

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
19 de junio de 2014 (19.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/091052 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C08F 2/48 (2006.01) C08F 12/08 (2006.01)
C08F 20/18 (2006.01) C08G 59/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070871

(22) Fecha de presentación internacional:

12 de diciembre de 2013 (12.12.2013)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201231928

12 de diciembre de 2012 (12.12.2012)

ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **PALACIOS CUESTA, Marta**; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ, Juan**; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **GARCÍA BALLESTEROS, Olga**; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER MATERIALS WITH STRUCTURED SURFACES, THE MATERIALS THUS PRODUCED AND THE APPLICATIONS THEREOF

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS CON SUPERFICIES ESTRUCTURADAS, LOS MATERIALES ASÍ OBTENIDOS Y SUS APLICACIONES

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing structured surfaces by means of the controlled formation of creases of variable dimensions. The method is based on light irradiation and simultaneous heating of a photosensitive solution. The surface structures are created in a few minutes. Furthermore, this method allows the incorporation of separate functional monomers and copolymers and/or loads as additives in the initial mixture, that can provide the surface with functionality without requiring additional functionalisation steps.

(57) Resumen: Se describe un procedimiento para la obtención de superficies estructuradas mediante la formación controlada de arrugas de dimensiones variables. El método se basa en la irradiación con luz y calentamiento simultáneo de una disolución fotosensible. La obtención de las estructuras superficiales se lleva a cabo en pocos minutos. Además, este método permite la incorporación de distintos monómeros funcionales y de copolímeros y/o cargas como aditivos en la mezcla inicial que pueden dotar a la superficie de funcionalidad sin necesidad de etapas adicionales de funcionalización.



WO 2014/091052 A1

**PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS CON
SUPERFICIES ESTRUCTURADAS, LOS MATERIALES ASÍ OBTENIDOS Y SUS
APLICACIONES**

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención puede ser aplicada a diversos campos que pueden ir desde los recubrimientos de distintos materiales al campo de los biomateriales. Además de controlar la topografía superficial, se pueden obtener superficies químicamente funcionalizadas. Las aplicaciones de este tipo de superficies con mojabilidad controlada incluyen los recubrimientos para cristales, textiles o pinturas autolimpiables y superficies antiadherentes o antibacterianas. También permitiría su utilización en procesos en los que se precisa un control de la adhesión/fricción. En los campos de la optoelectrónica y de la óptica, las superficies con arrugas controladas pueden ser aplicadas en sensores y son potencialmente interesantes para la fabricación de dispositivos delgados y flexibles como transistores y diodos. Asimismo, si las estructuras generadas poseen tamaños entorno a la longitud de onda de la luz se podrían obtener propiedades reflectantes/antireflectantes y, por tanto, podrían ser utilizadas para otras aplicaciones ópticas como paneles solares, lentes o espejos entre otros.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Hay numerosas propiedades en los materiales poliméricos como la adhesividad, la mojabilidad o la biocompatibilidad, que dependen casi en exclusiva de su superficie. En ocasiones, por tanto, la adaptación de un material a una determinada aplicación requiere del diseño de su superficie. Así, aparte de las propiedades mecánicas del material, para adaptarlo y adecuarlo a su uso final, se debe considerar a que medio va estar expuesto, es decir, tener en cuenta la interfase. Son dos los factores que juegan un papel fundamental en las propiedades finales de la superficie de un material: la funcionalidad y la estructura.

La primera requiere, normalmente, tratamientos químicos o físicos que modifican la parte más superficial del material. La segunda se realiza mediante distintos métodos de fabricación que se pueden agrupar en dos grandes familias: Las técnicas "*bottom-up*" y "*top-down*". La combinación de ambos aspectos requiere varias etapas y procesos de larga duración.

La unión estructura y funcionalidad dentro del mismo material requiere, por tanto, la consecución de etapas de funcionalización con etapas de estructuración en procesos, por tanto, multietapa, largos y a menudo costosos.

La formación de arrugas superficiales se han ido desarrollando durante la década pasada (A. Schweikart, A. Fery, *Microchim Acta*, 165, 249, 2009). La gran mayoría de los métodos de formación de arrugas superficiales se basan en la utilización de sistemas bicapa; En las que una de las capas suele ser un material flexible (habitualmente polidimetilsiloxano (PDMS)) y sobre ésta, se deposita una delgada capa de un material más rígido (película metálica, capa inorgánica o polimérica) que como requerimiento inicial debe poseer un módulo de Young mucho más grande que el del PDMS. El primer método descrito consistió en la evaporación de aluminio sobre el material flexible. La cobertura de metal se realiza sobre las películas poliméricas de PDMS una vez expandidas térmicamente, que, al volverse a enfriar a temperatura ambiente, se contraen formando arrugas en la capa superior metálica.

Otro método empleado para la obtención de esta capa superior rígida es mediante la oxidación de la propia película de PDMS (con corriente de UV-ozono o con plasma). Para llevar a cabo este procedimiento se utilizan máquinas de estiramiento mecánico para las películas de PDMS en vez de hacerlo térmicamente. Aunque este método tiene la ventaja de utilizar un único material y no necesita la utilización de metales, la capa superior tiene la limitación de ser muy frágil, por lo que estas muestras sufren frecuentemente craqueos.

La utilización como capa rígida de coberturas de carácter polimérico es posterior. Se han descrito sistemas como poliestireno sobre PDMS expandido o multicapas de polielectrolitos con el módulo de Young muy superior al PDMS. Dependiendo de cada método, se pueden crear microestructuras de arrugas superficiales que van desde los 150 nm hasta los cientos de micras.

La complejidad de estas metodologías y la necesidad de utilizar soportes flexibles han limitado, en gran medida, su desarrollo industrial. Hasta ahora, sólo dos grupos de investigación han publicado recientemente la preparación de arrugas mediante la utilización de reacciones de fotopolimerización para dos sistemas concretos y utilizando montajes experimentales muy diferentes al descrito en esta patente.

El primero de los métodos descritos, consiste en la irradiación UV en dos pasos de una mezcla de acrilatos, (R. Schubert, T. Scherzer, M. Hinkefuss, B. Marquardt, J. Vogel, M. R. Buchmeiser, *Surf. Coat. Technol.*, 203, 1844, 2009) donde, en primer lugar, se irradia con una lámpara de excímero, luz monocromática de Xenón (<230 nm) con baja penetración en

acrilatos (<500 nm), que polimeriza sólo la capa superior de la disolución fotosensible. Esta capa polimeriza gradualmente a lo largo de su espesor y queda flotando sobre las capas inferiores, en disolución, aún no polimerizadas. De esta manera consiguen formar las arrugas superficialmente. Para congelar este cambio estructural se realiza una segunda irradiación con una lámpara de mercurio, con mayor poder de penetración, que acaba polimerizando la totalidad de la película en todo su espesor.

El segundo método descrito, desarrollado por J. Crosby y colaboradores, plantea la creación de arrugas a partir de la irradiación UV de disoluciones acrílicas, de mezclas de monómeros acrílicos mono- y poli-funcionales, sometidas superficialmente a una corriente de oxígeno controlada (D. Chandra, A. J. Crosby, *Adv. Mater.*, 23, 3441, 2011). En este caso, el proceso de fotopolimerización se ve impedido en las capas superiores puesto que los radicales iniciadores se quenchean por el oxígeno y la polimerización en esta capa más superficial no ocurre. Por otro lado, el resto de la mezcla no curada superficialmente es capaz de hinchar la película inferior generando tensiones que provocan la generación de las arrugas en la película. Éste método tiene la desventaja principal de que, aunque se produce en un sólo paso, son necesarios 20 minutos tras la irradiación para que se produzca el hinchamiento de las capas inferiores por parte de la disolución no polimerizada. Además, presenta el inconveniente de que el monómero sin polimerizar quedaría dentro de la película final, con los consiguientes problemas de reactividad o de segregación al exterior, haciendo que este tipo de materiales que no están totalmente polimerizados presenten serios problemas para su aplicación en cierto tipo de usos, por ejemplo, en aplicaciones de tipo biológico o medioambiental (debido a problemas de toxicidad).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible la obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas mediante la formación de arrugas superficiales partiendo de disoluciones fotosensibles formadas por mezclas de monómero/s, entrecruzante, y fotoiniciador en una cavidad aplicando una etapa de calentamiento que puede ser simultánea a la irradiación UV como sistema fotopolimerizador, aunque también se puede llevar a cabo una etapa previa adicional de calentamiento. Son materiales reticulados, es decir, con una alta estabilidad térmica y química.

Las arrugas se producen superficialmente durante la reacción de fotopolimerización y su tamaño (tanto la anchura como la profundidad) puede ser controlado variando factores

externos como el porcentaje de monómero entrecruzante añadido (donde se pueden obtener arrugas con anchuras que van desde las 10 hasta las 720 micras) o variando el tamaño del espaciador empleado y, por lo tanto, el espesor de la película fotosensible irradiada (obteniéndose arrugas con anchuras que van desde las 10 hasta las 720 micras y con profundidades variables de 4 a 25 micras).

A diferencia de los anteriores procedimientos descritos, el procedimiento de la invención parte de disoluciones monoméricas fotosensibles, se ha comprobado que aparte de los sistemas formados por monómeros acrílicos y metacrílicos se puede extender su uso a monómeros de otra naturaleza como, por ejemplo, los vinílicos (estireno) y los monómeros tipo epoxi (poliéteres cíclicos) y se desarrolla en una cavidad irradiando, aunque puede realizarse aplicando simultáneamente calor durante el proceso de fotopolimerización. Este procedimiento permite, además, un ahorro de tiempo ya que las arrugas superficiales se producen simultáneamente con la polimerización en pocos minutos. El sistema experimental se desarrolla de un solo paso, en tan solo unos pocos minutos y, además, no requiere el empleo de equipos complejos o de alto precio.

A esto se añade el hecho de que estos monómeros pueden incluir alguna funcionalidad o incluso es posible incorporar otros componentes en la disolución fotosensible de partida que modifique las propiedades superficiales de la película final. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, las aplicaciones potenciales de este nuevo método son numerosas.

Además de lo mencionado anteriormente, presenta otras ventajas que incluyen la posibilidad de obtención de dibujos superficiales desde 10 micras hasta centenas de micras y que optimizan los problemas asociados al empleo de otras metodologías de estructuración superficial convencionales, como es la fotolitografía, para conseguir la estructuración de grandes áreas.

Así, un objeto de la invención lo constituye un procedimiento de obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas con arrugas, en adelante procedimiento de la invención, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una disolución fotosensible en una cámara abierta sin tapa o cerrada con una cubierta superior transparente que permita la irradiación y
- b) irradiación con luz de dicha disolución.

La cámara puede estar cerrada con una tapa o cubierta superior transparente o abierta, sin esa tapa.

La irradiación puede realizarse con calentamiento simultáneo

Un objeto de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la preparación de la disolución de a) se lleva a cabo de la siguiente manera:

- i. colocación de un espaciador sobre un soporte (tapa inferior), donde el soporte puede ser un soporte rígido como un vidrio o un sustrato de silicio así como una superficie flexible, mientras que el espaciador puede ser de espesor variable en función de las necesidades de anchura del material a obtener y para la tapa superior se puede utilizar cualquier material que deje pasar la luz, como por ejemplo un vidrio (Figura 1).
- ii. vertido sobre el soporte de a) de la disolución fotosensible en la cámara formada,
- iii. colocación de una tapa superior sobre la disolución, y
- iv. fijación de las tapas con algún sistema de presión para mantener la dimensionalidad (Figura 1) y la estanqueidad del sistema.

Otro objeto particular lo constituye el procedimiento de la invención donde se incluye un precalentamiento previo al proceso de irradiación, este precalentamiento puede ser realizado antes que el calentamiento simultáneo al proceso de irradiación o independiente de éste o realizarse aunque no se caliente posteriormente. Una realización particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la etapa de precalentamiento tiene una duración comprendida entre 0 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 30 segundos y 60 segundos.

Durante la reacción de fotopolimerización de la lámina se producen las arrugas superficiales. Transcurrida la fotopolimerización (2-6 minutos para los sistemas concretos utilizados para asegurarse de una polimerización total) se retira la tapa superior en el caso de que sea requerida.

Otro objeto particular lo constituye el procedimiento de la invención donde la irradiación del sistema con luz ultravioleta se realiza durante un tiempo comprendido entre 5 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 2 minutos y 6 minutos.

La disolución fotosensible de la invención está formada por una mezcla que comprende un monómero/s fotosensibles, un agente entrecruzante y un fotoiniciador. En un ejemplo de realización particular el fotoiniciador es un compuesto químico capaz de absorber la luz, UV o Visible, y transformarla en energía química generando especies reactivas (como por ejemplo radicales libres o especies iónicas), que actúan como iniciadores de la polimerización (N. Arsu; *J. Eng. Nat. Sci.*, sigma-1, 1-20, 2006). En los ejemplos de realización se ha utilizado Irgacure 651 o TSH, pero cualquier otro fotoiniciador capaz de absorber la luz UV o incluso en el visible podría igualmente ser utilizado.

Una realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el monómero funcional de la disolución fotosensible pertenece al grupo siguiente, a título ilustrativo y no limitativo: monómeros metacrílicos, acrílicos, vinílicos y tipo epoxis.

Un objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el agente entrecruzante que se puede utilizar es un monómero con dos (caso del dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)) o más puntos de entrecruzamiento [caso del triacrilato de pentaeritritol (PETA) o del tetraacrilato de pentaeritritol (PETRA)].

Mediante el procedimiento de la invención la anchura y/o la profundidad de la arruga se puede controlar variando el porcentaje de monómero entrecruzante y/o el tamaño del espaciador empleado, donde los tamaños de las anchuras obtenidas están comprendidos entre 10 y 720 micras y las profundidades de las mismas pueden estar comprendidas en el intervalo de 4-25 micras. (Tabla I).

TABLA I.- *Diferentes tamaños de arrugas superficiales obtenidos para distintas composiciones de monómero y agente entrecruzante. Además se incluyen los espaciadores utilizados para la realización.*

AGENTE ENTRECRUZANTE DIFUNCIONAL (%)	ESPACIADOR (μm)	AMPLITUD DE LA ARRUGA (μm) (media)	PROFUNDIDAD (μm) (media)
15	50	290	11
	100	510	10
	150	690	14
30	100	240	8

	150	720	4
45	150	720	10

Ya que muchas de las propiedades finales en las superficies poliméricas dependen tanto de la estructuración de la superficie, como de la funcionalización química de ésta, se han utilizado también en las disoluciones fotosensibles de partida monómeros/copolímeros con algún grupo funcional en su estructura que modifique las propiedades químicas superficiales de la película final. Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el grupo funcional puede ser tanto de carácter hidrófobo como hidrófilo, creándose, de este modo, un amplio abanico de posibilidades en cuanto a composición se refiere. El control de la composición superficial, es decir de la funcionalidad, permite dotar al material de propiedades adicionales. La funcionalidad puede hacer que materiales químicamente inertes puedan, una vez funcionalizados adecuadamente, ser utilizados como adhesivos, catalizadores, materiales biocompatibles, etc. Además los grupos funcionales pueden servir como punto de anclaje de otras moléculas que pueden tener interés tanto biológico como en otras áreas.

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la funcionalidad viene determinada por la adición de cargas sólidas añadidas inicialmente en las disoluciones fotosensibles. El término “cargas sólidas” utilizado en la presente invención se refiere a compuestos de distinta naturaleza, por ejemplo, orgánicas (copolímeros funcionalizados, grafeno, nanotubos de carbono, fibras de vidrio), inorgánicas (POSS, sílice, aerosil) o metálicas (nanopartículas magnéticas, de oro, plata o quantum dots), que contienen algún grupo funcional en su estructura o en su superficie y que pueden igualmente modificar la composición química superficial o influir en las propiedades finales del compuesto mejorándolas o creando nuevas propiedades, por ejemplo, térmicas, mecánicas, conductoras, fotosensibles, etc.

Otro objeto de la invención lo constituye un material estructurado con arrugas superficiales obtenido por el procedimiento de la invención, en adelante material estructurado de la invención.

El procedimiento de la invención permite obtener materiales con superficies con mojabilidad y rugosidad controlada. Este nuevo método de creación de arrugas superficiales es simple y económico.

Por último, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del material estructurado de la invención:

- como recubrimientos para, a título ilustrativo y sin carácter limitativo, cristales, textiles o pinturas autolimpiables y superficies antiadherentes o antibacterianas.
- para procesos en los que se precisa un control de la adhesión/fricción.
- para la fabricación de sensores y de dispositivos delgados y flexibles como transistores y diodos, o
- como material reflectante/antireflectante,
- para la obtención de superficies conductoras o aumentar la rigidez de la superficie y
- más concretamente, para otras aplicaciones ópticas como paneles solares, lentes o espejos, entre otros.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Esquema experimental utilizado para la fabricación de las arrugas superficiales . Se distingue la etapa 1, o etapa de precalentamiento, donde la muestra se calienta a la temperatura de ebullición del monómero, y la etapa 2, donde se irradia con luz UV: a) Cubierta de vidrio (opcional en el caso de utilizar una tapa superior) b) Espaciador con espesor variable c) Soporte (en este caso oblea de silicio) d) Disolución fotosensible, formada por: monómero lineal, monómero entrecruzante, fotoiniciador y carga (en algunos casos), e) Fuente de calor (opcional), f) fuente de irradiación UV.

Figura 2.-Micrografía de un material de naturaleza metacrílica obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención. Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición MMA (metacrilato de metilo) : EGDMA (dimetacrilato de etilenglicol) 85/15 v/v% y 2%p en IRG651 (Irgacure 651) utilizando un espaciador de 50 micras, utilizando calentamiento e irradiación de manera simultánea.

Figura 3.- Micrografía de un material de naturaleza metacrílica obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención. A) Micrografía SEM (microscopía electrónica de barrido) de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición MMA:EGDMA 85/15 v/v% y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía SEM de la sección donde se aprecia la profundidad de las arrugas superficiales.

Figura 4.- Micrografía de un material de naturaleza no metacrílica obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención. A) Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición PS: DVB 85/15 v/v% y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía SEM de la sección donde se aprecia la profundidad de las arrugas superficiales.

Figura 5.- Micrografía de un material de naturaleza metacrílica con cargas integradas obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención. A) Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas a partir de una disolución fotosensible con composición MMA/EGDMA 85/15 v/v%, 10%p de copolímero PMMA-co-PTFMA [poli(metacrilato de metilo)-co-(polimetacrilato de 2,2,2,-trifluorometilo)] y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía SEM de la sección donde se aprecia la profundidad de las arrugas superficiales.

Figura 6.- Micrografía de un material de naturaleza metacrílica con funcionalidades obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención. A) Micrografía SEM de las arrugas superficiales formadas con una disolución fotosensible con composición TFMA/EGDMA (metacrilato de 2,2,2,-trifluorometilo/dimetacrilato de etilenglicol) 85/15 v/v% y 2%p en IRG 651 utilizando un espaciador de 50 micras. **B)** Micrografía de la sección para el análisis de la profundidad de las arrugas.

Figura 7.- Micrografías de un material de naturaleza epoxi obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención. Micrografías SEM de las arrugas superficiales (arriba) y sus cortes (abajo) formadas a partir de una disolución fotosensible con composición ECH y 2%p en TSH utilizando tres espaciadores distintos de (A) 50, (B) 100 y (C) 150 micras, y realizando calentamiento e irradiación de manera simultánea.

Figura 8.-Micrografía de un material de naturaleza epoxi obtenido de acuerdo al procedimiento de la invención. Micrografía SEM de (A) las arrugas superficiales y (B) su corte formadas a partir de una disolución fotosensible con composición ECH, 2%p en TSH y 0,2% de POSS utilizando un espaciador de 50 micras, realizando calentamiento e irradiación de manera simultánea.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Como ejemplos representativos de los materiales objeto de esta patente a continuación se describe la obtención de estas superficies con arrugas superficiales.

Ejemplo 1.- Obtención de superficies con arrugas superficiales en sistemas metacrílicos aplicando calor e irradiando simultáneamente. (Figura 2)

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 cm de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras de espesor. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por: Metacrilato de metilo (MMA), dimetacrilato de Etilenglicol (EGDMA) (Aldrich 99%), en proporción 85/15 v/v y a la que se ha añadido un 2%p, respecto a la cantidad total de monómeros, de Irgacure 651 (IRG 651) (2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona) (Ciba) como fotoiniciador.

El metacrilato de metilo (MMA) utilizado y previamente purificado se obtiene de la siguiente manera: el MMA (Aldrich 99%) se lava tres veces con una disolución acuosa básica (10% NaOH) y después con agua. El monómero resultante se seca sobre sulfato magnésico, se filtra y se destila.

Esta disolución se tapa con dos coberturas de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión, tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película.

La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C y simultáneamente se comienza a irradiar con una lámpara UV durante otros cuatro minutos para que se produzca la fotopolimerización, mientras se mantiene la temperatura constante. Para las irradiaciones se ha utilizado un sistema de irradiación Hamamatsu modelo Ligthnincure L8868 equipada con una lámpara de xenón-mercurio de 200 W de potencia. La intensidad de luz se ha mantenido constante durante todos los experimentos (al 75% de la potencia total de la lámpara aunque no

es limitativo, funciona a intensidades menores y hasta el 100% de la potencia) y la luz se ha focalizado sobre las muestras con una fibra óptica emplazada a 8 cm de altura respecto a la muestra. La luz incidente se mantiene constante a 6150 mW/m^2 , medida con un radiómetro marca Luzchem modelo SPR-01.

Una vez irradiadas las muestras, se separan las cubiertas de vidrio.

Las muestras se caracterizan usando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier FTIR-ATR. Las muestras sólidas se colocan en contacto directo con el cristal de diamante del equipo sin preparación previa. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para el análisis de las microestructuras superficiales obtenidas. (Figura 2).

Ejemplo 2.- Obtención de superficies con arrugas superficiales en sistemas metacrílicos con anchuras y profundidad controladas por el espesor del espaciador. (Figura 3).

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 cm de ancho, se coloca un espaciador de espesor variable (50, 100 ó 150 micras). En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por: metacrilato de metilo (MMA), dimetacrilato de Etilenglicol (EGDMA) (Aldrich 99%), en proporción 85/15 v/v y a la que se ha añadido un 2%p, respecto a la cantidad total de monómeros, de Irgacure 651 (IRG 651)(2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona) (Ciba) como fotoiniciador.

Esta disolución se tapa con dos coberturas de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión, tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película.

La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C durante un minuto y pasado este tiempo se comienza a irradiar con una lámpara UV durante otros cuatro minutos para que se produzca la fotopolimerización, mientras se mantiene la temperatura constante. Para las irradiaciones se ha utilizado un sistema de irradiación Hamamatsu modelo Ligthnincure L8868 equipada con una lámpara de xenón-mercurio de 200 W de potencia. La intensidad de luz se ha mantenido constante durante todos los experimentos (al 75% de la potencia total de la lámpara, aunque no es limitativo, también funciona a intensidades menores y hasta el 100% de la potencia) y la luz se ha focalizado sobre las muestras con una fibra óptica emplazada a 8 cm de altura respecto a la muestra. La luz incidente se mantiene constante a 6150 mW/m^2 , medida con un radiómetro marca Luzchem modelo SPR-01.

Una vez irradiadas las muestras, se separan las cubiertas de vidrio.

Las muestras se caracterizan usando un espectrómetro FTIR-ATR. Las muestras sólidas se colocan en contacto directo con el cristal de diamante del equipo sin preparación previa. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para el análisis de las microestructuras superficiales obtenidas y la medición de las profundidades alcanzadas a partir de los cortes transversales de las muestras.

Tal y como se muestra en la Figura 2 con este método experimental se forman arrugas superficiales cuya anchura y profundidad varía dependiendo del espesor del espaciador utilizado. Estos datos se muestran en la Tabla II.

TABLA II.- *Diferentes tamaños de arrugas superficiales obtenidos para distintos tamaños de espaciador. La disolución de partida utilizada en todos ellos ha sido de MMA: EGDMA 85:15 v/v + 2%p IRG 651.*

ESPACIADOR (μm)	AMPLITUD DE LA ARRUGA (μm) (media)	PROFUNDIDAD (μm) (media)
50	290	10
100	590	10
150	690	14

Ejemplo 3.- Extensión del empleo de este método a otros sistemas de naturaleza no metacrílica: Obtención de sistemas vinílicos. (Figura 4).

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 cm de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras de espesor. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se introduce la disolución fotosensible formada por: Estireno (ST) (Aldrich 99%) Divinilbenzeno (DVB) (Aldrich 99%) en proporción 85/15 v/v% y a la que se añade un 2%p, respecto a la cantidad total de monómeros presentes en la mezcla, de Irgacure 651 (IRG 651) (2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona) (Ciba) como fotoiniciador.

Esta disolución se tapa con una cubierta de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película.

La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 140 °C durante un minuto y pasado este tiempo se irradia con una lámpara UV durante otros seis minutos para que se produzca la fotopolimerización, manteniendo constante la temperatura de la muestra. El método de irradiación es idéntico al descrito en el Ejemplo 2.

En la Figura 3 se muestran las micrografías superficiales de muestras con composición PS/DVB 85/15 v/v% + 2%p IRG 651.

Ejemplo 4.- Extensión del empleo de este método a otros sistemas con cargas integradas: Introducción de un copolímero al azar poli(metacrilato de metilo-co-metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo) (PMMA-co-PTFMA) sintetizado por ATRP como aditivo funcional en la mezcla fotosensible (Figura 5).

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 cm de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras de espesor. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se introduce la disolución fotosensible formada por: Metacrilato de metilo (MMA) purificado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, Etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) en proporción 85/15 v/v%, a la que se añade un 2%p de Irgacure 651 (IRG 651) (2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona) como fotoiniciador y 10%p respecto al peso total de monómeros del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-2,2,2-metacrilato de trifluoroetilo). (M. Palacios-Cuesta, M. Liras, C. Labrugère, J. Rodríguez-Hernández, O. Garcia J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2012, 50, 4902-4910).

Esta disolución se tapa con una cubierta de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película. La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C durante un minuto y pasado este tiempo se irradia con una lámpara UV durante otros cuatro minutos para que se produzca la fotopolimerización, manteniendo constante la temperatura de la muestra a 100°C.

El método de irradiación es idéntico al descrito en el Ejemplo 2.

Ejemplo 5.- Extensión del empleo de este método a otros sistemas con monómeros que poseen grupos con alguna funcionalidad: Creación de arrugas superficiales con el

monómero fluorado 2,2,2-metacrilato de trifluoroetilo (TFMA) en la disolución fotosensible. (Figura 6).

Sobre un sustrato de silicio de 2 cm de largo por 2 de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por: 2,2,2-metacrilato de trifluoroetilo (TFMA) (Aldrich 99%), Etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) (Aldrich 99%) en proporción 85/15 v/v y a la que se añade un 2%p de Irgacure 651 (IRG 651) (2,2-dimetoxi-1,2-difenilentan-1-ona) (Ciba) como fotoiniciador. Estos productos se utilizan sin purificación previa.

Esta disolución se tapa con una cobertura de vidrio (2 x 0.15 mm de espesor) (Menzel-Glaser) y se cierra con pinzas de presión tipo "clip", para mantener la dimensionalidad de la película. La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C durante un minuto y pasado este tiempo se irradia con una lámpara UV durante otros cuatro minutos para que se produzca la fotopolimerización. El método de irradiación es idéntico al descrito en el Ejemplo 2.

Ejemplo 6.- Obtención de superficies con arrugas superficiales en sistemas epoxi con anchuras y profundidad controladas por el espesor del espaciador en cavidad sin tapa superior sin calentamiento simultáneo a la irradiación. (Figura 7)

Sobre un sustrato de vidrio de 2 cm de largo por 2 cm de ancho, se coloca un espaciador de espesor variable (50, 100 ó 150 micras). En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por: 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexane carboxylate (ECH: CAS: 407208), al que se ha añadido un 2%p de TSH (mezcla de sales de hexafluoro-antimoniato de Triarilsulfonio Triarylsulfonium hexafluoro-antimonate salts mixed CAS: 109037-75-4) como fotoiniciador.

La muestra se deja expuesta al aire y se coloca sobre una placa calefactora con temperatura entre la temperatura ambiente y 100°C durante un minuto (si no se calienta la muestra se observa la formación de arrugas regulares también fotopolimerizando manteniendo la temperatura ambiente durante todo el proceso) y pasado este tiempo se comienza a irradiar con una lámpara UV durante otros dos minutos para que se produzca la fotopolimerización, mientras se mantiene la temperatura constante. Para las irradiaciones se ha utilizado un sistema de irradiación Hamamatsu modelo Ligthnincure L8868 equipada con una lámpara de xenón-mercurio de 200 W de potencia. La intensidad de luz se ha mantenido constante durante

todos los experimentos (al 100% de la potencia total de la lámpara, aunque también ha funcionado con menor intensidad la luz), y se ha focalizado sobre las muestras con una fibra óptica emplazada a 5 cm de altura respecto a la muestra, aunque ha funcionado desde 1 a 10 cm

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para el análisis de las microestructuras superficiales obtenidas y la medición de las profundidades alcanzadas a partir de los cortes transversales de las muestras.

Tal y como se muestra en la Figura 7 con este método experimental se forman arrugas superficiales cuya anchura y profundidad varía dependiendo del espesor del espaciador utilizado. Estos datos se muestran en la Tabla III.

TABLA III.- Diferentes tamaños (amplitud y profundidad) de arrugas superficiales obtenidos para distintos tamaños de espaciador. La disolución de partida utilizada en todos ellos ha sido de ECH + 2%p TSH.

ESPACIADOR (μm)	AMPLITUD DE LA ARRUGA (μm) (media)	PROFUNDIDAD (μm) (media)
50	290 ± 20	11 ± 1
100	425 ± 25	22 ± 2
150	546 ± 50	18 ± 1

Ejemplo 7.- Extensión del empleo de este método a otros sistemas epoxi con cargas integradas: Introducción de un Methacryllsobutyl POSS (POSS) en la mezcla fotosensible (Figura 8).

Sobre un sustrato de vidrio de 2 cm de largo por 2 de ancho, se coloca un espaciador de 50 micras de espesor. En la cavidad que se forma entre el espaciador y el sustrato se vierte la disolución fotosensible formada por ECH, al que se ha añadido un 2%p respecto a la cantidad total de TSH como fotoiniciador y 0,5%p de POSS.

La muestra se coloca sobre una placa calefactora a 100°C durante un minuto (también se obtienen arrugas de dimensionalidad regular a temperatura ambiente sin necesidad de aplicar

ningún calentamiento durante todo el proceso) y pasado este tiempo se irradia con una lámpara UV (al 100% de la potencia total de la lámpara, aunque no es limitativo, también funciona a intensidades menores) y focalizando sobre las muestras con una fibra óptica emplazada a 5 cm de altura respecto a la muestra (aunque funciona también para entre 1 y 10 cm) durante otros dos minutos para que se produzca la fotopolimerización, manteniendo constante la temperatura de la muestra desde temperatura ambiente hasta 100°C.

El método de irradiación es idéntico al descrito en el Ejemplo 6.

Dimensiones de las arrugas obtenidas: longitud: 276 ± 15 micras, Profundidad: 12 ± 1 micras.

Se ha comprobado que también se obtienen arrugas utilizando otras cargas en proporción similar como grafeno o nanotubos de carbono entre 0.1 y 2%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de materiales poliméricos con superficies estructuradas con la formación de arrugas, caracterizado por que comprende los siguientes pasos:
 - a) preparación de una disolución fotosensible en una cámara abierta sin tapa o cerrada con una cubierta superior transparente que permita la irradiación
 - b) irradiación con luz de dicha disolución.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de la película de la etapa a) se hace con una cubierta superior transparente.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de la película de la etapa a) se hace sin poner una tapa.
4. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la preparación de la película de la etapa b) se hace con calentamiento simultáneo a la irradiación.
5. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se incluye una etapa de calentamiento de la disolución fotosensible previa a la etapa b).
6. Procedimiento según reivindicación 5, caracterizado por que la etapa de precalentamiento tiene una duración comprendida entre 0 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 30 segundos y 60 segundos.
7. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a la 6, caracterizado por que la etapa de irradiación se realiza con luz ultravioleta.
8. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a la 7, caracterizado por que la irradiación del sistema con luz ultravioleta se realiza durante un tiempo comprendido entre 5 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 2 minutos y 6 minutos.
9. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a la 8, caracterizado por que la disolución fotosensible comprende una mezcla de un monómero, un agente entrecruzante y un iniciador fotosensible.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el monómero puede ser del tipo vinílico, acrílico y/o metacrílico.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el monómero puede ser del tipo epoxi.
12. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el monómero pueden tener un grupo funcional en su estructura.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el grupo funcional puede ser hidrófobo y/o hidrófilo.
14. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 12 a 13, caracterizado por que el grupo funcional presenta cargas sólidas.
15. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque las cargas sólidas son orgánicas, incluyendo, copolímeros funcionalizados, grafeno, nanotubos de carbono; inorgánicas como POSS; y/o metálicas como nanopartículas magnéticas, de oro, de plata o quantum dots.
16. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado por que el agente entrecruzante es un monómero con dos o más puntos de entrecruzamiento.
17. Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que la preparación de la película de la etapa a) se lleva a cabo de la siguiente manera:
 - i. colocación de un espaciador sobre un soporte (tapa inferior),
 - ii. vertido sobre el soporte de la etapa a) de la disolución fotosensible en la cámara formada,
 - iii. colocación de una tapa superior sobre la disolución, y
 - iv. fijación de las tapas con algún sistema de presión para mantener la dimensionalidad y la estanqueidad del sistema.
18. Material estructurado con arrugas en superficie obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

19. Uso del material estructurado según la reivindicación 18, para la fabricación de: recubrimientos para cristales, textiles o pinturas autolimpiables y superficies antiadherentes o antibacterianas, en procesos en los que se precisa un control de la adhesión/fricción, sensores, dispositivos delgados y flexibles como transistores y diodos, materiales reflectantes/anti-reflectantes, para la obtención de superficies conductoras o aumentar la rigidez de la superficie y para otras aplicaciones ópticas como paneles solares, lentes o espejos.

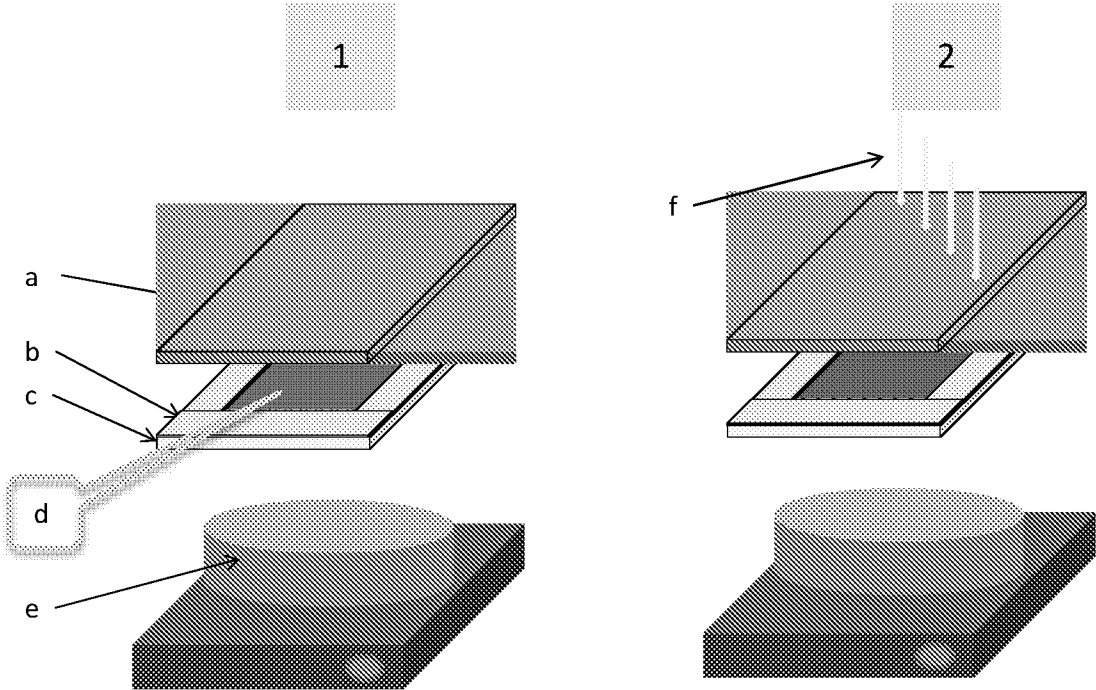


FIG. 1

2/5

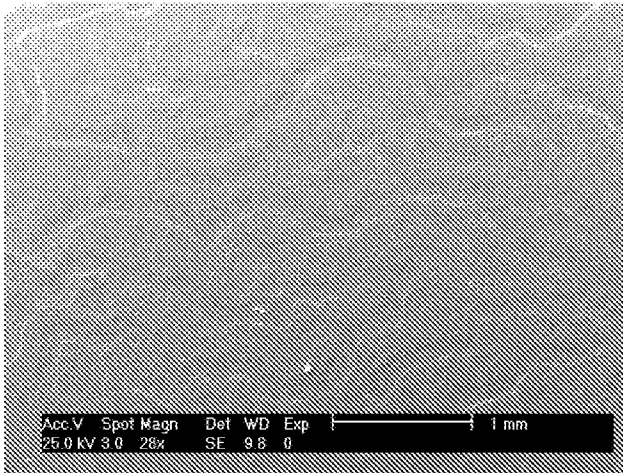
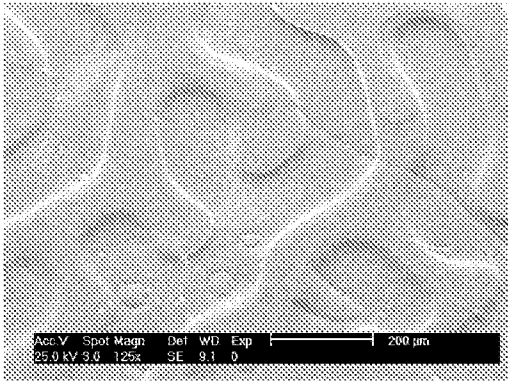


FIG. 2

A



B

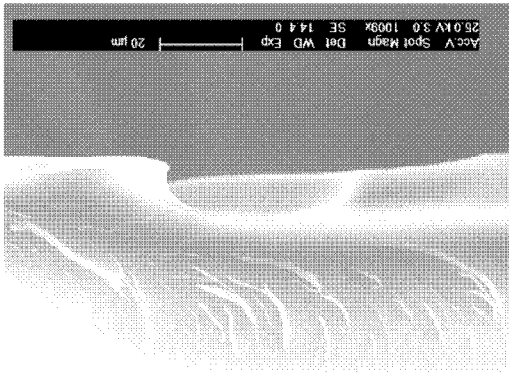


FIG. 3

3/5

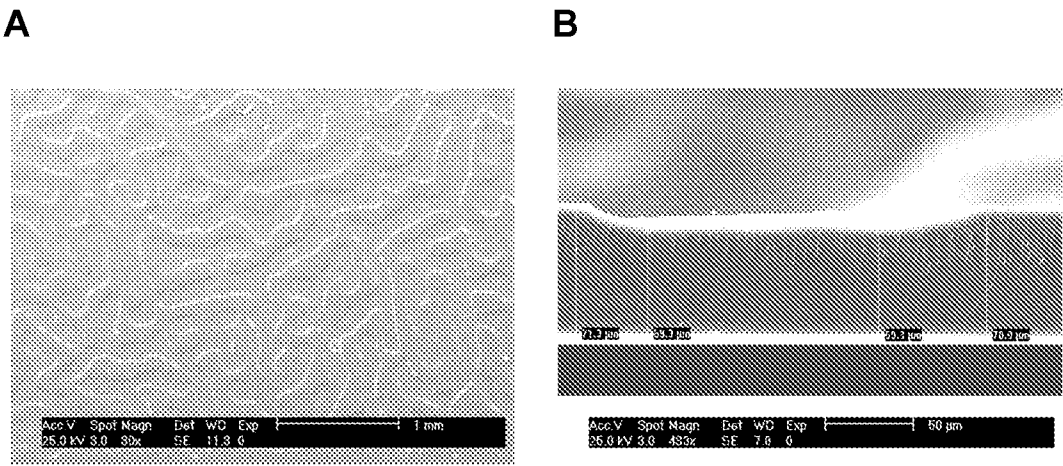


FIG. 4

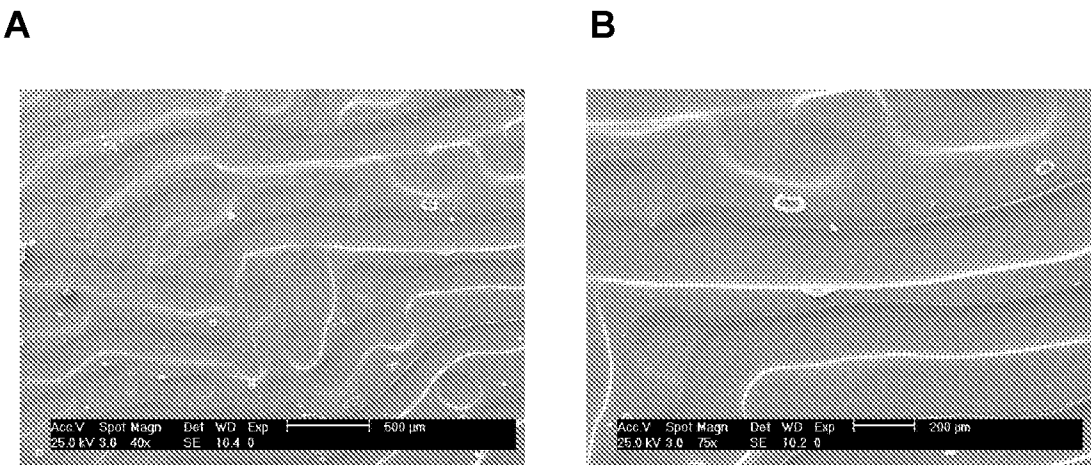


FIG. 5

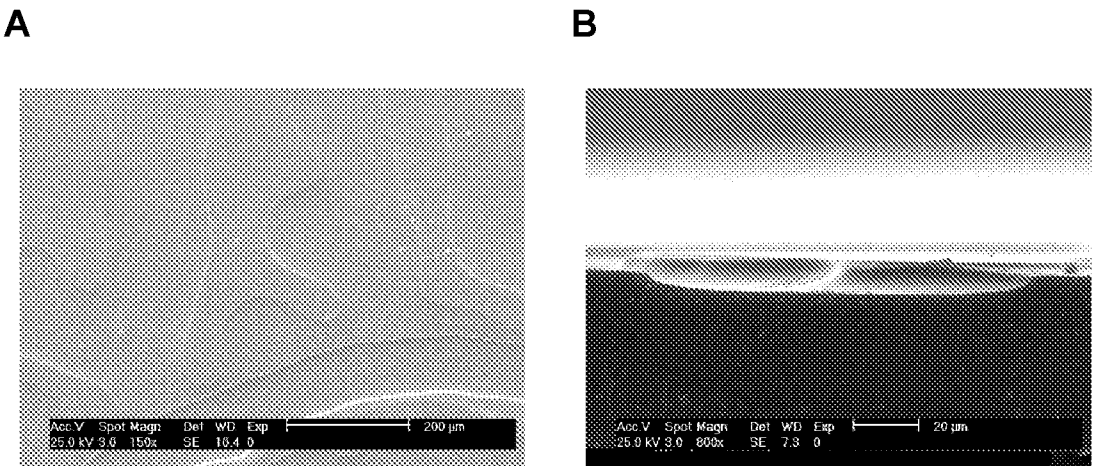


FIG. 6

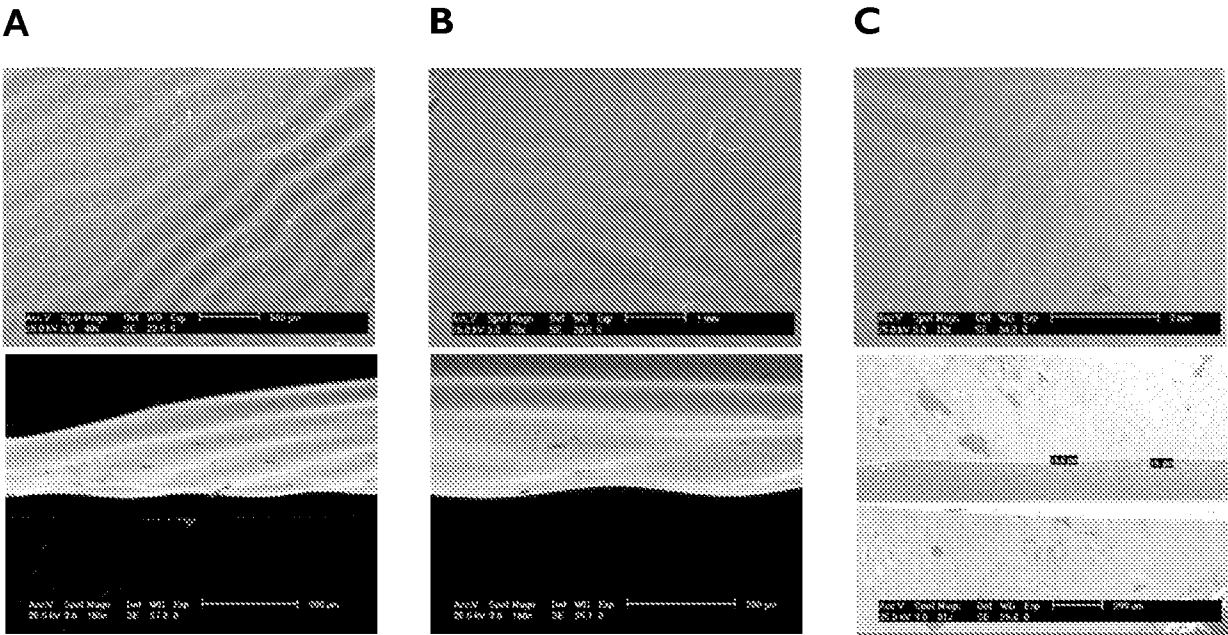
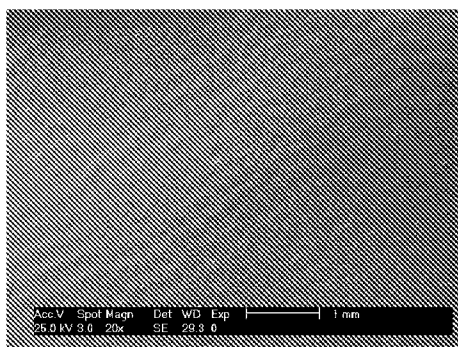
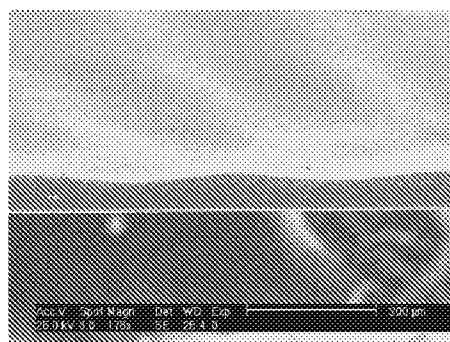


FIG. 7

5/5

A**B****FIG. 8**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F, C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX, INSPEC, BD texto completo (US, GB, EP, WO, AU, CA), HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Basu, S.K. et al. Mechanism of wrinkle formation in curing coatings. Progress in Organic Coatings 2005, Vol. 53, pp 1-16. See pages 1 and 4 (Sistema E).	1-19
X	Chandra, D. et al. Self-Wrinkling of UV-Cured Polymer Films. Advanced Materials 2011, Vol. 23, pp. 3441-3445. See page 3441 and page 3444: Experimental Section.	1-19
X	Song, J-O et al. Depthwise Viscosity Gradients in UV-Cured Epoxy Coatings. Macromolecular Materials and Engineering, February 2013 (published online 24/04/2012), Vol. 298, N° 2, pp. 145-152. See paragraph 2.3. Methods and 3.3. Effect of temperature.	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27/02/2014

Date of mailing of the international search report
(03/03/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070871

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/48 (2006.01)

C08F20/18 (2006.01)

C08F12/08 (2006.01)

C08G59/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070871

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08F, C08G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX, INSPEC, BD texto completo (US, GB, EP, WO, AU, CA), HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	Basu, S.K. et al. Mechanism of wrinkle formation in curing coatings. Progress in Organic Coatings 2005, Vol. 53, pp 1-16. Ver páginas 1 y 4 (Sistema E).	1-19
X	Chandra, D. et al. Self-Wrinkling of UV-Cured Polymer Films. Advanced Materials 2011, Vol. 23, pp. 3441-3445. Ver página 3441 y página 3444: Sección Experimental.	1-19
X	Song, J-O et al. Depthwise Viscosity Gradients in UV-Cured Epoxy Coatings. Macromolecular Materials and Engineering, Febrero 2013 (publicado en internet 24/04/2012), Vol. 298, Nº 2, pp. 145-152. Ver apartado 2.3. Métodos y 3.3. Efecto de la temperatura.	1-19

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
27/02/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03 de marzo de 2014 (03/03/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Bautista Sanz

Nº de teléfono 91 3498553

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08F2/48 (2006.01)

C08F20/18 (2006.01)

C08F12/08 (2006.01)

C08G59/00 (2006.01)