar en aplicaciones que requieren control de energía de superficie, como la deposición de copolímeros de bloques que presentan una nanoestructura determinada, la mejora de la capacidad de impresión de tintas o pinturas, humectabilidad, resistencia a la intemperie o al envejecimiento, adherencia, biocompatibilidad, prevención de la migración de tintas, prevención de la deposición de proteínas, suciedad o enmohecimiento.

25 Ejemplo 1: Preparación de una alcoxiamina con grupo funcional hidroxilo (cebador 2) a partir de la alcoxiamina comercial BlocBuilder®MA (cebador 1):

En un matraz de 1 l purgado con nitrógeno, se introducen:

- 226,17 g de BlocBuilder®MA (cebador 1) (1 equivalente)
- 68,9 g de acrilato de 2-hidroxietilo (1 equivalente)
- 30 - 548 g de isopropanol

La mezcla de reacción se calienta a reflujo (80°C) durante 4 h y luego se evapora el isopropanol al vacío. Se obtienen 297 g de alcoxiamina con grupo funcional hidroxilo (cebador 2) en forma de un aceite amarillo muy viscoso.

Ejemplo 2

Protocolo experimental para la preparación de copolímeros a partir de los cebadores 1, 2, 3 o 4.

- 35 - El cebador 1 es alcoxiamina comercial BlocBuilder®MA.
- El cebador 2 es la alcoxiamina preparada según el ejemplo 1.
- El cebador 3 consiste en un par de reactivos: el azoisobutironitrilo (AIBN) (1 equivalente molar) y el nitróxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2, 2-dimetilpropilo (2 equivalentes molares).
- El cebador 4 es azoisobutironitrilo (AIBN).
- 40 • Preparación de copolímeros Poliestireno / Polimetacrilato de metilo, Poliestireno / Polimetacrilato de metilo / Polimetacrilato de 2-hidroxietilo o Poliestireno / Polimetacrilato de metilo / Polimetacrilato de glicidilo

45 En un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y una doble envoltura, se introduce tolueno, así como monómeros tales como estireno (S), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de glicidilo (GMA) y el cebador. Las relaciones ponderales entre los monómeros estireno (S), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y metacrilato de glicidilo (GMA) se describen en la tabla 1. La carga másica de tolueno se fija en 30% con respecto al medio de reacción. La mezcla de reacción se agitó y se desgasificó por barboteo de nitrógeno a temperatura ambiente durante 30 minutos.

50 La temperatura del medio de reacción se eleva luego a 115°C (en el caso de polimerizaciones realizadas en presencia de iniciadores 1, 2 y 3) o 75°C (en el caso de polimerizaciones realizadas en presencia de cebador 4). El tiempo $t = 0$ se pone en marcha a temperatura ambiente. La temperatura se mantiene a 115 o 75°C a lo largo de la polimerización hasta alcanzar una conversión de monómeros del orden del 70%. Se toman muestras a intervalos regulares para determinar la cinética de la polimerización gravimétrica (medición del extracto seco).

Cuando se alcanza la conversión del 70%, el medio de reacción se enfría a 60°C y el disolvente y los monómeros residuales se evaporan al vacío. Después de la evaporación, se agrega metiletilcetona al medio de reacción en una cantidad tal que se produce una solución de copolímero del orden del 25% en masa.

- 5 Esta solución de copolímero se introduce luego gota a gota en un vaso de precipitados que contiene un no disolvente (heptano), para precipitar el copolímero. La relación de masa entre disolvente y no disolvente (metiletilcetona/heptano) es del orden de 1/10. El copolímero precipitado se recupera en forma de un polvo blanco después de la filtración y el secado.

Tabla 1

Copolímeros	Estado inicial de reacción			Características del copolímero					
	Composición másica inicial de monómeros S/MMA/HEMA/GMA	Naturaleza del cebador utilizado	Relación másica del cebador con relación a los monómeros S, MMA, HEMA y GMA	%PS ^(a)	Mp ^(a)	Mn ^(a)	Pm ^(a)	Ip ^(a)	
1	42/58/0/0	cebador 2	0,03	48%	18.760	12.980	18.940	1,5	invención
2	50/50/0/0	cebador 2	0,04	69%	18.930	12.410	20.360	1,6	Invención
3	58/42/0/0	cebador 2	0,03	64%	16.440	11.870	16.670	1,4	invención
4	66/34/0/0	cebador 2	0,03	65%	15.480	11.930	15.900	1,3	invención
5	74/26/0/0	cebador 2	0,03	70%	15.210	12.060	15.760	1,3	invención
6	58/34/4/0	cebador 2	0,03	57%	17.730	12.870	18.210	1,4	invención
8	58/42/0/0	cebador 2	0,02	60%	49.020	23.150	46.280	2,0	invención
9	58/42/0/0	cebador 2	0,01	59%	90.010	36.350	80.270	2,2	invención
10	58/38/4/0	cebador 1	0,03	58%	14.530	10.410	14.560	1,4	invención
11	74/26/0/0	cebador 1	0,03	73%	15.040	12.280	15.400	1,2	invención
12	85/15/0/0	cebador 2	0,03	84%	16.170	13.660	17.310	1,3	invención
14	74/23,5/0/2,5	cebador 2	0,03	73%	17.690	14.620	26.490	1,8	invención
16	74/26/0/0	cebador 2	0,07	73%	8.380	7.120	8.960	1,3	invención
17	74/26/0/0	cebador 3	0,03	72%	17.260	12.700	17.400	1,4	invención
18	100/0/0/0	cebador 2	0,07	100%	7.440	6.710	8.080	1,2	invención
19	49/51/0/0	cebador 4	0,02	46%	39.500	23.000	40.000	1,7	fuera de la invención
20	74/26/0/0	cebador 4	0,02	64%	39.000	25.000	39.600	1,6	fuera de la invención
21	100/00/0	cebador 1	0,03	100%	13.270	11.390	13.740	1,2	invención

- 10 (a) Determinadas por cromatografía de exclusión por tamaño. Los polímeros se disuelven a razón de 1 g/l en THF estabilizado con BHT. La calibración se realiza utilizando patrones de poliestireno monodispersos. La doble detección por índice de refracción y UV a 254 nm permite determinar el porcentaje de poliestireno en el copolímero.

Ejemplo 3

- 15 Además de los copolímeros descritos en el ejemplo 2, el copolímero de bloques PS-b-PMMA (PS 46,1 kg.mol⁻¹, PMMA 21 kg.mol⁻¹, PDI = 1,09) se adquirió en Polymer Source Inc. (Dorval, Quebec) y se utilizó sin purificación posterior.

Injerto en SiO₂:

- 20 Las obleas de silicio (orientación cristalográfica {100}) se cortan manualmente en piezas de 3x4 cm y se limpian mediante tratamiento pirafía (H₂SO₄/H₂O₂ 2:1 (v: v)) durante 15 minutos, luego se enjuagan con agua desionizada y se secan bajo corriente de nitrógeno justo antes de la funcionalización. El resto del procedimiento es el descrito por Mansky *et al.* (*Science*, 1997, 1458), con una sola modificación (el recocido se realiza en atmósfera ambiente y no en vacío). Los copolímeros aleatorios se disuelven en tolueno para obtener soluciones al 1,5% en peso. Una solución de PS-r-PMMA se dispensa a mano sobre una oblea recién limpiada, luego se extiende por *spin-coating* a 700 rpm para obtener una película de aproximadamente 90 nm de espesor. El sustrato se deposita entonces simplemente sobre una placa calefactora, previamente llevada a la temperatura deseada, a presión ambiental
- 25 durante un tiempo variable. Luego se lava el sustrato exponiéndolo a ultrasonidos en varios baños de tolueno durante unos minutos para eliminar el polímero no injertado de la superficie y luego se seca bajo una corriente de nitrógeno.

Injerto en oro:

Los sustratos de oro utilizados consisten en oro policristalino y se fabrican de la siguiente manera: en primer lugar se deposita una capa de sílice térmica sobre una superficie de Si (100 nm), luego una capa agarre de cromo (~ 10 nm) se evapora en la superficie, y finalmente se evapora una capa de ~ 500nm de oro en el sustrato.

5 Las superficies de oro se limpian con un plasma de oxígeno durante 5 minutos, luego los óxidos de oro formados se reducen con un baño en etanol absoluto durante 20 minutos y la superficie se seca bajo una corriente de nitrógeno (H. Ron *et al.*, Langmuir, 1998, 1116). Si no se desea utilizar plasma, las superficies de oro se pueden lavar simplemente por exposición a ultrasonidos en un baño de etanol absoluto y luego en un baño de tolueno durante 10 minutos, y después se secan bajo una corriente de nitrógeno.

10 El procedimiento seguido para realizar el injerto de los polímeros en oro es idéntico al de las superficies de sílice.

Caracterizaciones

15 Las mediciones de XPS se realizaron en un espectrómetro 220 I personalizado de VG Scientific; los espectros se obtuvieron con una fuente de rayos X calibrada en la línea K α del aluminio (1486,6eV). Las mediciones del espesor de la película se realizaron en un elipsómetro Prometrix UV1280. Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido se llevaron a cabo en un CD-SEM H9300 de Hitachi.

Ejemplo 4

20 En este ejemplo, la morfología observada para el autoensamblaje del copolímero de bloques cilíndricos (PS-b-PMMA) del ejemplo 3 se compara cuando ésta se deposita sobre una superficie de silicio no tratada (figura 1A) que conduce a una orientación paralela del copolímero de bloque con respecto a la superficie o sobre una superficie tratada según el procedimiento de la invención utilizando el copolímero aleatorio 5 de la tabla 1 y que conduce a una orientación perpendicular del copolímero de bloque con respecto a la superficie (figura 1B).

Ejemplo 5

25 En este ejemplo, la morfología observada para el autoensamblaje del copolímero de bloques cilíndricos (PS-b-PMMA) del ejemplo 3 se compara cuando éste se deposita sobre una superficie limpia de oro policristalino pero en ausencia de copolímero de la invención (figura 2A) lo que conduce a una orientación paralela y perpendicular del copolímero de bloque con respecto a la superficie, a una superficie de oro policristalino limpiado y tratado según el procedimiento de la invención usando el copolímero aleatorio 5 de la tabla 1 y conduciendo a una orientación perpendicular del copolímero de bloque con respecto a la superficie (figura 2B), o a una superficie de oro policristalino sin limpiar y tratada según el proceso de la invención utilizando el copolímero aleatorio 5 de la tabla 1, y que conduce a una orientación perpendicular del copolímero de bloque con respecto a la superficie (figura 2C).

Ejemplo 6

35 En este ejemplo, la morfología observada para el autoensamblaje del copolímero de bloques cilíndrico (PS-b-PMMA) del ejemplo 3 se compara cuando éste se deposita sobre una superficie de silicio tratada según el proceso de la invención utilizando el copolímero aleatorio 1, 2, 3, 4, 5, 12, 16, 18, 19 de la Tabla 1 (Figuras 3A, 3B, 3C, 3D, 3E, 3F, 3G, 3H, 3I) para las que varía la composición de estireno. Cabe señalar que un máximo de orientación perpendicular del copolímero de bloques se encuentra cuando la composición del copolímero aleatorio de estireno en la zona del 75-85%.

Ejemplo 7

40 En este ejemplo se compara la morfología observada para el autoensamblaje del copolímero de bloques cilíndrico (PS-b-PMMA) del ejemplo 3 cuando éste se deposita sobre una superficie de silicio tratada según el procedimiento de la invención utilizando los copolímeros aleatorios 11 y 17 de la tabla 1. Cabe señalar en particular que la presencia de la función de ácido y alcoxiamina del copolímero 11 de la tabla 1 o la ausencia de cualquier otra función distinta de la alcoxiamina del copolímero 17 de la tabla 1 conduce a al mismo resultado (Figuras 4A y 4B).

Ejemplo 8

45 En este ejemplo, se observa la morfología observada para el autoensamblaje del copolímero de bloques cilíndrico (PS-b-PMMA) del ejemplo 3 de la invención cuando éste se deposita sobre una superficie de silicio tratada con el copolímero aleatorio 19 de la tabla 1 (figura 5A) o 20 (figura 5B) que conduce a una orientación paralela del copolímero de bloque.

Ejemplo 9

50 En este ejemplo, se compara la cinética de injerto de copolímeros 5 y 11 de la tabla 1 depositados sobre una superficie de silicio tratada según el procedimiento de la invención (figura 6, espesores normalizados). Por espesor normalizado, se considera que el espesor máximo alcanzado por cada copolímero es del 100%.

Cabe señalar que, a pesar de la ausencia de función hidroxilo en el copolímero 11 (PS-r-PMMA), se observa la misma cinética de injerto que para el copolímero 5 (PS-PMMA-OH).

55 Ejemplo 10

En este ejemplo, se compara la cinética de injerto de los copolímeros 3, 8 y 9 de la tabla 1 depositados sobre una superficie de silicio tratada según el procedimiento de la invención. Cabe señalar que hay poca influencia de la masa molecular en la cinética del injerto (figuras 7A y 7B).

Ejemplo 11

- 5 Este ejemplo muestra la morfología observada para el autoensamblaje del copolímero de bloques cilíndrico (PS-b-PMMA) cuando éste se deposita sobre una superficie de silicio tratada, por el ejemplo, 6 de la tabla 1 (figura 8A) y el ejemplo 14 de la tabla 1 (figura 8B) que conduce a una dirección perpendicular del copolímero de bloque.

En la figura 9 se indica el perfil de espesor de la película depositada del copolímero de 14 en función de la temperatura.

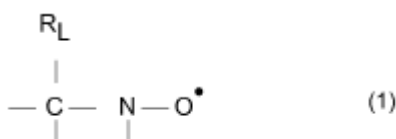
10 Ejemplo 12

- En este ejemplo, se observa la morfología observada para el autoensamblaje del copolímero de bloques cilíndrico (PS-b-PMMA) cuando éste se deposita sobre una superficie de silicio tratada por el ejemplo 21 de la tabla 1 (figura 10). Cabe señalar que el copolímero del ejemplo 21 de la tabla 1 no tiene función hidroxilo. La función ácida presente en el copolímero del ejemplo 21 no permite este injerto. A pesar de todo, la figura 10 muestra una
15 orientación perpendicular del copolímero de bloque. El copolímero correspondiente al ejemplo 21 de la tabla 1 está por lo tanto bien injertado sobre la superficie antes de la deposición del copolímero de bloques, y esto por el radical que resulta de la descomposición de alcoxiamina presente al final de la cadena.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de superficie que utiliza moléculas que comprenden al menos un enlace carbono-oxígeno tal como se encuentra en las alcoxiaminas que generan radicales libres cuando el polímero se activa térmicamente, óxido-reducción orgánica o inorgánica, fotoquímica, o incluso bajo la influencia de radiaciones ionizantes, que comprende las etapas siguientes:
 - Puesta en contacto de polímeros con la superficie a tratar.
 - Activación del enlace carbono-oxígeno tal como se encuentra en las alcoxiaminas que generan radicales libres por vía térmica, oxidación-reducción orgánica o inorgánica, fotoquímica, cizallamiento, plasma o incluso bajo la influencia de radiaciones ionizantes para formar una película injertada en la superficie a tratar de espesor inferior a 10 nm en la superficie.
 - Evaporación del disolvente de disolución o de dispersión que haya servido para la puesta en contacto de moléculas con la superficie a tratar cuando está presente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero es un copolímero.
3. Procedimiento de la reivindicación 2, en el que el copolímero es un copolímero aleatorio.
4. Procedimiento de la reivindicación 2, en el que el copolímero es un copolímero de gradiente.
5. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que el copolímero tiene un peso molecular superior a 500 g/mol.
6. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que el copolímero tiene un peso molecular comprendido entre 1.000 y 20.000 g/mol.
7. Procedimiento de la reivindicación 2 o 3, en el que el copolímero se prepara por polimerización por radicales controlada por los nitroxidos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que los nitroxidos responden a la fórmula siguiente:



en donde el radical R_L tiene una masa molar mayor que 15.0342.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que se prefieren los siguientes nitroxidos:
 - Nitroxido de N-terc-butil-1-fenil-2-metilpropilo,
 - nitroxido de N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metilpropilo,
 - nitroxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo,
 - nitroxido de terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetilpropilo,
 - nitroxido de N-fenil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo,
 - nitroxido de N-fenil-1-dietilfosfono-1-metiletilo,
 - nitroxido de N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfono-1-metiletilo,
 - 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi,
 - 2,4,6-tri-terc-butilfenoxi
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el nitroxido es N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la superficie es mineral.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la superficie es metálica.
13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la superficie es de silicio.
14. El método de la reivindicación 12, en el que la superficie es de oro.

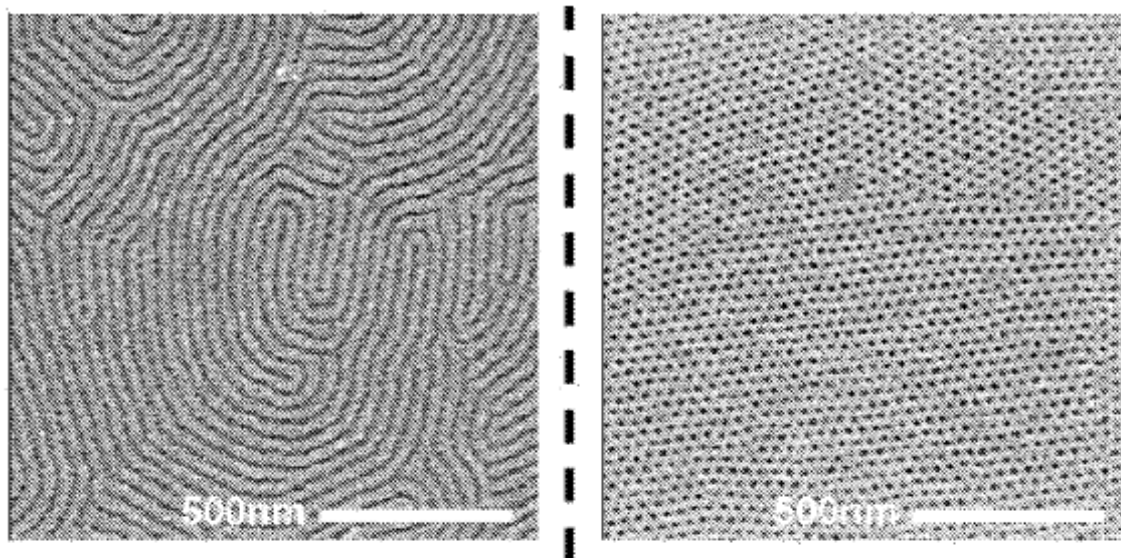


Figura 1A

Figura 1B

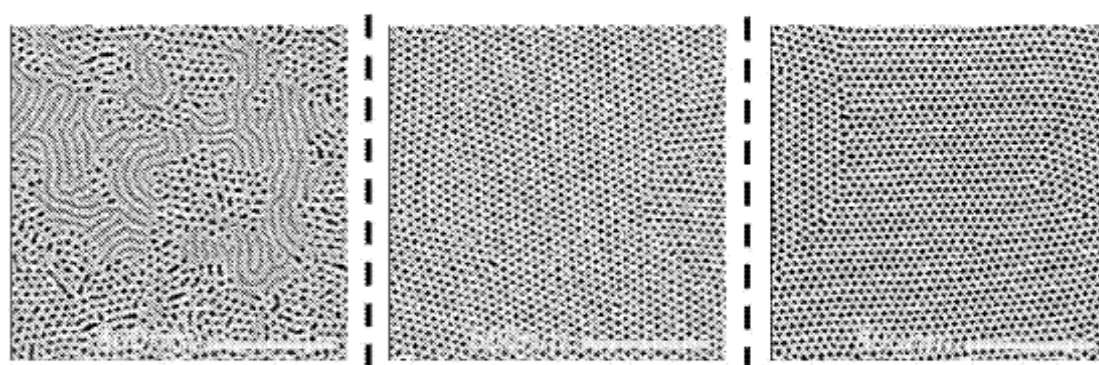


Figura 2A

Figura 2B

Figura 2C

1	2	3	4	5	12
43%PS	51%PS	59%PS	67%PS	75%PS	85%PS

Figura 3A

Figura 3B

Figura 3C

Figura 3D

Figura 3E

Figura 3F

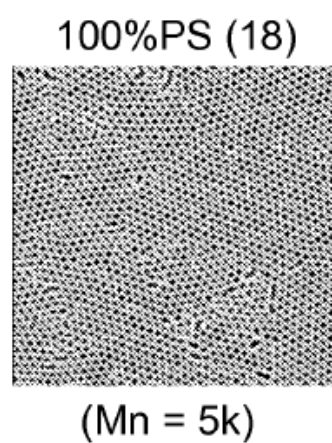


Figura 3G

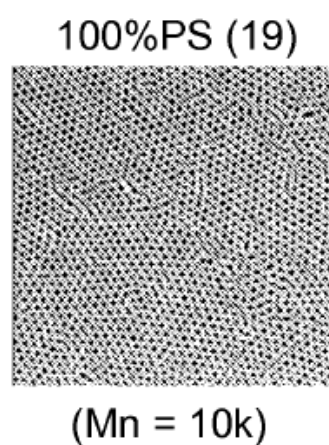


Figura 3H

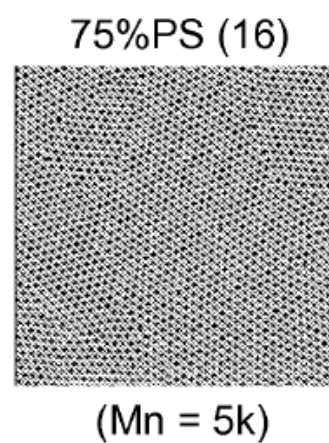


Figura 3I

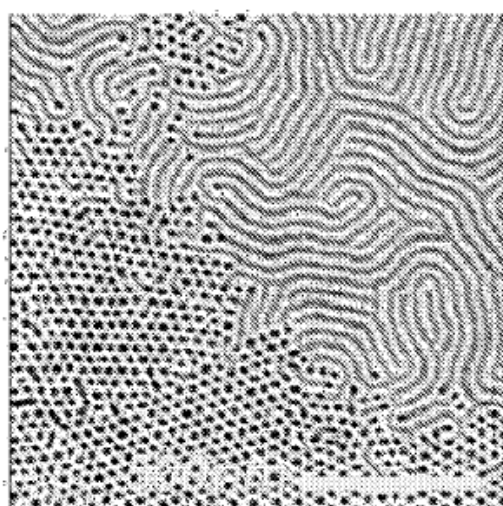


Figura 4A

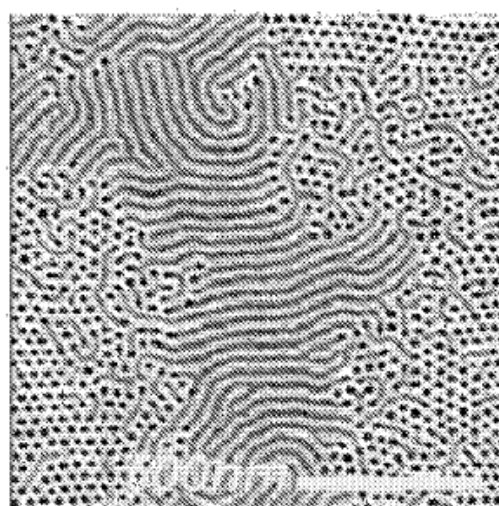


Figura 4B

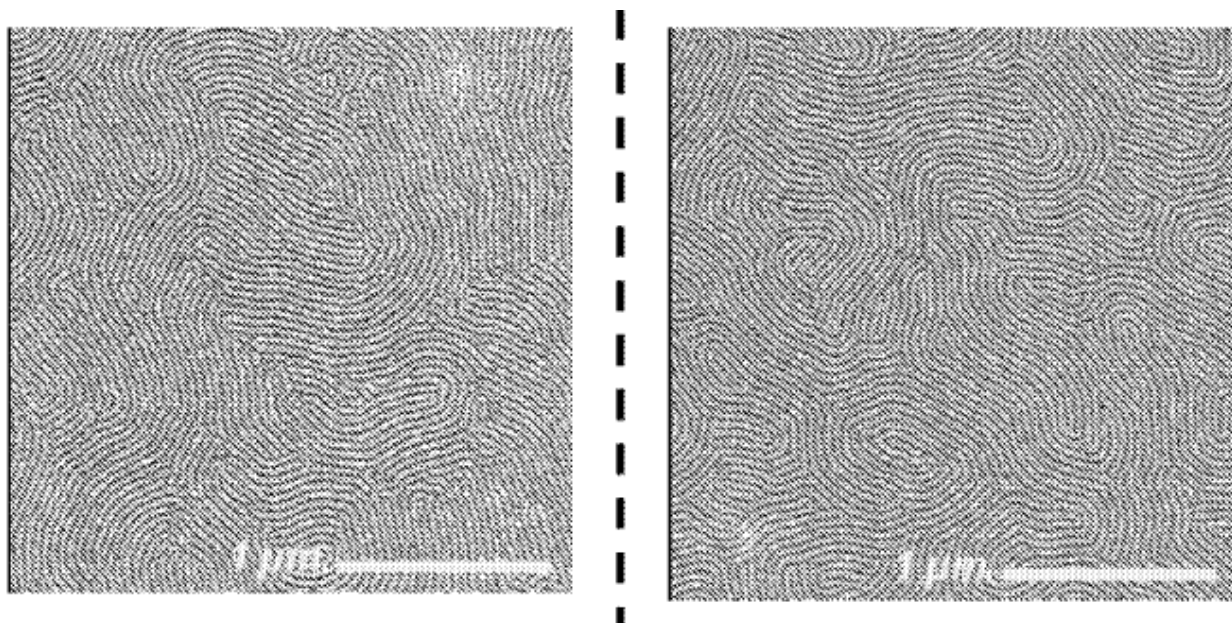


Figura 5A

Figura 5B

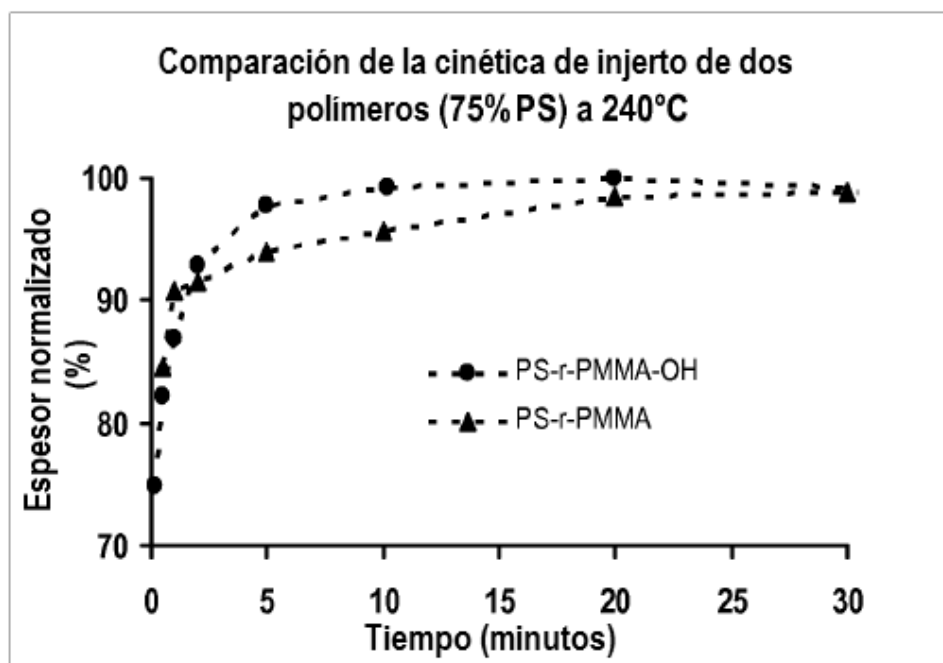


Figura 6

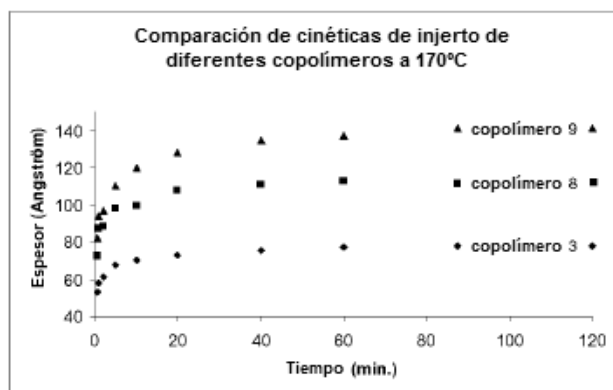


Figura 7A

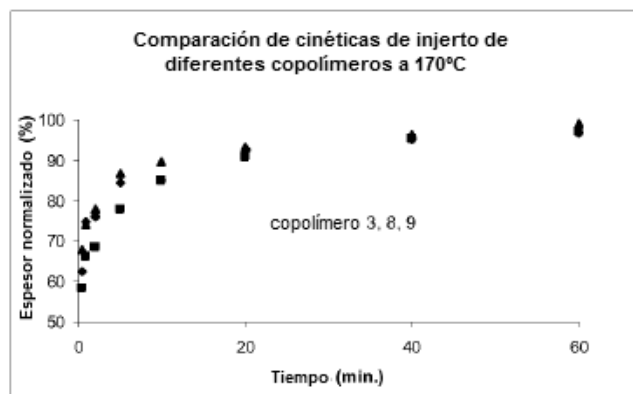


Figura 7B

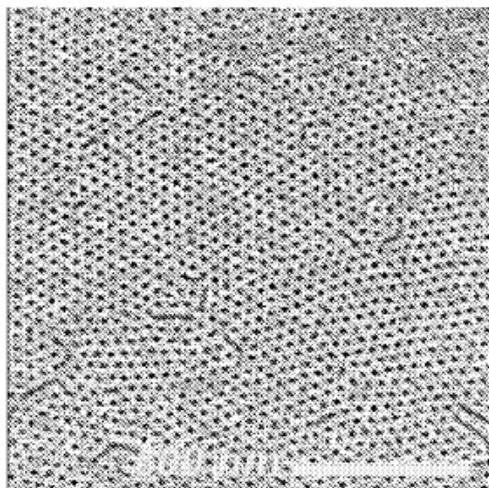


Figura 8A

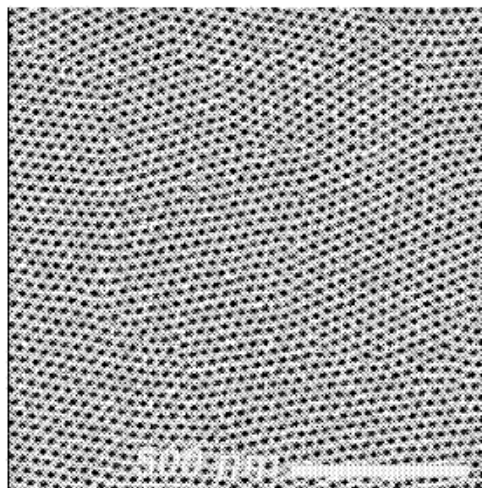


Figura 8B

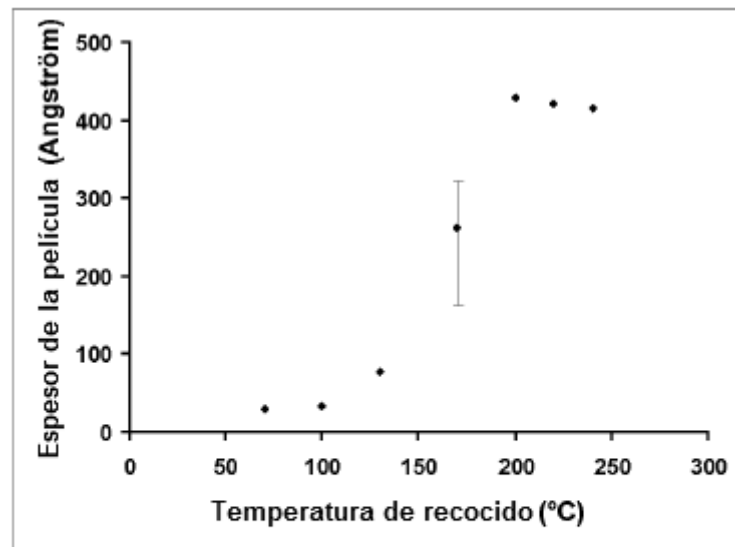


Figura 9

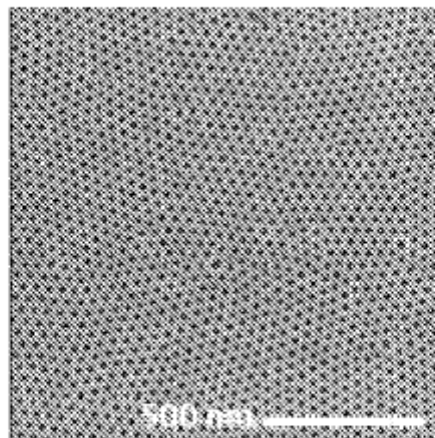


Figura 10