

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 677**

51 Int. Cl.:

B29C 59/02 (2006.01)

B29C 70/64 (2006.01)

B32B 3/30 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2017** **PCT/EP2017/057591**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017** **WO17167909**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2017** **E 17714467 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 3436233**

54 Título: **Materiales compuestos poliméricos con superficies funcionales**

30 Prioridad:

31.03.2016 EP 16382141

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2021

73 Titular/es:

FUNDACIÓN IMDEA NANOCIENCIA (100.0%)
Faraday 9
28049 Madrid, ES

72 Inventor/es:

HERNÁNDEZ RUEDA, JAIME;
RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, ISABEL;
NAVARRO BAENA, IVÁN y
VIELA BOVIO, FELIPE

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 806 677 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

Materiales compuestos poliméricos con superficies funcionales

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende una superficie con textura con una pluralidad de salientes y una porción interior, que presenta una variedad de funcionalidades de superficie tales como superrepelencia, comportamiento antirreflectante, o propiedades antibacterianas entre otras.

10

Estado de la técnica

Hoy en día, el amplio uso de materiales poliméricos se atribuye a la combinación de factores tales como bajo coste, bajo peso y la facilidad de procesado. Las propiedades adicionales o mejoradas en términos de comportamiento mecánico, térmico, óptico o eléctrico pueden impartirse en materiales poliméricos mediante la incorporación de partículas de relleno para formar materiales compuestos basados en polímeros.

Además, topografías de escala micrométrica y/o nanométrica diseñadas por ingeniería de texturas o características geométricas específicas también pueden proporcionar una gama de propiedades o funciones adicionales a las inherentes en un material. Por ejemplo, dando textura a la superficie de materiales u objetos, pueden lograrse funcionalidades como superrepelencia, adhesividad, comportamiento reflectante o antirreflectante o efectos antimicrobianos entre otros.

Por lo tanto, pueden prepararse materiales poliméricos multifuncionales con diferentes propiedades mediante la combinación de tecnologías de ingeniería de superficie, tales como impresión por estampado en caliente con tecnología de material compuesto basado en polímeros. Por tanto, por ejemplo superficies superrepelentes con repelencia extrema a líquidos se preparan generalmente mediante la combinación de micro y nanoestructuras jerárquicamente dispuestas para atrapar gran cantidad de bolsas de aire en su interior, y para permitir un área de contacto líquido-sólido muy baja. El documento US 20130115420 A1 da a conocer nanomateriales compuestos superhidrófobos que comprenden una matriz de polímero termoplástico o polímero curable, y una carga de material de carbono con dimensiones nanométricas distribuida en toda la matriz polimérica. El nanomaterial compuesto incluye además una parte de superficie que comprende una pluralidad de salientes. El documento US 20140242345 A1, del mismo solicitante, da a conocer un método para la preparación de una capa de nanomaterial compuesto que comprende una superficie superhidrófoba, en el que el volumen y la superficie del material compuesto comprenden el mismo material.

Topografías de escala micrométrica y/o nanométrica diseñadas por ingeniería también pueden conferir propiedades antirreflectantes. Las superficies antirreflectantes se han preparado generalmente mediante recubrimientos de grosor de un cuarto de longitud de onda cuyo índice de refracción es la raíz cuadrada del índice de refracción del sustrato. Estos recubrimientos son eficaces en la reducción de reflexión, sin embargo, carecen de una amplia banda de reflectividad. Pilas multicapa alternando capas delgadas de alto y bajo índice de refracción también se han utilizado para crear filtros de interferencia. Sin embargo, el proceso para producir estas capas es costoso. Recientemente, con el desarrollo de tecnologías de nanofabricación se ha desarrollado un método basado en la denominada capa de índice con gradiente nanoestructurada. Las nanoestructuras empleadas tienen una geometría cónica, producen un gradiente de índice de refracción normal y que aumenta hacia la superficie de sustrato. El recubrimiento nanoestructurado muestra propiedades antirreflectantes de banda ancha y muy baja dependencia angular de reflexión de color.

El documento US 2014/0072720 A1 da a conocer composiciones y métodos para modelar películas o recubrimientos de nanomateriales compuestos que contienen partículas y materiales curables por UV, curables térmicamente y/o reticuladas químicamente para generar estructuras de nanopartículas modeladas funcionales. Las partículas se incorporan en los polímeros por partículas cristalinas de mezclado y/o generación *in-situ* con polímeros. Las composiciones formadas de ese modo se modelan por litografía de impresión.

Topografías de escala micrométrica y/o nanométrica diseñadas por ingeniería también pueden conferir propiedades antimicrobianas a superficies. Las características de superficie topográficas pueden deteriorar o inhibir la adhesión de bacterias o la formación de biopelículas dañinas o pueden dar como resultado bactericidas para bacterias por ruptura de membrana física. El documento WO 2015031956 A1 da a conocer una superficie biocida sintética que comprende una ordenación de nanopuntas que son letales para las células bacterianas debido a la perforación en las células.

El documento US 2013/251948 A1 se refiere a un material compuesto que comprende una superficie con textura con una pluralidad de salientes.

Los documentos de la técnica sugieren el uso de materiales compuestos poliméricos con topografías diseñadas por ingeniería para lograr diferentes funcionalidades. Sin embargo, existe la necesidad en la técnica de materiales compuestos poliméricos multifuncionales y adaptados que tienen propiedades funcionales mejoradas. Además,

también se necesita una metodología práctica para la fabricación de topografías diseñadas por ingeniería multifuncionales con propiedades mejoradas a través de métodos sostenibles de bajo coste y gran volumen.

Breve descripción de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un material compuesto que comprende una matriz polimérica con una superficie funcional con propiedades mecánicas mejoradas, en el que se mantienen las propiedades deseadas de la matriz polimérica, tales como transparencia, tenacidad o flexibilidad.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención está dirigida a un material compuesto que comprende a) una superficie con textura con una pluralidad de salientes, y b) una porción interior; en el que tanto la superficie con textura como la porción interior comprenden una matriz polimérica y partículas que tienen un tamaño medio de entre 1 nm y 100 μm , en el que el polímero en la matriz polimérica, es un polímero termoplástico; y en el que dicho material compuesto está caracterizado porque la mayor cantidad de dichas partículas se concentra en la superficie con textura.

En contraste con los materiales compuestos conocidos en la técnica, el material compuesto de la invención en el que la mayor cantidad de las partículas se concentra en la superficie con textura, presenta propiedades mecánicas mejoradas sobre la superficie exterior. Además, la superficie con textura del material compuesto con una pluralidad de salientes junto con la mayor cantidad de las partículas concentrada en dicha superficie con textura, confiere propiedades adicionales al material compuesto, en particular a su superficie, tales como propiedades fotocatalíticas o propiedades bactericidas mejoradas, mientras que se conservan otras propiedades deseadas de la matriz polimérica, tales como transparencia, tenacidad o flexibilidad.

En un segundo aspecto, la invención está dirigida a un proceso para preparar el material compuesto de la invención, que comprende:

a) proporcionar un polímero termoplástico,

b) proporcionar una dispersión estable de partículas,

c) aplicar la dispersión de partículas de la etapa b) sobre la superficie del polímero de la etapa a) para obtener un recubrimiento de partículas sobre el polímero,

d) imprimir el polímero recubierto obtenido en la etapa c) calentando hasta que el polímero pasa a ser fluido, y presionando la superficie de polímero recubierta con un molde que tiene patrones micrométricos y/o nanométricos con cavidades, de manera que el polímero llena las cavidades de molde; y

e) enfriar y desmoldar la superficie de material compuesto de la etapa d) para obtener un material compuesto que tiene una superficie con textura.

El proceso proporcionado por la presente invención es un proceso de fabricación simple y eficiente para la preparación de los materiales compuestos de la invención. Además, el proceso anteriormente definido de la invención supone una metodología práctica de alto volumen y sostenible para obtener el compuesto de la invención a bajo coste.

La invención también se refiere al material compuesto obtenido por el proceso definido anteriormente.

En aspectos adicionales, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención como recubrimiento estructural, superhidrófobo, antipolvo, antirreflectante, antimicrobiano o fotocatalítico.

En un aspecto final, la invención se refiere a un producto que tiene al menos una superficie recubierta con el material compuesto de la invención.

Figuras

Los dibujos adjuntos, que se incorporan en y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran realizaciones a modo de ejemplo de la invención y, junto con la descripción escrita, sirven para explicar los principios de la invención. En los dibujos:

Figura 1: Representación esquemática del proceso para obtener el material compuesto de la invención.

Figura 2: Las figuras 2a) y b) muestran una película de material compuesto PS / RGO de la invención que tiene una superficie con textura de pilares de 2 μm x 12 μm . La figura 2b) muestra la imagen de microscopía electrónica de la superficie con textura de un material compuesto de PS / RGO de la invención. La figura 2d) muestra un detalle de los pilares de la superficie con textura. La inserción (figura 2e) muestra el perfil de la gota de agua en condiciones estáticas (WCA = 160°). La figura 2c) muestra una imagen de microscopía electrónica de un material compuesto antirreflectante nanoimpresa de PMMA / TiO₂ (PMMA - TiO₂ AR) de la invención que tiene salientes cónicos de dimensiones

nanométricas.

Figura 3: Tabla que muestra el ángulo de contacto de agua (WCA), ángulo de deslizamiento e histéresis de algunos de los materiales compuestos de la invención.

Figura 4: Reflectancia total (a) y transmitancia total (b) de la superficie de polímero plano de PMMA (PMMA plano), superficie de PMMA impresa (PMMA AR), superficie de material compuesto plano de TiO_2 / PMMA (PMMA + TiO_2 plano), y superficie de material compuesto de TiO_2 / PMMA perteneciente a la invención (PMMA + TiO_2 AR). La figura 4c muestra la tasa de degradación fotocatalítica de rodamina-B (RhB) para superficies (AR) antirreflectantes planas e impresas de TiO_2 / PMMA que contienen un 0,1, 0,5 y 1% en peso de partículas de TiO_2 .

Figura 5: Tasa promedio de propiedades bactericidas de superficie de PMMA impresa y PMMA plano (NI PMMA), superficie de material compuesto plano de PMMA / TiO_2 (PMMA - TiO_2), superficie de material compuesto de PMMA / TiO_2 de la invención (NI PMMA - TiO_2), superficie de material compuesto plano de PMMA / ZnO y superficie de material compuesto plano de PMMA / ZnO de la invención (NI PMMA-ZnO). Las barras de error corresponden a la desviación estándar. catalítica

Figura 6A: Tasa de degradación fotocatalítica de rodamina-B (RhB) por superficies de materiales compuestos de PMMA AR impresas que contienen el 0,1, el 0,5 y el 1% en peso de TiO_2 dopado con puntos de carbono (TiO_2 -CD) / PMMA bajo radiación de luz visible. Las figuras 6B y 6C muestran en números absolutos las células de bacterias *S. aureus* y *E. coli* que permanecen vivas después del período de iluminación para superficie de PMMA impresa y plana (NI PMMA), superficie de material compuesto impreso de PMMA / TiO_2 (NI PMMA - TiO_2) y superficie impresa de (TiO_2 -CD) / PMMA.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende a) una superficie con textura con una pluralidad de salientes, y b) una porción interior, en el que tanto la superficie con textura como la porción interior comprenden una matriz polimérica y partículas que tienen un tamaño medio de entre 1 nm y 100 μm , en el que el polímero en la matriz polimérica es un polímero termoplástico, y en el que dicho material compuesto está caracterizado porque la mayor cantidad de dichas partículas se concentra en la superficie con textura.

Por el término “material compuesto” se entiende una matriz polimérica que contiene una carga de partículas. En la presente invención, dicho material compuesto presenta una superficie con textura, en el que la cantidad principal de las partículas está principalmente ubicada o concentrada en la superficie con textura del material compuesto. Los términos “material compuesto con superficie enriquecida” o “material compuesto con superficie enriquecida nano / microestructurada” también se usan para referirse al material compuesto de la invención en el contexto de la presente invención.

En una realización particular, entre el 30% y el 99% en peso de la cantidad total de las partículas en el material compuesto se concentra en la superficie con textura. Preferiblemente, entre el 60 y el 90% en peso de la cantidad total de las partículas en el material compuesto de la invención se concentra en la superficie con textura. Más preferiblemente, entre el 70 y el 85% en peso de las partículas en el material compuesto se concentran en la superficie con textura del material compuesto, incluso más preferiblemente entre el 75 y el 80% en peso.

El término “superficie con textura” en el contexto de la presente invención se refiere a la superficie del material compuesto de la invención que tiene una pluralidad de salientes de tamaño micro o nanométrico, o que tiene una pluralidad de salientes micro y nanométricos jerarquizadas. En el material compuesto de la invención los salientes pueden tener cualquier forma, regular y / o irregular, tales como una forma esférica, forma elíptica, forma cúbica, forma tetraédrica, forma piramidal, forma octaédrica, forma cilíndrica, forma de pilar poligonal, forma cónica, forma de columna, forma tubular, forma helicoidal, forma de embudo o forma dendrítica. Cada uno de los salientes puede tener la misma o diferente forma, altura y anchura. En un caso particular, los salientes tienen una forma columnar o una forma cónica.

En una realización, los salientes en la superficie con textura del material compuesto de la invención presentan una altura de entre 5 nm y 1.000 μm , preferiblemente entre 5 nm y 100 μm , más preferiblemente de entre 10 nm y 20 μm , más preferiblemente entre 50 nm y 10 μm , más preferiblemente de entre 100 nm y 500 nm, incluso más preferiblemente entre 200 nm y 400 nm, incluso más preferiblemente entre 250 y 300 nm. En otra realización preferida, los salientes en la superficie con textura presentan una altura de entre 1 μm y 12 μm .

En una realización, los salientes en la superficie con textura del material compuesto de la invención presentan una anchura de entre 5 nm y 1.000 μm , preferiblemente entre 5 nm y 100 μm , más preferiblemente entre 10 nm y 20 μm , más preferiblemente de entre 50 nm y 10 μm , más preferiblemente de entre 100 nm y 500 nm, incluso más preferiblemente entre 200 nm y 400 nm, incluso más preferiblemente entre 250 y 300 nm. En otra realización preferida, los salientes en la superficie con textura presentan una anchura de entre 1 μm y 2 μm .

En una realización, los salientes en la superficie con textura del material compuesto de la invención presentan un intervalo entre los salientes o paso de entre 5 nm y 1.000 μm , preferiblemente entre 5 nm y 100 μm , más preferiblemente de entre 10 nm y 20 μm , más preferiblemente de entre 50 nm y 10 μm , más preferiblemente de entre 100 nm y 500 nm, incluso más preferiblemente entre 200 nm y 400 nm, incluso más preferiblemente entre 250 y 300 nm. En otra forma de realización preferida, los salientes en la superficie con textura presentan un intervalo de entre 1 μm y 4 μm . Los intervalos entre los salientes también pueden ser los mismos o diferentes.

En una realización particular, el material compuesto de la invención comprende una superficie con textura con una pluralidad de salientes, en el que los salientes en la superficie con textura presentan una altura de entre 5 nm y 1000 μm , una anchura de entre 5 nm y 1000 μm , y un intervalo entre los salientes de 5 nm a 1000 μm . En otra realización particular, los salientes en la superficie con textura del material compuesto de la invención presentan una altura de 12 μm , una anchura de 2 μm y un intervalo entre salientes de 4 μm .

El polímero en la matriz polimérica del material compuesto de la invención es un polímero termoplástico. En una realización particular, el polímero termoplástico se selecciona a partir de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS), acetato de celulosa (CA) y mezclas de los mismos. En otra realización particular, el polímero termoplástico es una poliolefina seleccionada a partir de polipropileno (PP), polietileno (PE) y mezclas de los mismos. En otra realización particular, el polímero termoplástico se selecciona a partir de ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato (PHA), polihidroxibutirato (PHB), polietileno adipato (PEA), polibutileno succinato (PBS), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxisvalerato) (PHBV), tereftalato de politrimetileno (PTT), naftalato de polietileno (PEN) y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el polímero termoplástico se selecciona a partir de poli(ácido glicólico) (PGA), poli(fumarato de propileno) (PPF), policianoacrilato (PCA), policaprolactona (PCL), poli(sebacato de glicerol) (PGS), poli(sebacato de glicerol acrilato) (PGSA), polifluoruro de vinilideno (PVDF), policloruro de vinilideno (PVDC), polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), polióxido de fenileno (PPO), policloruro de vinilo (PVC), acetato de celulosa, copolímeros de olefinas cíclicas (COC), etilvinilacetato (EVA), etileno alcohol vinílico (EVOH), polietersulfona (PES), polietileno clorado (CPE), poli(3-hidroxibutirato) (P3HB), polibutileno adipato (PBA), polietileno adipato (PEA), polibutileno succinato (PBS), polisulfuro de fenileno (PPS), polisulfona (PSU), tereftalato de politrimetileno (PTT), poliuretano (PU), acetato de polivinilo (PVAc), estireno acrilonitrilo (SAN) y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el polímero termoplástico se selecciona a partir de polietercetonas (PEEK), polialcohol de vinilo (PVA), polihidroxietilmetacrilato polialcohol de vinilo (PHMM-PVA), polihidroxietilmetacrilato (PHEMA), poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el polímero en la matriz polimérica es poliestireno (PS), policarbonato (PC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el polímero termoplástico se selecciona a partir de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(fumarato de propileno) (PPF), policianoacrilato (PCA), policaprolactona (PCL), poli(sebacato de glicerol) (PGS), poli(sebacato de glicerol acrilato) (PGSA), polifluoruro de vinilideno (PVDF), policloruro de vinilideno (PVDC), polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), polióxido de fenileno (PPO), policloruro de vinilo (PVC), acetato de celulosa (CA), copolímeros de olefinas cíclicas (COC), etilvinilacetato (EVA), etileno alcohol vinílico (EVOH), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoroetileno-propileno (FEP), perfluoroalcoxi (PEA), etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), polietersulfona (PES), polietileno clorado (CPE), poli(ácido láctico) (PLA), poli(3-hidroxibutirato) (P3HB), polibutileno adipato (PBA), polietileno adipato (PEA), polibutileno succinato (PBS), polisulfuro de fenileno (PPS), polisulfona (PSU), tereftalato de politrimetileno (PTT), poliuretano (PU), acetato de polivinilo (PVAc), cloruro de polivinilideno (PVDC), estireno acrilonitrilo (SAN), polietercetonas (PEEK), polialcohol de vinilo (PVA), polihidroxietilmetacrilato (PHEMA), poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) y mezclas de los mismos.

Las partículas del material compuesto de la invención presentan un tamaño medio de entre 1 nm y 100 μm . En el contexto de la presente invención por el término "tamaño medio" se entiende el tamaño promedio de la dimensión más grande de cada partícula del material compuesto de la invención. Preferiblemente, las partículas del material compuesto de la invención presentan un tamaño medio de entre 2 nm y 80 μm , más preferiblemente, entre 10 nm y 50 μm , más preferiblemente entre 20 nm y 30 μm , incluso más preferiblemente de entre 50 nm y 15 μm . En una realización preferida, las partículas del material compuesto de la invención presentan un tamaño medio de entre 100 nm y 10 μm , más preferiblemente de entre 200 nm y 5 μm , más preferiblemente de entre 300 nm y 3 μm , incluso más preferiblemente de entre 500 nm y 2 μm . En una realización más preferida, las partículas del material compuesto de la invención presentan un tamaño medio de entre 700 nm y 1 μm , preferiblemente entre 800 nm y 900 nm.

En una realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención se seleccionan de partículas basadas en carbono, partículas de metal, partículas de óxido de metal, partículas de sulfuro, partículas de carburo, partículas de nitruro y mezclas de los mismos.

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas basadas en carbono seleccionadas de nanotubos de carbono, nanohilos de carbono, copos de óxido de grafeno reducido (RGO), nanocintas de carbono, nanovarillas de carbono, nanopuntos de carbono, fullerenos, copos de grafeno, negro de

humo, grafito, nanofibras de carbono y mezclas de los mismos. Preferiblemente, las partículas en el material compuesto de la invención son nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, copos de óxido de grafeno reducido (RGO) o mezclas de los mismos.

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención son estructuras alargadas seleccionadas de nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, nanocintas de carbono, nanovarillas de carbono, nanohilos de carbono y mezclas de los mismos. En otra realización particular, las partículas del material compuesto de la invención son estructuras alargadas que tienen un tamaño medio de entre 0,5 μm y 100 μm , en el que dicho tamaño medio corresponde a la longitud de la estructura alargada. Preferiblemente, las partículas del material compuesto de la invención son estructuras alargadas que tienen un tamaño medio de entre 0,5 μm y 80 μm , preferiblemente de entre 2 μm y 50 μm , más preferiblemente de entre 10 μm y 30 μm , incluso más preferiblemente de entre 15 μm y 25 μm .

En una realización preferida, las partículas en el material compuesto de la invención son nanotubos de carbono (CNT). Preferiblemente, las partículas en el material compuesto de la invención son nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) o mezclas de los mismos.

En una realización preferida, las partículas en el material compuesto de la invención son nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) que tienen un diámetro promedio de entre 0,5 a 3 nm. En una realización más preferida, las partículas en el material compuesto de la invención son nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) que tienen un diámetro promedio de entre 0,5 a 3 nm y una longitud de entre 0,5 μm y 100 μm , preferiblemente una longitud de entre 2 a 30 μm .

En otra realización preferida, las partículas en el material compuesto de la invención son nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que tienen un diámetro promedio de entre 4 a 40 nm, preferiblemente de entre 10 y 30 nm. En una realización más preferida, las partículas en el material compuesto de la invención son nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que tienen un diámetro promedio de entre 4 a 40 nm de diámetro, preferiblemente de entre 10 y 30 nm de diámetro y una longitud de entre 0,5 μm y 100 μm , preferiblemente una longitud de entre 2 a 30 μm .

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto son partículas de metal como plata (Ag), aluminio (Al), oro (Au), bismuto (Bi), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), germanio (Ge), indio (In), iridio (Ir), molibdeno (Mo), neodimio (Nd), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), rodio (Rh), rutenio (Ru), silicio (Si), estaño (Sn), tantalio (Ta), titanio (Ti), tungsteno (W) y cinc (Zn), y sus aleaciones.

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención se seleccionan a partir de dióxido de rutenio (RuO_2), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de iridio (IrO_2), dióxido de zirconio (ZrO_2), dióxido de hafnio (HfO_2), óxido de cinc (ZnO), silicio (Si), titanato de bario (BaTiO_3), titanato de estroncio (SrTiO_3), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de cerio (CeO_2), óxido de indio (In_2O_3) dopado con óxido de estaño (SnO_2) (óxido de indio estaño), óxido de antimonio (Sb_2O_3) dopado con óxido de estaño (SnO_2) (óxido de estaño antimonio), Al_2O_3 dopado con ZnO (óxido de cinc antimonio), óxido de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), platino hierro (FePt), calcogenuros metálicos, tales como: sulfuro de plomo (PbS), fosfuro de galio (GaP), fosfuro de indio (InP), seleniuro de plomo (PbSe), telururo de plomo (PbTe), y mezclas de los mismos. En una realización preferida, las partículas en el material compuesto de la invención se seleccionan a partir de partículas de metal y óxido de metal dopadas con puntos de carbono, más preferiblemente, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de dióxido de titanio dopadas con puntos de carbono.

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de sulfuro de metal seleccionado de disulfuro de molibdeno (MoS_2) disulfuro de tungsteno (WS_2) y mezclas de los mismos.

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de nitruro. Preferiblemente, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de nitruro de boro (BN).

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de núcleo-corteza o partículas de tipo Janus.

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de óxido de metal seleccionado de sílice, alúmina, óxido de titanio (o partículas de titania), óxido de cinc, óxido de níquel, óxido de plata, óxido de cobre y mezclas de los mismos. Preferiblemente, las partículas en el material compuesto de la invención son óxido de titanio, óxido de cinc o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de óxido de metal con tamaños que van de 5 a 200 nm, preferiblemente con tamaños que van desde 10 a 100 nm, más preferiblemente de 30 a 50 nm.

En otra realización particular, las partículas en el material compuesto de la invención se seleccionan de copos de óxido de grafeno reducido / TiO_2 , nanotubos de carbono / TiO_2 , nanopuntos de carbono / TiO_2 , Au / TiO_2 y mezclas de los

Los inventores han encontrado que estas combinaciones particulares amplían el espectro de la actividad fotocatalítica y mejoran la eficiencia del material compuesto de la invención.

Las partículas en el material compuesto de la invención pueden tener la superficie no modificada (pura) o tener la superficie modificada por moléculas unidas a ligando o recubiertas por ligando.

El material compuesto de la invención se puede utilizar como un material autosoportado, o adherido sobre una superficie, o recubierto sobre una superficie de un producto. Así, en una realización particular, la invención se refiere a un producto que tiene al menos una superficie recubierta con el material compuesto de la invención. El producto recubierto con el material compuesto de la invención puede tener una o más superficies recubiertas con el material compuesto de la invención. Preferiblemente, el material compuesto del recubrimiento de la invención, al menos una superficie del producto puede presentar un grosor de entre 10 μm y 1 mm, preferiblemente de entre 30 μm y 750 μm , más preferiblemente de entre 100 μm y 500 μm . Los productos adecuados que pueden recubrirse con el material compuesto de la invención incluyen productos hechos de plástico, vidrio, metales, acero inoxidable y cerámicas.

Procedimiento para la preparación del material compuesto

En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación del material compuesto de la invención, que comprende:

a) proporcionar un polímero termoplástico,

b) proporcionar una dispersión estable de partículas,

c) aplicar la dispersión de partículas de la etapa b) sobre la superficie del polímero de la etapa a) para obtener un recubrimiento de partículas sobre el polímero,

d) imprimir el polímero recubierto obtenido en la etapa c) calentando hasta que el polímero pasa a ser fluido, y presionando la superficie de polímero recubierto con un molde con un molde que tiene patrones micrométricos y / o nanométricos con cavidades, de modo que el polímero llene las cavidades de molde; y

e) enfriar y desmoldar el material compuesto de la etapa d) para obtener un material compuesto que tiene una superficie con textura.

Según la etapa a) del proceso de la invención, se proporciona un polímero termoplástico. Como polímeros termoplásticos adecuados en el proceso de la invención se incluyen poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(fumarato de propileno) (PPF), policianoacrilato (PCA), policaprolactona (PCL), poli(sebacato de glicerol) (PGS), poli(sebacato de glicerol acrilato) (PGSA), polifluoruro de vinilideno (PVDF), policloruro de vinilideno (PVDC), polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), polióxido de fenileno (PPO), policloruro de vinilo (PVC), acetato de celulosa (CA), copolímeros de olefinas cíclicas (COC), etilvinilacetato (EVA), etileno alcohol vinílico (EVOH), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoroetileno-propileno (FEP), perfluoroalcoxi (PEA), etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), polietersulfona (PES), polietileno clorado (CPE), poli(ácido láctico) (PLA), poli(3-hidroxiбутirato) (P3HB), polibutileno adipato (PBA), polietileno adipato (PEA), polibutileno succinato (PBS), polisulfuro de fenileno (PPS), polisulfona (PSU), tereftalato de politrimetileno (PTT), poliuretano (PU), acetato de polivinilo (PVAc), cloruro de polivinilideno (PVDC), estireno acrilonitrilo (SAN), polietercetona (PEEK), polialcohol de vinilo (PVA), polihidroxietilmetacrilato (PHEMA), poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) y mezclas de los mismos.

Según la etapa b) del proceso de la invención, se proporciona una dispersión estable de partículas. Se pueden preparar dispersiones estables de partículas utilizando disolventes apropiados según el tipo de partículas usadas. Cualquier disolvente adecuado para la preparación de una dispersión estable de partículas puede ser empleado, independientemente del polímero utilizado. En realizaciones particulares pueden ser preferidos los disolventes que proporcionan una dispersión de partículas estable que al mismo tiempo, atacan la superficie de polímero y por consiguiente mejorando la incorporación de partículas dispersas en el polímero. Los disolventes preferidos para la preparación de una dispersión estable de partículas incluyen metanol, 2-propanol, cloroformo, tolueno, anisol, ciclohexano, dimetilformamida, metanol, diclorometano, tricloroetano, agua, acetona, acetato de etilo, N-metil-2-pirrolidona y similares. En particular, se prefieren tolueno, dimetilformamida y metanol cuando las partículas son materiales basados en carbono, tales como nanotubos de carbono, nanohilos de carbono, copos de óxido de grafeno reducido (RGO), nanocintas de carbono, nanovarillas de carbono, nanopuntos de carbono, fullerenos, copos de grafeno, negro de humo, grafito, nanofibras de carbono o mezclas de los mismos.

En una realización preferida, cuando el polímero termoplástico proporcionado en la etapa a) del proceso de la invención es PC o PMMA, y las partículas de la dispersión de la etapa b) son TiO_2 y/o ZnO , el disolvente orgánico en la dispersión estable de partículas proporcionadas en la etapa b) es metanol.

En otra realización preferida, cuando el polímero termoplástico proporcionado en la etapa a) del proceso de la

invención es PP o PE, y las partículas en la dispersión de la etapa b) son SWCNT y/o MWCNT, el disolvente orgánico en la dispersión de partículas proporcionadas en la etapa b) es xileno.

En otra realización preferida, cuando el polímero termoplástico proporcionado en la etapa a) del proceso de la invención es PS, y la partícula en la dispersión de la etapa b) es RGO, el disolvente orgánico en la dispersión de partículas proporcionadas en la etapa b) es metanol.

En una realización particular, la dispersión de partículas en la etapa b) del proceso de la invención contiene entre el 0,001 y el 50% en peso de partículas, preferiblemente entre el 0,01 y el 30% en peso, incluso más preferiblemente entre el 0,1 y el 15% en peso de partículas. En una realización preferida, la dispersión de partículas contiene entre el 0,5 y el 10% en peso de partículas, preferiblemente entre el 1 y el 5% en peso de partículas, más preferiblemente entre el 2 y el 3% en peso de partículas. La dispersión de partículas en la etapa b) puede contener entre 0,01 y 20 mg/ml de partículas, preferiblemente de 0,05 a 15 mg/ml, más preferiblemente de 0,1 a 10 mg/ml. En una realización más preferida, la dispersión contiene entre 0,5 y 5 mg/ml, incluso más preferiblemente entre 1 y 3 mg/ml.

La dispersión estable de partículas proporcionadas en la etapa b) puede prepararse mediante la dispersión de partículas en un disolvente adecuado a través de aplicación de ultrasonidos durante el tiempo adecuado para separar agregados de partículas. También puede prepararse la dispersión estable de partículas proporcionadas en la etapa b) puede prepararse alternando aplicación de ultrasonidos en un baño de ultrasonidos o cuerno de ultrasonidos y ciclos de agitación usando una herramienta de dispersión Ultraturax a 10.000 rpm. Otras alternativas conocidas en la técnica para preparar dispersiones estables que son adecuadas para el proceso de la invención incluyen la adición a la dispersión de partículas de aditivos de control de la tensión superficial (tensioactivos), o la modificación de la superficie de partícula por moléculas de ligando unido o no. Tensioactivos adecuados incluyen, entre otros: cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMAB), sodio, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), dodecilsulfato (SDS), TritonX-100, Brij, polietilenglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP) o poliácridamida (PAM). Además, métodos para preparar dispersiones estables se conocen bien en la técnica tal como se informa por W. Yu y H. Xie [*Journal of Nanomaterials*, Volumen 2012, ID de artículo 435873, 17 páginas doi:10.1155/2012/435873]. W. Yu y H. Xie revisa los métodos conocidos en la técnica para preparar una dispersión estable de partículas, así como los métodos para evaluar la estabilidad de dispersiones de partículas.

En particular, la dispersión de partículas se considera que es estable cuando no existe sedimento aparente de nanopartículas apreciable con el tiempo debido a que la concentración o tamaño de partículas de partículas sobrenadantes se mantiene constante con el tiempo. La observación de sedimentación es un método habitual para evaluar la estabilidad de las dispersiones.

Además, la estabilidad de la dispersión de partículas también puede evaluarse por análisis de espectrofotómetro porque hay una relación lineal entre la concentración de nanopartículas sobrenadantes y la absorbancia de partículas sobrenadantes. Los nanomateriales dispersados en fluidos tienen bandas de absorción características en la longitud de onda 190-1100 nm. La dispersión de partículas se considera que es estable cuando la señal de absorción de la dispersión permanece constante con el tiempo, indicando que la concentración o el tamaño de partículas sobrenadantes se mantiene constante, tal como se da a conocer por W. Yu y H. Xie.

Además, el potencial Zeta de la dispersión también puede estar relacionado con la estabilidad de dispersiones. Por tanto, dispersiones con alto valor de potencial Zeta (negativo o positivo) se estabilizan eléctricamente, mientras que dispersiones con potenciales Zeta bajos tienden a coagular o flocular. En general, un potencial Zeta de 25 mV (positivo o negativo) se considera como el valor arbitrario que separa superficies de baja carga de superficies altamente cargadas. Las dispersiones de partículas con potencial Zeta de 40 a 60 mV se considera que tienen buena estabilidad, mientras que aquellas con más de 60 mV se considera que tienen una estabilidad excelente. Por tanto, por ejemplo, cuando una dispersión de partículas de TiO_2 en metanol (0,1-1% en peso) se proporciona en la etapa b), tal como se da a conocer en el ejemplo 4 de la presente solicitud, dicha dispersión presenta un potencial Zeta de -40 mV en un intervalo de pH de 6 a 10, se considera por tanto una dispersión estable de partículas.

En particular, las partículas no deben sufrir agregación y floculación durante el tramo de tiempo del proceso de fabricación, es decir, desde varios minutos a horas o a días.

La dispersión de partículas proporcionadas en la etapa b) del proceso de la invención también puede contener un material aglutinante o matriz. En una realización preferida, este material aglutinante o matriz es el mismo polímero termoplástico proporcionado en la etapa a) del proceso de la invención. El aglutinante puede ser también otra resina de polímero compatible tal como poliácridato, poliuretano, resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de poliéster, resinas termocurables o resinas fotosensibles.

Según la etapa c), la dispersión de partículas de la etapa b) se aplica sobre la superficie del polímero de la etapa a) para obtener un recubrimiento de partículas sobre el polímero.

En una realización particular, la dispersión de partículas se aplica sobre la superficie del polímero en la etapa c) por fundición, por recubrimiento por centrifugación, impresión por serigrafía, impresión por chorro, pulverización asistida

por gas, impresión de bobina a bobina o recubrimiento con rodillo de huecogrado. Preferiblemente, la dispersión de partículas se aplica sobre la superficie del polímero mediante fundición, recubrimiento por centrifugación, pulverización asistida por gas o recubrimiento con rodillo de huecogrado.

En una realización particular, 100 μl de la dispersión de partículas se aplica en 1 cm^2 de superficie polimérica en la etapa c) del proceso de la invención. En otra realización particular, 1 ml de la dispersión de partículas se aplica sobre una superficie polimérica de 6 cm x 6 cm en la etapa c) del proceso de la invención. En otra realización particular, 100 μl de la dispersión de partículas se aplica sobre una superficie polimérica circular que tiene 20 mm de diámetro en la etapa c) del proceso de la invención.

Si es necesario, el exceso de disolvente de la dispersión de partículas puede retirarse por secado a vacío (500 a 20 mbar) o calentando ligeramente.

En una realización particular, la dispersión estable de partículas proporcionadas en la etapa b) del proceso de la invención se aplica sobre la superficie del polímero según la etapa c) en un proceso a gran escala usando un enfoque de recubrimiento por rodillo de huecogrado inverso. En particular, el proceso de recubrimiento por rodillo de huecogrado inverso permite el recubrimiento de líquidos de viscosidades de hasta 1000 mPa.s sobre sustratos, en un intervalo de viscosidades típico de 5-20 mPa.s. El recubrimiento por rodillo de huecogrado hace uso de un rodillo cilíndrico de huecogrado, típicamente un rodillo Anilox. Este rodillo tiene huecogrado en su superficie microcavidades o celdas con diferentes tamaños y formas, tales como cuadrangular, piramidal, trihelicoidal o hexagonal, que determinan la cantidad de fluido de recubrimiento que se aplica. Se pueden lograr grosores de capa en un intervalo de menos de 1 micra hasta 30 micras. También se puede utilizar una varilla de tipo Mayer. En este caso, la cantidad de fluido aplicada se controla por el diámetro del alambre usado para hacer la varilla.

Puede emplearse tratamiento de corona con plasma de oxígeno de la película de polímero para aumentar la energía superficial de la película, y por consiguiente, la adhesión de las partículas recubiertas sobre la superficie.

El cilindro de huecogrado gira en el interior de un depósito con una dispersión de partículas donde pequeñas cantidades de material líquido llenan las cavidades de las celdas. El exceso fuera de las células se retira mediante una cuchilla rascadora. Posteriormente, cuando el cilindro Anilox se descuelga, hace contacto en el lado opuesto con una película de polímero que se mueve a su través. La dispersión de partículas entonces se transfiere a la película de polímero por acción capilar que aparece tras el contacto.

El polímero recubierto obtenido de la etapa c) del proceso de la invención se imprime de acuerdo con la etapa d) calentando hasta que el polímero pasa a ser fluido y presionando la superficie de polímero recubierta con un molde que tiene patrones micrométricos y/o nanométricos con cavidades. Debido al calor y a la presión aplicados durante la etapa de impresión, la movilidad de cadena de polímero aumenta de modo tal que el polímero reblandecido llena las cavidades de molde (véase el esquema en la figura 1). Por otra parte, el flujo de polímero incorpora las partículas depositadas sobre la superficie en la etapa c), que permanecen finalmente incluidas en la matriz del polímero al final del proceso, dando lugar a la formación de características de superficie micro/nanoestructurada reforzada.

Se puede diseñar el molde con las características requeridas y fabricar mediante técnicas de micro-nano fabricación en silicio, cuarzo o cualquier otro material adecuado. Posteriormente, este molde maestro se puede copiar en níquel (Ni) o polímeros tales como polidimetilsiloxano (PDMS), acrilato de poliuretano (PUA), perfluoropoliéter acrilatos (PFPE), etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), teflón o similar, para usarse como molde de trabajo para el proceso de nanoimpresión.

Preferiblemente, la presión aplicada durante la impresión en la etapa d) es de 1 a 200 bar, más preferiblemente entre 10 a 70 bar, aún más preferiblemente entre 20 y 50 bar. En una realización preferida, la temperatura aplicada durante la impresión en la etapa d) es de entre 140 a 180 °C, preferiblemente de entre 150 y 160 °C. En una realización particular, cuando el polímero recubierto de la etapa b) es poliestireno, se aplican una temperatura entre 140 °C y 160 °C y una presión de entre 20 y 50 bar durante la etapa d).

En una realización particular, cuando el polímero recubierto de la etapa c) del proceso de la invención es policarbonato o propileno, se aplican una temperatura de 180 °C y una presión de entre 20 y 50 bar durante la impresión en la etapa d) del proceso de la invención.

En otra realización particular, cuando el polímero recubierto de la etapa b) del proceso de la invención es polietileno, se aplican una temperatura de 140 °C y una presión de entre 20 y 50 bar durante la impresión en la etapa d) del proceso de la invención.

En una realización particular, la etapa de impresión según la etapa d) del proceso se lleva a cabo en un proceso a gran escala de impresión bobina a bobina. Mediante esta técnica, el polímero se alimenta mediante un rodillo desenrollador. A medida que la película se recubre continuamente, otro rodillo empuja y alimenta a los rodillos de impresión. El polímero recubierto de la etapa c) se presiona contra un molde de rodillo mediante un rodillo de presión. La presión aplicada puede ser de 0 MPa hasta 50 MPa. El molde de rodillo es típicamente un modelo maestro de

níquel electroformado o plástico delgado enrollada sobre un cilindro con patrones finos con resolución desde micrométrica a manométrica. En una realización particular, el molde de rodillo es un cilindro sólido con características con patrón en su superficie. En el punto donde el rodillo de impresión hace contacto con el rodillo de presión, la temperatura de este se eleva por encima de la temperatura de transición vítrea del material polimérico. Como tal, cuando el rodillo de presión se presiona contra el molde, el patrón de impresión se transfiere al polímero recubierto de la etapa c). Al mismo tiempo, y debido a la mayor movilidad de polímero a temperatura alta, las partículas impregnan la capa superior del polímero formando el material compuesto con superficie rica en nanopartículas de la invención.

A medida que los rodillos de molde de impresión giran en sentido opuesto, la temperatura de material compuesto disminuye y como resultado, el material compuesto se endurece, y los patrones impresos pueden liberarse del molde en el rodillo de moldeo que se hace rotar en el sentido opuesto. El material compuesto impreso se recoge por un rodillo de rebobinado. La tensión de la película de polímero junto con la velocidad de rodillo es crucial para la calidad del proceso de impresión. En este proceso, son típicas velocidades de película oscilan desde 0,5 hasta 2 m/minuto, con presiones de hasta 10 MPa y con una tensión alimentada de película de 10 a 20 kg.

Por lo tanto, en una realización particular se lleva a cabo la etapa c) utilizando un enfoque de recubrimiento de rodillo de huecogrado inverso, y la etapa d) del proceso de la invención se lleva a cabo por impresión de bobina a bobina.

Según la etapa e) del proceso de la invención, el material compuesto de la etapa d) se enfría y se desmolda para obtener el material compuesto de la invención que tiene una superficie con textura.

En una realización particular, la invención se refiere al material compuesto obtenido por el proceso de la invención. El material compuesto obtenido por el proceso de la invención comprende a) una superficie con textura con una pluralidad de salientes, y b) una porción interior; en el que tanto la superficie con textura como la porción interior comprenden una matriz polimérica y partículas que tienen un tamaño medio de entre 1 nm y 100 μm , en el que el polímero en la matriz polimérica es un polímero termoplástico, y en el que dicho material compuesto está caracterizado porque la cantidad principal de dichas partículas se concentra en la superficie con textura.

La cantidad principal de las partículas concentradas en la superficie con textura del material compuesto refuerzan dicha parte del material compuesto, mejorando las propiedades mecánicas de la superficie con textura, mientras que las propiedades de la porción interior permanecen prácticamente inalteradas. Por lo tanto, una realización particular se refiere al uso del material compuesto como un recubrimiento estructural.

Materiales compuestos con una superficie superrepelente

El área de contacto reducida del material compuesto con superficie con textura de la invención disminuye la adhesión de fluidos tales como aceite o agua, partículas de polvo, entidades biológicas, etc.

En el contexto de la presente invención, una superficie se considera superhidrófoba cuando muestra un ángulo de contacto de agua (WCA) $\geq 150^\circ$, y se considera autolimpiable cuando la histéresis del ángulo de contacto, es decir, la diferencia entre el ángulo de avance (máximo) y retroceso (mínimo), es inferior a 10° . En general, estas superficies se denominan superrepelentes. La superficie con textura de los materiales compuestos de la invención presenta altos ángulos de avance y estático, y una pequeña histéresis de ángulo de contacto en agua y disolventes orgánicos. La figura 3 muestra las propiedades de mojado de materiales compuestos que pertenecen a la invención. Los materiales compuestos mostrados en la tabla que tienen un WCA por encima de 150° se consideran superhidrófobos en el contexto de la presente invención. Además, los materiales compuestos PS-RGO (5 mg / ml de partículas RGO), PC-MWCNT (10 mg / ml de MWCNT) o PE-SWCNT (1 mg / ml de SWCNT) o PP-SWCNT (1 mg / ml SWCNT), pertenecientes a la invención muestran una histéresis de ángulo de contacto por debajo de 10° , y por lo tanto presentan propiedades de autolimpieza.

Por lo tanto, en una realización de la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención como recubrimiento superhidrófobo para repeler líquidos o recubrimiento antipolvo.

En otra realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención en el que las partículas son partículas basadas en carbono, partículas metálicas, partículas de óxido de metal, partículas de sulfuro, partículas de carburos, partículas de nitruros y mezclas de las mismas, como recubrimiento superhidrófobo para repeler líquidos. En una realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto en el que las partículas son partículas basadas en carbono seleccionadas de nanotubos de carbono, nanohilos de carbono, copos de óxido de grafeno reducido (RGO), nanocintas de carbono, nanovarillas de carbono, nanopuntos de carbono, fullerenos, copos de grafeno, negro de humo, grafito, nanofibras de carbono y mezclas de los mismos, como recubrimiento superhidrófobo para repeler líquidos.

Por lo tanto, en otra realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto en el que las partículas son partículas basadas en carbono, partículas de metal, partículas de óxido de metal, partículas de sulfuro, partículas de carburos, partículas de nitruros, y mezclas de los mismos, como repelente de agua o aceite o como recubrimiento antipolvo. Estas superficies han sido denominadas superficies autolimpiables ya que las gotas de agua, partículas se

ruedan fácilmente fuera de las mismas. Por otra parte, las propiedades adhesivas bajas de agua a la superficie de los materiales compuestos mencionados de la invención e impiden o retrasan la formación de hielo y / o reducen la energía requerida para descongelar la superficie. En este sentido, los materiales compuestos mencionados son de particular interés en la industria aeronáutica, especialmente para las alas de aviones y para vehículos que operan por debajo de la temperatura de congelación. Además, la repulsión de agua / aceite del material compuesto de la invención también conduce a una reducción del rozamiento. Estas propiedades son particularmente ventajosas para mejorar el transporte de líquidos en tuberías en muchas plantas de producción, o incluso en envases de productos alimenticios o de consumo para facilitar el drenaje de contenedores. Otra aplicación derivada de la capacidad de repelencia al agua del material compuesto de la invención es la prevención de corrosión en condiciones húmedas.

Propiedades antimicrobianas

En el campo biomédico, o sector de envasado de productos alimenticios, las superficies superrepelentes, tales como el material compuesto de la invención, reducen la proliferación no deseada de bacterias en dispositivos e implantes médicos o envases de productos alimenticios. En particular, la superficie con textura del material compuesto de la invención reduce la colonización bacteriana mediante la disminución del área de adhesión o mediante ruptura mecánica, y las partículas dentro del material compuesto que provocan un efecto bactericida y producen un efecto biocida sinérgico. La figura 5 muestra un gráfico comparativo en el que se representa la tasa promedio de propiedades bactericidas de PMMA (plano) y PMMA nanoimpreso (NI-PMMA), superficie de material compuesto plano de PMMA-TiO₂ y superficie de material compuesto nanoimpreso PMMA-TiO₂ (NI PMMA-TiO₂), superficie de material compuesto plano PMMA-ZnO y superficie de material compuesto nanoimpreso PMMA-ZnO (NI PMMA-ZnO) pertenecientes a la invención.

En una realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención como material antimicrobiano. En otra realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención como recubrimiento antimicrobiano.

Además, en una realización preferida, el material compuesto de la invención comprende partículas con propiedades bactericidas seleccionadas de partículas de metal y/o partículas de óxido de metal, partículas de sulfuro metálico o partículas de nitruro, y mezclas de los mismos. Por lo tanto, en una realización particular, la invención se refiere al uso de los materiales compuestos de la invención en el que las partículas son partículas de metal, de óxido metálico, partículas de sulfuro metálico, partículas de nitruro y/o mezclas de los mismos; o una mezcla de partículas de metal, óxido metálico, sulfuro metálico o nitruro con partículas basadas en carbono o de metal, como recubrimiento antimicrobiano. En una realización preferida, las partículas se seleccionan de partículas de metal y óxido de metal dopadas con puntos de carbono. En otra realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención en el que las partículas son partículas de óxido metálico seleccionado de óxido de titanio (o partículas de titania), óxido de cinc, óxido de níquel, óxido de plata, óxido de cobre, sílica, alúmina y mezclas de los mismos; partículas de sulfuro metálico seleccionado de disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno y mezclas de los mismos; y/o partículas de nitruro de boro, como recubrimiento antimicrobiano.

En otra realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención en el que las partículas son partículas de metal seleccionado de Ag, Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, In, Ir, Mo, Pd, Pt y Ti.

Preferiblemente, las partículas del material compuesto de la invención con propiedades antimicrobianas son ZnO, TiO₂, CuO y Ag o Cu con un tamaño medio de entre 10 y 200 nm, puras o dopadas con partículas basadas en carbono o de metal con un tamaño medio de entre 2 y 100 nm, preferiblemente con un tamaño medio de entre 3 y 100 nm. Más preferiblemente, las partículas del material compuesto de la invención con propiedades antimicrobianas son TiO₂ dopado con puntos de carbono, incluso más preferiblemente las partículas del material compuesto son TiO₂ dopado con puntos de carbono en el que los puntos de carbono tienen un tamaño medio de entre 2 y 5 nm.

En una realización particular, el material compuesto de la invención con propiedades antimicrobianas comprende a) una superficie con textura con una pluralidad de salientes, y b) una porción interior; en el que el material compuesto comprende una matriz polimérica de PMMA y partículas TiO₂ que tiene un tamaño medio de 20 nm, en el que la mayor cantidad de partículas de TiO₂ se concentra en la superficie con textura

En otra realización preferida, el material compuesto de la invención con propiedades antimicrobianas comprende a) una superficie con textura con una pluralidad de salientes, y b) una porción interior; en el que el material compuesto comprende una matriz polimérica de PMMA y partículas de ZnO con un tamaño medio de 20 nm, en el que la mayor cantidad de partículas de ZnO se concentra en la superficie con textura.

En una realización preferida, el material compuesto de superficie enriquecida de la invención con propiedades antibacterianas comprende una superficie con textura de alta densidad de nanopilares o salientes con forma cónica. Dicha topografía mejora las propiedades bactericidas. En una realización más preferida, el material compuesto de la invención presenta salientes de pilares de forma cónica con una altura entre 100 y 200 nm, anchura entre 100 nm y 400 nm y paso entre 100 y 400 nm.

Materiales compuestos con una superficie antirreflectante

La reflexión de la luz en una interfase óptica es un fenómeno indeseable, ya que produce brillos en dispositivos ópticos o de visualización o reduce la eficiencia del confinamiento de luz en los dispositivos fotovoltaicos, como los dispositivos de células solares o de iluminación, tales como LED u OLED.

La superficie con textura del material compuesto de la invención presenta propiedades antirreflectantes. En una realización particular, la superficie con textura del material compuesto de la invención con propiedades antirreflectantes presenta salientes cónicos que tienen una anchura media menor que la longitud de onda visible (400 nm). En otra realización particular, la superficie con textura del material compuesto de la invención con propiedades antirreflectantes presenta una alta densidad de nanopilares o motivos con forma de cono con una anchura entre 100 nm y 300 nm, altura entre 100 y 400 nm y paso entre 100 y 300 nm, preferiblemente alrededor de 250 nm de anchura, 350 nm de altura y paso alrededor de 250 nm.

La superficie con textura antirreflectante del material compuesto de la invención comprende preferiblemente partículas de óxido metálico, partículas de sulfuro metálico o partículas de nitruro y mezclas de los mismos, o una mezcla de partículas metálicas y/u de óxido metálico, sulfuros metálicos o partículas de nitruro con partículas basadas en carbono. Por lo tanto, en una realización particular, la invención se refiere al uso como material antirreflectante del material compuesto de la invención que comprende partículas de óxido metálico (tales como TiO_2 o ZnO) y/o mezclas con partículas metálicas y basadas en carbono. Ventajosamente, además de las propiedades antirreflectantes, estas partículas añaden resistencia mecánica a la superficie con textura del material compuesto de la invención, así como propiedades fotocatalíticas y de autolimpieza a la superficie con textura del material compuesto de la invención.

En otra realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención en el que las partículas son partículas de óxido metálico, seleccionados de sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de níquel, óxido de plata, óxido de cobre y mezclas de los mismos; partículas de sulfuro metálico seleccionado de disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno y mezclas de los mismos; y/o partículas de nitruro de boro como recubrimiento antirreflectante. Preferiblemente, las partículas del material compuesto de la invención con propiedades antirreflectantes se seleccionan de TiO_2 , ZnO con tamaños entre 10-50 nm, puras o dopadas con partículas basadas en metales o carbono con intervalos de tamaño de 3-20 nm, tales como nanopuntos de carbono- TiO_2 y Au-TiO_2 . Estas combinaciones pueden emplearse también para mejorar la eficiencia fotocatalítica.

En una realización preferida, las partículas se seleccionan de partículas de metal y óxido de metal dopadas con puntos de carbono. Preferiblemente, las partículas en el material compuesto de la invención son partículas de dióxido de titanio dopadas con puntos de carbono, incluso más preferiblemente las partículas del material compuesto son TiO_2 dopado con puntos de carbono en el que los puntos de carbono tienen un tamaño medio de entre 2 y 5 nm.

Las superficies poliméricas antirreflectantes tienen una amplia aplicación en áreas tales como sistemas de visualización, de iluminación o de obtención de imágenes, y en particular en dispositivos fotovoltaicos tales como células solares. La reflexión de la luz es crítica en estos dispositivos para el rendimiento, ya que causa pérdidas ópticas y por consiguiente reduce la eficiencia de conversión.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de materiales compuestos de la invención que contienen partículas basadas en carbono

Ejemplo 1a) Preparación de un material compuesto de RGO / PS de la invención

Inicialmente una dispersión estable de 5 mg / ml de RGO se prepara dispersando copos de RGO (1-5 μm de anchura) en etanol, y mediante la aplicación de varios ciclos de tratamiento con ultrasonidos y dispersión utilizando la herramienta de dispersión Ultraturax (10.000 rpm). Entonces, se aplicaron 100 μl de la dispersión de partículas por cm^2 de la superficie de poliestireno mediante recubrimiento por centrifugación a 1000 rpm. El exceso de disolvente se evaporó o se eliminó mediante secado por vacío.

Posteriormente, el polímero recubierto se imprimió con un molde con los motivos con características superhidrófobas negativas estampados sobre los mismo, aplicando calor a una temperatura de 160 °C y 50 bares de presión. Después de enfriar, se desmoldó el material compuesto que tiene una superficie con textura impresa. La figura 2b muestra una imagen SEM del material compuesto preparado que tiene una superficie con textura con pilares de 2 μm x 12 μm .

Ejemplo 1b) Preparación de materiales compuestos de polímero de SWCNT y MWCNT de la invención

Las dispersiones de SWCNT u o-MWCNT (0,01-20 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) se prepararon en metanol, tolueno o xileno. Se llevaron a cabo ciclos de agitación mecánica y ultrasonidos de punta usando una herramienta de dispersión Ultraturax (hasta 10⁴ rpm) para potenciar la dispersión y proporcionar dispersiones estables de nanopartículas. Entonces, se aplicaron 100 μl de la dispersión de partículas por cm^2 de la superficie de polímero (policarbonato, polipropileno o polietileno) a través de recubrimiento por centrifugación a 1000 rpm. Se evaporó o se eliminó el exceso de disolvente mediante

secado por vacío. Posteriormente, se llevó a cabo nanoimpresión para generar una superficie con textura con propiedades superhidrófobas y de autolimpieza.

En una realización particular se preparó una dispersión de MWCNT ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) usando metanol como disolvente. Se usaron ciclos de agitación mecánica y ultrasonidos de punta usando una herramienta de dispersión Ultraturax ($8 \cdot 10^3 \text{ rpm}$) para obtener una dispersión estable de nanopartículas. Un volumen de $200 \mu\text{l}$ se depositó por encima de un película de policarbonato (2 cm^2) mediante recubrimiento por centrifugación (1000 rpm , 1 minuto). La película se calentó para retirar el exceso de disolvente. Se realizó nanoimpresión a 180°C y 7 bares durante 20 minutos para preparar materiales compuestos superhidrófobos.

Ejemplo 2: Caracterización de las propiedades mecánicas del material compuesto del ejemplo 1

Las propiedades mecánicas del material compuesto del ejemplo 1 se midieron por medio de un triboindentador. Las mediciones se llevaron a cabo con un diamante esférico que tiene un radio de punta de $10 \mu\text{m}$. Los ensayos de nanoindentación se llevaron a cabo mediante la aplicación de ciclos de carga y descarga hasta una carga máxima de $200 \mu\text{N}$. los ensayos de nanorayado se realizaron moviendo la sonda de nanoindentación lateralmente mientras se aplica una carga variable de 0 a $300 \mu\text{N}$. Además, los mismos ensayos de nanoindentación y nanorayado se realizaron en una matriz polimérica de poliestireno impreso con el fin de comparar las propiedades mecánicas del material compuesto del ejemplo 1. Los resultados se pueden resumir como sigue:

- los ensayos de nanoindentación mostraron un incremento significativo de la rigidez (hasta un 25%) y un incremento del módulo elástico reducido (hasta un 50%) en el material compuesto con superficie enriquecida de la invención en comparación con la matriz polimérica impresa.

- los ensayos de nanorayado mostraron un incremento significativo de la fuerza normal necesaria para alcanzar el punto crítico de la delaminación (fractura de pilar) para el material compuesto de la invención en comparación con la matriz polimérica impresa.

Los ensayos de nanorayado y nanoindentación descritos anteriormente se llevaron a cabo en otro material compuesto de la invención que tiene una superficie con textura y que comprende una matriz de poliestireno y partículas de nanotubos de carbono concentradas en la superficie con textura. Los ensayos de nanorayado mostraron un incremento de más del $\geq 100\%$ de la fuerza normal necesaria para alcanzar el punto crítico de delaminación (fractura de pilar) para los materiales compuestos impresos en comparación con la matriz polimérica pura. Además, los ensayos de nanoindentación mostraron un incremento de la rigidez de hasta un 25%, así como un incremento del módulo elástico reducido con respecto a la matriz polimérica impresa.

Ejemplo 3: Caracterización de propiedades de mojado de materiales compuestos que pertenecen a la invención

Las propiedades de mojado de agua de diferentes materiales compuestos de superficie enriquecida de la invención que tienen una superficie con textura que consiste en pilares con $2 \mu\text{m}$ de diámetro y $12 \mu\text{m}$ de altura, se midieron utilizando un tensiómetro óptico. Las mediciones de ángulo de contacto de agua dinámico (WCA) se realizaron utilizando un tensiómetro óptico (Attension Theta, Biolin Scientific) y se depositaron gotas de $4 \mu\text{l}$ de agua desionizada sobre la superficie con textura de materiales compuestos de la invención. Las mediciones de los ángulos de contacto de agua WCA de avance y retroceso se realizaron utilizando el método de base inclinable usando una velocidad de inclinación del soporte de muestras de $90^\circ / \text{min}$. Los resultados de mediciones de mojado se resumen en la tabla de la figura 3. Las mediciones de mojado resultantes se resumen en la tabla de la figura 3. Las mediciones de mojado en la tabla de la figura 3 muestran que los materiales compuestos de superficie enriquecida que pertenecen a la invención tienen un ángulo de contacto de agua (WCA) $\geq 150^\circ$, y por lo tanto, se consideran superhidrófobos en el contexto de la presente invención. Además, los PS-RGO ($5 \text{ mg} / \text{ml}$), PC-MWCNT ($10 \text{ mg} / \text{ml}$), PE-SWCNT ($1 \text{ mg} / \text{ml}$) o PP-SWCNT ($1 \text{ mg} / \text{ml}$) que presentan histéresis de ángulo de contacto inferior a los 10° , por lo que también presentan propiedades de autolimpieza.

Ejemplo 4: Preparación de material compuesto de TiO_2 / PMMA de la invención

Con el fin de preparar una película de PMMA, se preparó una disolución de PMMA (5% en peso) en tolueno se depositó en capas sobre un sustrato de PET. Posteriormente, se depositó sobre la película delgada de PMMA una dispersión estable de partículas de titania ($10\text{-}30 \text{ nm}$) en metanol ($0,1\text{-}1\%$ en peso) mediante recubrimiento por centrifugación. La dispersión de partículas de titania tenía un potencial Zeta de -40 mV en un intervalo de pH de 6 a 10. Después, el sustrato se imprimió con un molde antirreflectante basado en las estructuras del ojo de la polilla (Temicon, HT-AR-02) mediante la aplicación de 170°C de temperatura y 45 bares de presión. Como resultado, se crea una superficie antirreflectante con motivos nanoscópicos reforzados con nanopartículas de TiO_2 . En la figura 2c se muestra la imagen SEM de la superficie con textura del material compuesto resultante de la invención.

Ejemplo 5: Caracterización de propiedades ópticas del material compuesto de TiO_2 /PMMA del ejemplo 4

Se determinaron la reflectancia y la transmitancia total se caracterizaron de polímero de PMMA plano (PMMA plano), PMMA con textura (PMMA AR), TiO_2/PMMA (PMMA + 0,1% en peso de TiO_2 plano), y PMMA enriquecido en TiO_2 nanoimpreso (PMMA + 0,1% en peso de TiO_2 AR) usando un espectrofotómetro equipado con una esfera integradora. Se tomaron tres mediciones para cada muestra en diferentes puntos de la muestra. La figura 4 muestra la reflectancia total (figura 4a) y la transmitancia total (figura 4b) en el intervalo del espectro visible (400-700 nm) de las muestras medidas.

La reflectancia total obtenida de la película plana de PMMA fue de alrededor del 7% para todo el intervalo estudiado, mientras que la reflectancia correspondiente al material compuesto plano con el 0,1% de TiO_2/PMMA fue mayor que el 8% (figura 4a). Por lo tanto, las partículas aumentaron la reflectividad del material compuesto. Por otro lado, la reflectancia total de las películas impresas de PMMA disminuyó hasta el 4%, y fueron inferiores al 4% para el material compuesto de TiO_2/PMMA impreso (PMMA + 0,1% en peso de TiO_2 AR) que pertenece a la invención. Las mediciones de transmitancia total en la figura 4b muestran el mismo comportamiento.

Ejemplo 6: Caracterización de propiedades fotocatalíticas del material compuesto de TiO_2/PMMA del ejemplo 4

La actividad fotocatalítica del material compuesto de TiO_2/PMMA del ejemplo 4 se midió siguiendo la degradación de la rodamina-B (RhB) bajo luz UV. Para esto, se preparó una disolución acuosa de RhB y se monitorizó su degradación con luz UV (Honle UV 400 F / 2 400 W; longitud de onda: 260-600 nm) después de intervalos de tiempo de 10 min siguiendo la intensidad del pico característico de RhB a 554 nm, utilizando un espectrofotómetro (Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR).

En la figura 4c se muestran las mediciones de tasa de degradación fotocatalítica de RhB para las superficies de AR impresas y TiO_2/PMMA . La eficiencia de degradación se define como C/C_0 , donde C_0 es la concentración inicial de RhB después de un periodo de 30 min en oscuridad durante la adsorción de equilibrio y C es la concentración de RhB tras la irradiación. Como se muestra en la figura 4C, todas las superficies de material compuesto mostraron una mejora significativa de eficiencia de fotodegradación y el rendimiento catalítico aumentó a medida que aumentó la relación de carga en la película. Se obtuvo una eficiencia de fotodegradación de aproximadamente el 60% después de 50 min para el material compuesto impreso del 1% en peso de TiO_2/PMMA AR.

Ejemplo 7: Caracterización de las propiedades mecánicas del material compuesto de TiO_2/PMMA del ejemplo 4

Las propiedades mecánicas del material compuesto de TiO_2/PMMA del ejemplo 4 se evaluaron por medio de ensayos de rayado, así como de mediciones de indentación realizados con un nanoindentador (HYSITRON TI-950-TriboIndenter) y se compararon con los correspondientes a una película de polímero de PMMA impresa. El análisis de las mediciones aportó los siguientes resultados:

1. Las propiedades mecánicas de las superficies se estudiaron con el nanoindentador realizando ciclos de carga y descarga incrementales hasta que se alcanzó una carga final de 500 μN . En estas condiciones, la máxima penetración de la punta fue de 140 nm para PMMA y de 125 nm para el material compuesto de TiO_2/PMMA del ejemplo 4. La inferior penetración de punta en la superficie con textura del material compuesto de la invención indica un incremento en la dureza. Además, los ensayos de nanoindentación revelaron un aumento del módulo elástico reducido (de hasta el 31%) y un incremento de hasta el 37% de la rigidez aparente de la superficie con textura del material compuesto de TiO_2/PMMA del ejemplo 4.

2. Los ensayos de nanorayado realizados mediante la aplicación de una fuerza constante de 500 μN permitieron determinar el coeficiente de fricción de la superficie para ambas superficies. El nanomaterial compuesto con superficie rica de TiO_2/PMMA nanoimpresa mostró un valor para el coeficiente de fricción superior (de hasta el 40%) que la película de PMMA impresa.

Ejemplo 8: Caracterización antimicrobiana de materiales compuestos de TiO_2 / PMMA y ZnO / PMMA de la invención

Fabricación de nanomaterial compuesto de TiO_2 -PMMA

Inicialmente se preparó una dispersión de nanopartículas de TiO_2 en metanol (1% en peso) por tratamiento con ultrasonidos. Posteriormente, la superficie de una película de PMMA se recubrió mediante centrifugación con la dispersión. Sobre esta película, se fabricó una estructura de nanoconos de nanomaterial compuesto mediante nanoimpresión a 170°C y 45 bares durante 5 minutos siguiendo el proceso de la invención.

Fabricación de nanomaterial compuesto de ZnO -PMMA

Inicialmente se preparó una dispersión de nanopartículas de ZnO en metanol (1% en peso) por tratamiento con ultrasonidos. Posteriormente, la superficie de una película de PMMA se recubrió mediante centrifugación con la dispersión. Sobre esta película se fabricó una estructura de nanoconos de nanomaterial compuesto por nanoimpresión a 170°C y 45 bares durante 5 minutos siguiendo el proceso de la invención.

Caracterización de las propiedades antimicrobianas:

- *Cultivo de bacterias y ensayos de viabilidad*

5 *Staphylococcus Aureus* (*S. aureus*), una bacteria Gram-positiva que expresa la proteína fluorescente verde (GFP), se empleó como bacterias modelo para evaluar las propiedades antibacterianas de las superficies de material compuesto de PMMA impresas. Se sometieron a prueba tres réplicas de cada PMMA puro de comparación, material compuesto de PMMA-TiO₂ plano, material compuesto de superficie enriquecida de PMMA-TiO₂ de la invención (NI PMMA-TiO₂), material compuesto de PMMA-ZnO y material compuesto de superficie enriquecida de PMMA-ZnO de la invención (NI PMMA-ZnO). *S. aureus* se cultivó durante una noche en medio de cultivo Luria Broth (LB) suplementado con eritromicina a una concentración de 1 µg / ml durante la noche a 37 °C agitando a 250 rpm. Todos los sustratos de PMMA se colocaron en microplacas de 12 pocillos. El cultivo durante una noche de *S. aureus* se diluyó 100 veces. Se incubaron 2 ml de esta suspensión bacteriana sobre cada sustrato. Después de 30 minutos, se retiró LB y se reemplazó con medio nuevo. Se permitió entonces que se cultivase *S. Aureus* sobre los diferentes sustratos durante 6 horas.

15 Después del tiempo de incubación, el medio se retiró y los sustratos se lavaron con PBS 1X dos veces. A continuación, los materiales compuestos de PMMA-TiO₂ se sumergieron en PBS y se expusieron a luz UV durante 1 minuto. Después, los sustratos se lavaron dos veces usando PBS y se tiñeron con yoduro de propidio a una concentración de 0,13 µl / ml en tampón Tris HCl a pH 7,4 durante 15 minutos. Finalmente, los sustratos se lavaron dos veces con tampón de PBS y se montaron para ser visualizados en un microscopio de fluorescencia.

25 Las propiedades antibacterianas de los materiales compuestos de PMMA impresos se evaluaron mediante microscopía de fluorescencia. El número total de células de *S. Aureus* adheridos a las superficies se determinó mediante la emisión de fluorescencia verde de GFP, mientras que las células muertas se tiñeron de rojo por yoduro de propidio. El número de células vivas y muertas se contabilizó usando el software de análisis de imágenes de NIH Image J y se representó gráficamente como porcentajes de células vivas y muertas.

- *Caracterización de las propiedades antimicrobianas tras la irradiación UV*

30 *S. Aureus* se cultivó sobre los tres sustratos diferentes durante 6 horas sobre sustratos de PMMA-TiO₂ y PMMA-ZnO. Posteriormente, los materiales compuestos de PMMA-TiO₂ se expusieron a luz UV (Honle UV 400 F / 2 400 W; longitud de onda: 260-600 nm) durante 1 minuto. Entonces, ambos sustratos se tiñeron con yoduro de propidio para cuantificar la viabilidad de *S. Aureus* por microscopía de fluorescencia.

35 La figura 5 muestra el resumen de los ensayos de viabilidad para la evaluación de las propiedades antibacterianas de la muestra. La figura 5 muestra que solo el 5% de las bacterias estaban muertas sobre la película polimérica de PMMA plana. El material compuesto de PMMA-TiO₂ plano aumentó el porcentaje bactericida hasta un 20%, mientras que el material compuesto de PMMA-ZnO plano de la invención aumentó el porcentaje bactericida hasta un 50%. Sin embargo, el efecto bactericida se mejoró hasta un 90% por los materiales compuestos de PMMA / TiO₂ (NI PMMA-TiO₂) y PMMA / ZnO (NI PMMA-ZnO) de la invención.

Ejemplo 9: Preparación de material compuesto de TiO₂-CD/PMMA de la invención

45 Se prepararon puntos de carbono mezclando 3 g de ácido cítrico y 6 g de urea en 20 ml de agua desionizada. Esta mezcla se calentó en un microondas doméstico (800 W) durante 3 minutos. Entonces, el sólido se diluyó en agua desionizada y se centrifugó (10.000 rpm, 10 minutos) para retirar los aglomerados. Después de la centrifugación, el sobrenadante contenía una solución de puntos de carbono estable (2-5 nm). TiO₂ dopado con puntos de carbono (TiO₂-CD) se prepararon mezclando 5 mg de TiO₂ con 5 ml de solución estable de puntos de carbono. Después de agitar 24 horas a temperatura ambiente, la mezcla se centrifugó y el precipitado resultante contenía las nanopartículas de TiO₂-CD.

50 Para preparar una película de PMMA, una solución de PMMA en tolueno (7,5 % en peso) se dispuso en capas sobre un sustrato de PET. Posteriormente, una dispersión estable de TiO₂-CD en metanol (0,1-1 % en peso) se depositó sobre la película delgada de PMMA mediante recubrimiento por centrifugación. Después, el sustrato se imprimió presionando un molde antirreflectante de tipo ojo de polilla (Temicon, HTAR- 02) mientras se aplica calor hasta 170°C de temperatura y 45 bares de presión. Como resultado, una superficie antirreflectante se crea con motivos nanoscópicos reforzados con nanopartículas de TiO₂-CD.

60 Ejemplo 10: Caracterización de propiedades fotocatalíticas visibles del material compuesto de TiO₂ CD/PMMA del ejemplo 9

65 Se midió la tasa de degradación fotocatalítica de rodamina-B (RhB) para el material compuesto de TiO₂/PMMA del ejemplo 9 bajo luz visible. Para esto, se preparó una disolución acuosa de RhB y su degradación con luz visible (White LED; 20 vatios, longitud de onda: 400-700 nm) se monitorizó después de intervalos de 15 minutos de tiempo siguiendo la intensidad del pico característico de RhB a 554 nm usando un espectrofotómetro (Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR).

La figura 6A muestra la capacidad fotocatalítica de materiales compuestos de TiO_2 -CD /PMMA que tienen diferentes cantidades de TiO_2 -CD evaluadas con respecto a degradación de RhB con el tiempo. Una superficie impresa sin TiO_2 -CD se usó como muestra de control. La eficiencia de degradación se define en el presente documento como C/C_0 , donde C_0 es la concentración inicial de RhB después de 30 min en la oscuridad durante la adsorción de equilibrio con la superficie y C es la concentración de RhB a los intervalos de irradiación de 15 min. Como muestra la figura, todas las superficies de material compuesto mostraron un aumento en fotodegradación con el tiempo de exposición. El rendimiento catalítico aumentó a medida que aumentó la relación de carga sobre la película. El control (control de PMMA-AR) mostró una leve disminución en la emisión de fluorescencia de RhB que se atribuye al efecto fotodecolorante directo de la luz intensa sobre la molécula secundaria. Se obtuvo una eficiencia de fotodegradación de aproximadamente el 50 % de degradación en 250 min para el material compuesto impreso de 1% de TiO_2 -CD/PMMA AR.

Ejemplo 11: Caracterización antimicrobiana de materiales compuestos de TiO_2 -CD/PMMA de la invención

- Cultivo de bacterias y ensayos de viabilidad

El material compuesto de superficie enriquecida de PMMA- TiO_2 de la invención (NI PMMA- TiO_2), material compuesto de superficie enriquecida de PMMA- TiO_2 -CD de la invención (NI PMMA- TiO_2 -CD) se fabricaron siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 9.

Staphylococcus Aureus (*S. Aureus*), una bacteria Gram-positiva que expresa la proteína fluorescente verde (GFP), y *Escherichia Coli* (*E.coli*), una bacteria Gram-negativa, se emplearon como bacterias modelo para evaluar las propiedades antibacterianas de las superficies de material compuesto de PMMA impresas. Se sometieron a prueba tres réplicas de cada PMMA puro de comparación, material compuesto de superficie enriquecida de PMMA- TiO_2 de la invención (NI PMMA- TiO_2), material compuesto de superficie enriquecida de PMMA- TiO_2 -CD de la invención (NI PMMA- TiO_2 -CD). *S. Aureus* se cultivó durante la noche en medio de Luria Broth (LB) suplementado con eritromicina a una concentración de 1 μg / ml durante la noche a 37 °C agitando a 250 rpm. *E. coli* se cultivó durante la noche en medio de Luria Broth (LB) a 37 °C agitando a 250 rpm. La capacidad antibacteriana de la superficies se evaluó según la norma ISO n.º 27447:2009, titulada: Cerámicas finas (cerámicas avanzadas, cerámicas de técnica avanzada) -- Método de ensayo para la actividad antibacteriana de materiales fotocatalíticos semiconductores (del inglés, *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials*). Para esto, una suspensión bacteriana de $2 \cdot 10^5$ células de bacterias/ml se inocula sobre los sustratos impresos y entonces se expuso durante 1 hora a luz visible (White LED; 20 vatios, longitud de onda: 400-700 nm). Después del tiempo de exposición, los sustratos se lavaron tres veces con medio de caldo de polisorbato de lecitina de digestión de caseína de soja (SCDLP). Entonces, diluciones en serie de 10 veces del volumen recuperado se colocaron en placa sobre una placa de Petri de agar y se incubaron durante 24 horas. Después del tiempo de incubación se contó el número de colonias correspondientes a las bacterias que sobreviven.

Las figuras 6B y 6C muestran en números absolutos las células de bacterias de *S.aureus* y *E.coli* que sobrevivieron después del periodo de iluminación para los diferentes sustratos. Los resultados muestran que el número de bacterias total recuperadas disminuyó sobre el material compuesto de superficie enriquecida de NI PMMA- TiO_2 -CD de la invención en comparación con el material compuesto de superficie enriquecida de NI PMMA- TiO_2 y PMMA- TiO_2 de la invención y el PMMA puro.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende a) una superficie con textura con una pluralidad de salientes, y b) una porción interior; en el que tanto la superficie con textura y la porción interior comprenden una matriz polimérica y partículas que tienen un tamaño medio de entre 1 nm y 100 μm , en el que el polímero en la matriz polimérica es un polímero termoplástico; y en el que dicho material compuesto está caracterizado porque la mayor cantidad de dichas partículas se concentra en la superficie con textura.
2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los salientes en la superficie con textura presentan una altura entre 5 nm y 1000 μm , una anchura entre 5 nm y 1000 μm y un intervalo entre los salientes de 5 nm a 1000 μm .
3. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que entre el 30% y el 99% en peso de la cantidad total de las partículas en el material compuesto se concentra en la superficie con textura, preferiblemente entre el 60 y el 90% en peso.
4. Material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas se seleccionan de partículas a base de carbono, partículas de metal, partículas de óxido metálico, partículas de sulfuro, partículas de carburo, partículas de nitruro y mezclas de las mismas.
5. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las partículas basadas en carbono se seleccionan de nanotubos de carbono, nanohilos de carbono, copos de óxido de grafeno reducido, nanocintas de carbono, nanovarillas de carbono, nanopuntos de carbono, fullerenos, copos de grafeno, negro de humo, grafito, nanofibras de carbono y mezclas de los mismos.
6. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las partículas de óxido metálico se seleccionan de sílica, alúmina, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de níquel, óxido de plata, óxido de cobre y mezclas de los mismos; en el que las partículas de sulfuro metálico se seleccionan de disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno y mezclas de los mismos; en el que las partículas de nitruro son partículas de nitruro de boro, y en el que las partículas de metal se seleccionan de Ag, Al, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, In, Ir, Mo, Nd, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Ti, W, Zn y sus aleaciones.
7. Material compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero termoplástico se selecciona de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(fumarato de propileno) (PPF), policianoacrilato (PCA), policaprolactona (PCL), poli(sebacato de glicerol) (PGS), poli(sebacato de glicerolacrilato) (PGSA), polifluoruro de vinilideno (PVDF), policloruro de vinilideno (PVDC), polietilenotereftalato (PET), polibutilenotereftalato (PBT), polióxido de fenileno (PPO), policloruro de vinilo (PVC), acetato de celulosa (CA), copolímeros de olefinas cíclicas (COC), etilvinilacetato (EVA), etileno alcohol vinílico (EVOH), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoroetileno-propileno (FEP), perfluoroalcoxi (PEA), etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), polietersulfona (PES), polietileno clorado (CPE), poli(ácido láctico) (PLA), poli(3-hidroxibutirato) (P3HB), polibutileno adipato (PBA), polietileno adipato (PEA), polibutileno succinato (PBS), polisulfuro de fenileno (PPS), polisulfona (PSU), tereftalato de politrimetileno (PTT), poliuretano (PU), acetato de polivinilo (PVAc), cloruro de polivinilideno (PVDC), estireno acrilonitrilo (SAN), polietercetonas (PEEK), polialcohol de vinilo (PVA), polihidroxietilmetacrilato (PHEMA), poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) y mezclas de los mismos.
8. Proceso para preparar el material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar un polímero termoplástico,
 - b) proporcionar una dispersión estable de partículas,
 - c) aplicar la dispersión de partículas de la etapa b) sobre la superficie del polímero de la etapa a) para obtener un recubrimiento de partículas sobre el polímero,
 - d) imprimir el polímero recubierto obtenido en la etapa c) calentando hasta que el polímero pasa a ser fluido, y presionando la superficie del polímero recubierto con un molde que tiene patrones micrométricos y/o nanométricos con cavidades, de manera que el polímero llena las cavidades de molde; y
 - e) enfriar y desmoldar el material compuesto de la etapa d) para obtener un material compuesto que tiene una superficie con textura.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la dispersión en la etapa b) contiene entre el 0,001 y el 50% en peso de partículas.

- 5
10. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que las partículas se aplican sobre la superficie del polímero mediante fundición, recubrimiento por centrifugación, impresión por serigrafía, impresión por chorro, pulverización asistida por gas, impresión de bobina a bobina o recubrimiento con rodillo de huecogrado.
11. Material compuesto obtenido por el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
- 10
12. Uso del material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 11 como recubrimiento estructural.
13. Uso del material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 11 como recubrimiento superhidrófobo para repeler líquidos o recubrimiento antipolvo.
- 15
14. Uso del material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 11 como recubrimiento antirreflectante, antimicrobiano o fotocatalítico.
15. Producto que tiene al menos una superficie recubierta con el material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 11.
- 20

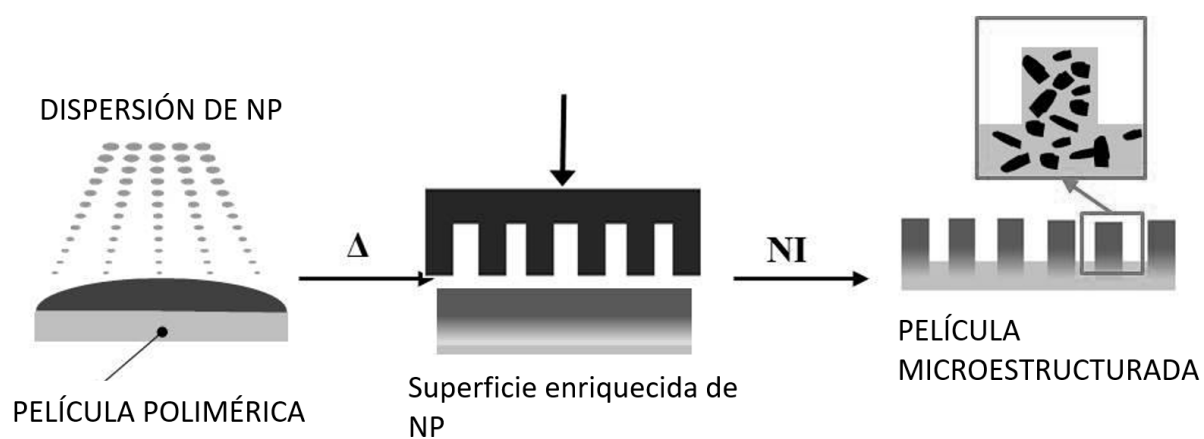


Figura 1

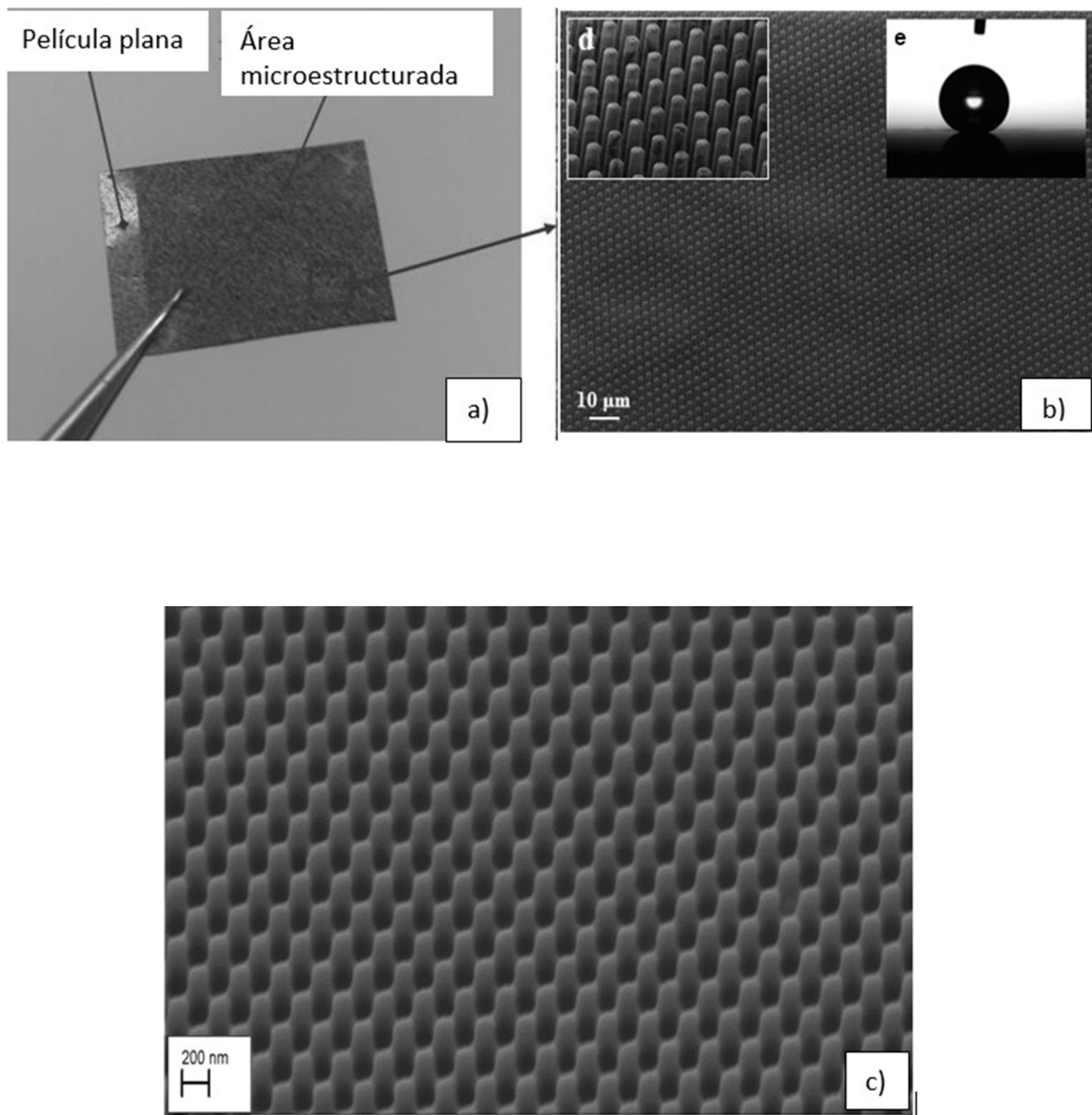


Figura 2

Muestra	WCA/°	Ángulo de deslizamiento/°	Histéresis/°
PS	151±1	16±2	24±6
PS-RGO (5 mg·ml ⁻¹)	160±2	10±2	8±3
PC	148±3	17±3	21±4
PC-RGO (5 mg·ml ⁻¹)	164±4	5±3	10±2
PC-MWCNT (1 mg·ml ⁻¹)	153±2	17±3	18±1
PC-MWCNT (10 mg·ml ⁻¹)	164±5	9±1	8±3
PE	159±2	<10	<5
PE-SWCNT (1 mg·ml ⁻¹)	159±3	<10	<5
PP	151±1	<5	<5
PP-SWCNT (1 mg·ml ⁻¹)	151±1	<5	<5

Figura 3

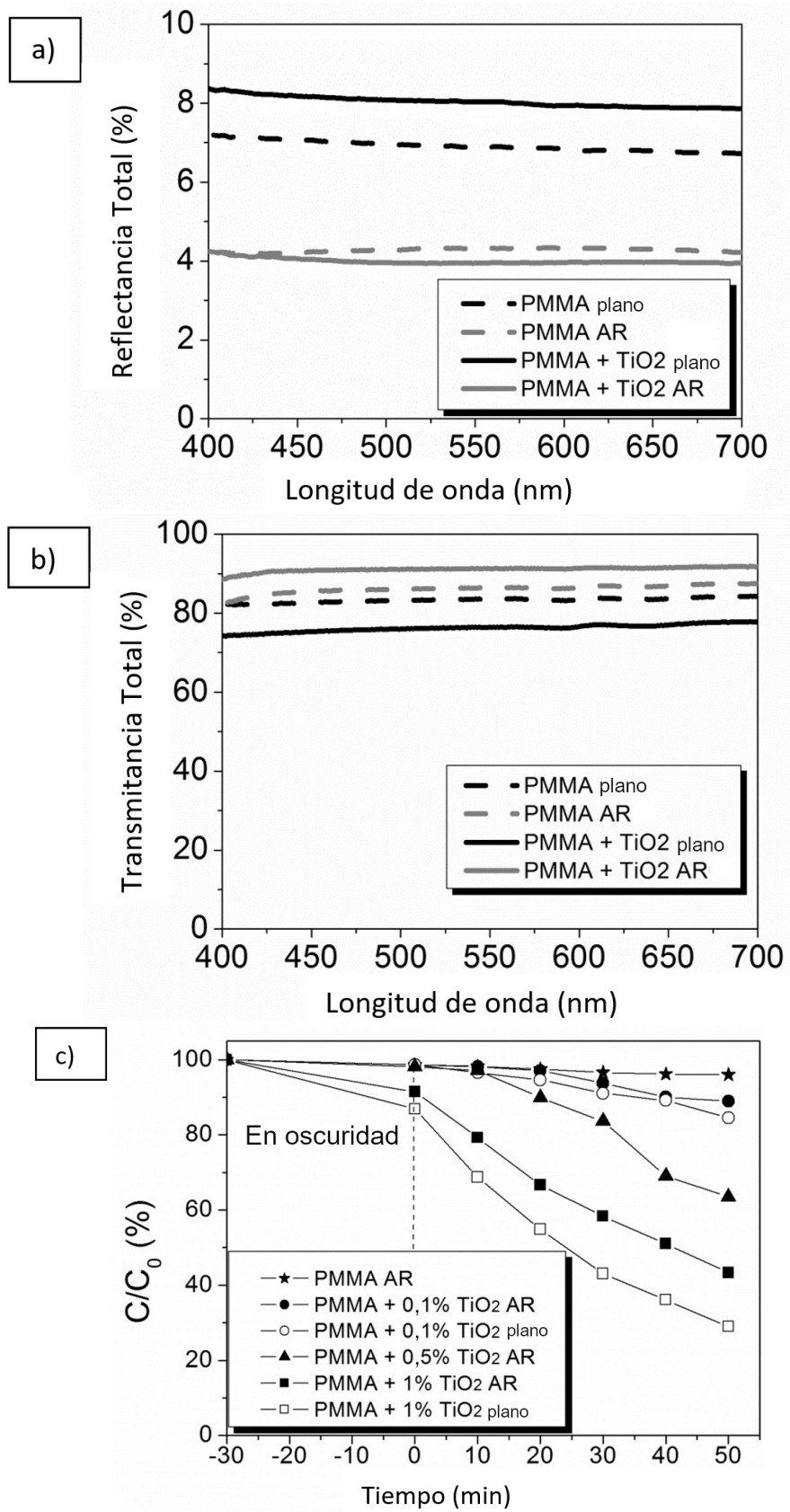


Figura 4

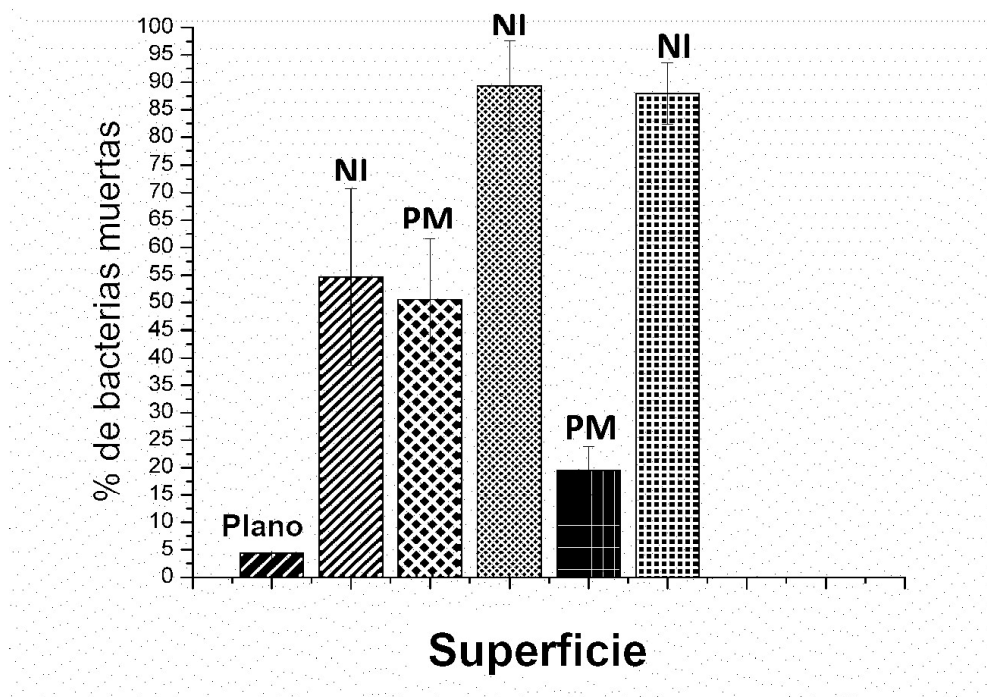


Figura 5

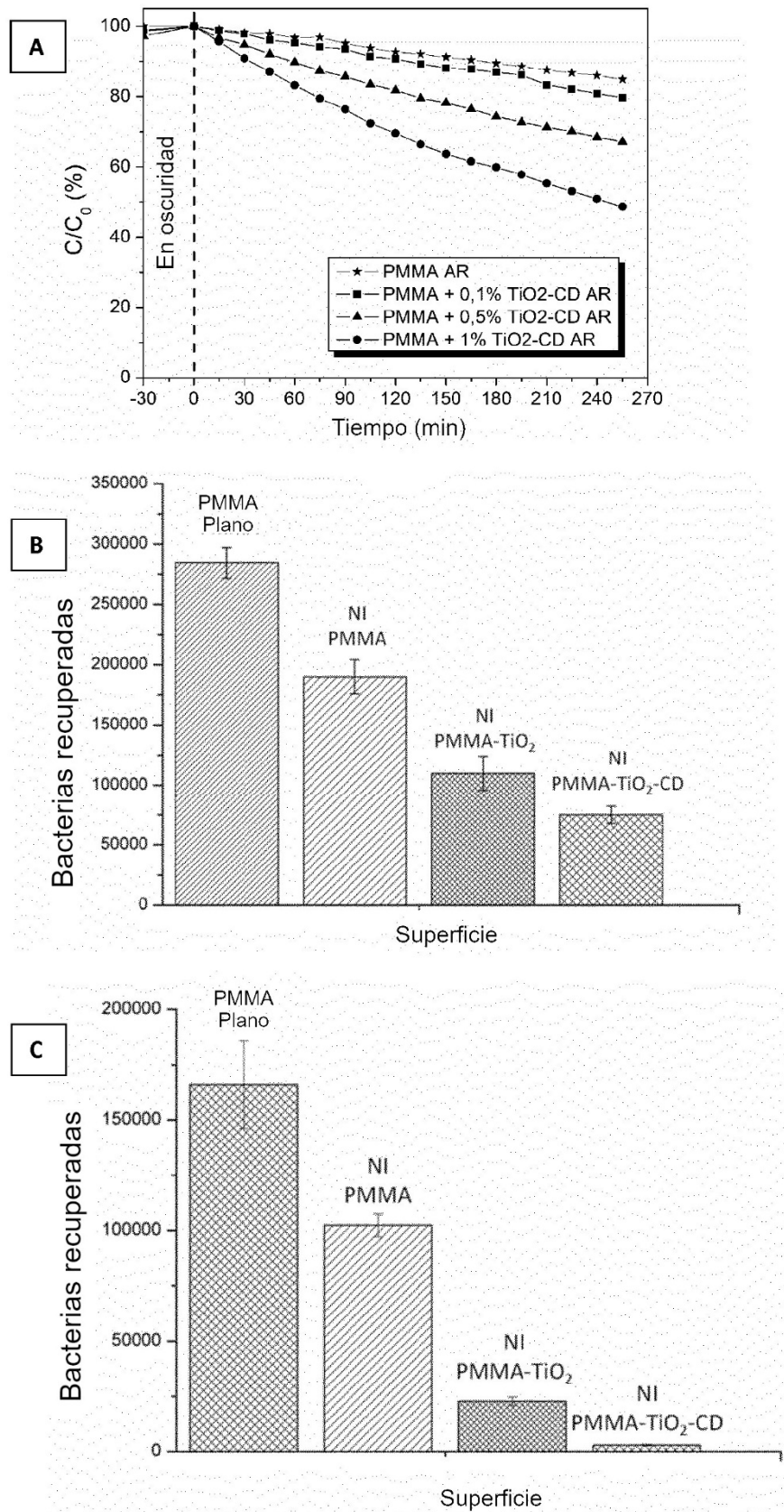


Figura 6