

B29C 39/10 (2006.01)
B29C 33/40 (2006.01)
B44C 5/06 (2006.01)
B81C 1/00 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

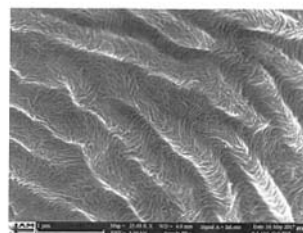


ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2020-371**
(22) Přihlášeno: **26.06.2020**
(40) Zveřejněno: **25.08.2021**
(Věstník č. 34/2021)
(47) Uděleno: **14.07.2021**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **25.08.2021**
(Věstník č. 34/2021)

(56) Relevantní dokumenty:
Ranabir Dey et al.: Tunable hydrodynamic characteristics in microchannels with biomimetic superhydrophobic (lotus leaf replica) walls, *Soft Matter*, 2014, 10, 3451-3462; Ji K, Tomchak V., Xu K, Jee F: Super-antiwetting with high adhesion property of pitcher plant, *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 8 (1), 2017; Wenming Wu et al.: Plant leaves as templates for soft lithography, *RSC Advances*, 6, 2016, 22469-22475. US 5211894.

(73) Majitel patentu:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ
(72) Původce:
doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D., Liberec, Liberec II-
Nové Město, CZ
(74) Zástupce:
STRNAD Patentová a známková kancelář, Ing.
Václav Strnad, Rychtářská 375/31, 460 14 Liberec
14, Ruprechtice



(54) Název vynálezu:
**Způsob získání nanostrukturovaného
hierarchického povrchu pozitivního otisku
kopírovaného přírodního povrchu**

(57) Anotace:
Způsob získání nanostrukturovaného hierarchického povrchu pozitivního otisku kopírovaného přírodního povrchu zahrnuje vytvoření negativní formy, to je negativní repliky přírodního povrchu, prostřednictvím využití měkkého silikonového elastomeru a následně vytvoření pozitivní repliky přírodního povrchu, při němž se dutina vytvořené negativní formy vyplní teplem tavitelným polymerem. Podstata způsobu spočívá v tom, že teplem tavitelným polymerem je materiál se schopností krystalizovat za běžné teploty a atmosférického tlaku, přičemž takto vzniklá vrstva materiálu obsahuje kromě pozitivního otisku kopírovaného přírodního povrchu s původními povrchovými submikrometrovými sklady nově vytvořenou nanometrovou substrukturu z krystalizujícího materiálu řádově v desítkách nanometrů ve tvaru metliček a vláken umístěnou na povrchových submikrometrových skladech a mezi povrchovými submikrometrovými sklady okopírovaného přírodního povrchu. Tímto krystalizujícím materiálem je polyetylen nebo polypropylen, jehož teplota tavení je nižší než teplota tavení měkkého silikonového elastomeru.

Způsob získání nanostrukturovaného hierarchického povrchu pozitivního otisku kopírovaného přírodního povrchu

5 Oblast techniky

Povrchy a struktury přírodních rostlinných a živočišných objektů jsou v současné době studovány z řady pohledů. Mohou být vzorem pro přípravu specifických povrchů charakteristických vlastností jako je nízká odrazivost, nesmáčivost nebo antibakteriální schopnosti. Předložený způsob přípravy syntetického povrchu, jehož struktura je na mikrometrové a submikrometrové úrovni analogická struktuře původního přírodního vzoru, je doplněná navíc o novou substrukturu, která není na původním vzoru patrna.

15 Dosavadní stav techniky

Rostlinné a živočišné povrchy se staly v posledních deseti letech předmětem zájmu řady světových výzkumných pracovišť. Na povrchu rostlin i živočichů se nacházejí struktury, které svým nositelům zajišťují vysoce efektivní procesy jak fyzikálního, tak chemického a biochemického charakteru. Patří sem například super-hydrofobní povrchy, které rostlinám umožňují čištění povrchů listů, aby nedošlo ke snížení efektivity procesu fotosyntézy, a tedy zpomalení růstu, dále světlo zachycující struktury na povrchu květů, které minimalizují odraz dopadajícího světelného záření opět potřebného pro fotosyntézu, nebo bariérové anorganické povrchy na bázi oxidu křemičitého, které chrání rostlinu před nežádoucími teplotními změnami, nadměrným vypařováním vody a škůdci. Příkladem živočišného povrchu mohou být hierarchicky strukturované anorganické povrchy mořských živočichů, které maximalizují příjem slunečního záření i pod mořskou hladinou. Povrchy, které obecně disponují těmito funkcemi nejsou hladké, jsou vysoce strukturované na úrovni mikrometrové, submikrometrové a nanometrové. Efektivně zachycují sluneční záření a díky měrnému povrchu, který využívají, umožňují optimalizovat zásadní životní procesy.

Napodobení přírodních povrchů, které vykazují hierarchické struktury na úrovni mikrometrové, submikrometrové a současně nanometrové, je technologicky náročné a vyžaduje zpravidla více kroků.

Běžně používané procesy, které vedou k vytvoření replik přírodních povrchů, využívají metody dvoustupňového otisku. Přírodní povrch slouží jako vzor, na který je nanesena vrstva silikonové hmoty. Po sejmutí silikonové hmoty z přírodního povrchu vzniká forma, tzv. první neboli negativní replika, která se použije pro přípravu druhé, tzv. pozitivní repliky, která je kopií přírodního povrchu. Pro přípravu replik přírodních povrchů jsou obvykle používány epoxidové pryskyřice nebo silikonové hmoty, které věrně kopírují původní povrchy.

Dále jsou uváděny odkazy na literaturu věnující se předmětné problematice.

45 Schulte, A. J., Koch, K., Spaeth, M., & Barthlott, W. (2009). *Biomimetic replicas: Transfer of complex architectures with different optical properties from plant surfaces onto technical materials*. *Acta Biomaterialia*, 5(6), 1848-1854. doi: 10.1016/j.actbio.2009.01.028.

50 Huang, Z. et al. (2015). *Replication of Leaf Surface Structures for Light Harvesting*. *Sci. Rep.* 5, 14281. doi: 10.1038/srep 14281.

55 Peng, Y.-J., Huang, H.-X., & Xie, H. (2017). *Rapid fabrication of antireflective pyramid structure on polystyrene film used as protective layer of solar cell*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 171, 98-105. doi:10.1016/j.solmat.2017.06.013.

D. Huerta-Murillo *et al.* (2018). *Wettability modification of laser-fabricated hierarchical surface structures in Ti-6Al-4V titanium alloy*, *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.012> popisuje přípravu hierarchické povrchové struktury dvoustupňovým procesem s využitím pulsního laseru.

5

Benjamin Fritz, Markus Guttman, Pere Casas Soler, Aiman Roslizar, Malte Langenhorst, Marc Schneider, Ulrich W. Paetzold, Bryce S. Richards, Ulrich Lemmer, Ruben Huenig, Guillaume Gomard (2018). *Towards mass fabrication of hot embossed plant surface texture replicas as photovoltaic cover layers*. Proc. SPIE 10730, Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices XV, I07300J. doi.org/10.1117/12.2320555 zde se využívá i dalších typů polymerů, které současně zajistí nesmáčivost připravených povrchů.

10

Americký patent z roku 2012, US 8137751 B2, uvádí přípravu superhydrofóbního povrchu ve dvou stupních, kde prvním stupněm je tvorba polymerní epoxidové mikrostruktury a druhým stupněm vytvoření nanostrukturálních útvarů na bázi alkanů izolovaných z vybraných rostlin.

15

Ze stavu techniky, představovaného např. článkem autorů Ranabir Dey *et al.*, je znám způsob replikace přírodního povrchu představovaného listem lotosu. Tento způsob zahrnuje dva kroky, a to vytvoření negativní repliky tohoto povrchu a následně vytvoření pozitivní repliky. Při tomto způsobu se používá čerstvý list lotosu, který se zalije silikonovým elastomerem, kterým je polydimethylsiloxan (PDMS), konkrétně komerčně používaný Sylgard 184. Po zesítní, které probíhá na vzduchu po dobu cca 24 hodin, se lotosový list opatrně odloupne od zesítné vrstvy, která obsahuje negativní otisk povrchu lotosového listu, na kterém jsou patrné mikropóry. Tento první replikační krok je následován druhým replikačním krokem za účelem získání pozitivní repliky z této negativní repliky, resp. formy. Po dalším následném zesítní se negativní replika odloupne od pozitivní repliky přírodního povrchu listu lotosu. Vyplnění dutiny negativního otisku, resp. negativní repliky se provede přímo směsí tekutého polydimethylsiloxanu. Z článku autorů L. G. Tham *et al.* vyplývá také možnost použití silikonového elastomeru známého pod komerčním názvem President Light Body.

20

25

30

Z hlediska procesu replikace je důležitá vhodná volba materiálu negativní formy a materiálu pro výrobu repliky, způsob vyjímání repliky z formy a případná separace formy. Použitelnost kovové formy je omezená, neboť je obtížné vyrobít hierarchický povrch současně na úrovni mikrometrových, submikrometrových a nanometrových rozměrů. Vyjímání materiálu z formy může být také velmi komplikované. Náklady na pořízení kovové formy s hierarchickou strukturou kopírující přírodní povrchy jsou vysoké. Formu nebo vzor podle vlastního zadání lze vyrobit fokusovaným iontovým svazkem. Metoda je však časově a finančně velmi nákladná. Další cestou k vytvoření hierarchických struktur je 3D tisk. Přestože klasické 3D tiskárny disponují možnostmi tisknout miniaturní objekty, nedokážou zvládnout rozlišení na úrovni desítek až stovek nanometrů, a zejména vytvoření hierarchických struktur na této rozměrové úrovni. Tento tisk by byl možný až za použití 3D nanotiskáren, které používají speciální tiskový materiál.

35

40

Význam studia přírodních povrchů, jejich napodobování, replikování a testování vychází z faktu, že přírodní objekty dokážou využít základních fyzikálních, chemických a mechanických principů pro to, aby si zajistily dostatek vody, slunečního záření, nesmáčivost povrchů, samočisticí schopnosti, antireflexní chování, antibakteriální povrchy, mimikry nebo mechanickou stabilitu.

45

Podstata vynálezu

50

Podstatou řešení podle vynálezu je technologie vedoucí k tvorbě hierarchické struktury zahrnující novou substrukturu v nanometrových rozměrech, která se nenacházela na původním kopírovaném vzoru. Vznik nanometrové struktury je podmíněn současným použitím vhodného měkkého elastomerního materiálu pro výrobu negativní formy vykazující minimální přilnavost k materiálům použitým pro výrobu replik, strukturou povrchu kopírovaného vzoru, kvalitou materiálu použitého

55

pro výrobu replik a fyzikálními a technologickými podmínkami procesu. Jedná se tedy o novou substrukturu nanometrových rozměrů, která není na původním vzoru patrna a vznikla na základě technologického postupu.

5 Podle vynálezu se pro vytvoření hierarchické struktury zahrnující novou substrukturu repliky použije teplem tavitelný polymer se schopností krystalizovat, který následně po krystalizaci tohoto materiálu za běžné teploty a atmosférického tlaku obsahuje kromě pozitivního otisku kopírovaného přírodního povrchu s původními povrchovými submikrometrovými sklady nově vytvořenou nanometrovou substrukturu z krystalizujícího materiálu. Nově vytvořená nanometrová
10 substruktura řádově v desítkách nanometrů ve tvaru metliček a vláken umístěných na povrchových submikrometrových skladech a mezi povrchovými submikrometrovými sklady okopírovaného přírodního povrchu.

Při roztavení polymeru se schopností krystalizovat se povrch negativní formy plošně zatíží silou
15 do 10 N pro zajištění lepšího zatečení polymeru do všech struktur v negativní formě. Krystalizujícím materiálem je polyetylen nebo polypropylen, jehož teplota tavení je nižší než teplota tání měkkého silikonového elastomeru.

Takto připravená povrchová struktura je charakteristická tím, že její měrný povrch je oproti
20 původnímu vzoru násobně větší díky přítomnosti nově vytvořené vláknité substruktuře nanometrových rozměrů.

Velký měrný povrch získané struktury je možno využít pro ovlivnění fyzikálních procesů, jako odrazivosti, chodu chemických reakcí, to je krystalizaci, získaný povrch lze dále upravovat fyzikálními a fyzikálně-chemickými metodami k dosažení požadovaných parametrů, popřípadě jejich optimalizaci, jako jsou smáčivost, odrazivost, antibakteriální vlastnosti. Jednoduchost popsaného technologického procesu jej umožní snadno převést do provozního měřítka.

30 Objasnění výkresů

V příkladném provedení je technologie vedoucí k tvorbě hierarchické struktury rostlinného vzorku zahrnující novou substrukturu v nanometrových rozměrech ukázána na snímcích z elektronového mikroskopu, na nichž značí obr. 1 snímek hierarchického povrchu původního rostlinného vzorku s povrchovými submikrometrovými sklady před započítím replikace, obr. 2 snímek povrchu
35 formy, to je negativní repliky původního rostlinného vzorku z obr. 1 vytvořeného z měkkého silikonového elastomeru, obr. 3 snímek povrchu pozitivní polymerní repliky původního rostlinného vzorku vytvořený v negativní formě z obr. 2 s patrnými povrchovými submikrometrovými sklady a další nově vzniklou nanometrovou substrukturou ve tvaru metliček a vláken umístěných na povrchových submikrometrových skladech a mezi povrchovými
40 mikrometrovými sklady okopírovaného rostlinného vzorku a obr. 4 detailní snímek z obr. 3.

45 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Čerstvý nevysušený vzorek korunních lístků rostliny s typickými kuželovitými buňkami o průměru 30 až 40 mikrometrů, výškou 40 mikrometrů a vertikálními sklady o šířce 300 až 400 nanometrů, je připevněn oboustrannou lepicí páskou k podkladu tak, aby byl povrch, který má být replikován, umístěn směrem nahoru. Na povrch vzorku je nanosená vrstva silikonového elastomeru Sylgard 184 (Dow Corning) o tloušťce několika milimetrů. Pro lepší zatečení elastomeru do mikroskopických a submikroskopických struktur povrchu vzorku je vzorek s nanosenou vrstvou elastomeru vložen do přetlakové nádoby, ve které je vytvořen přetlak v rozsahu 0,7 až 0,9 MPa.
55 Po 24 hodinách dojde při laboratorní teplotě cca 22 °C k zesílení elastomeru. Po vyjmutí vzorku

z přetlakové nádoby je elastomer sejmuto z povrchu vzorku rostliny. Otisk povrchu rostliny slouží jako negativní forma, která je opakovaně použitelná při zajištění kvalitního přenosu hierarchické struktury rostlinného povrchu.

5 Přípravená negativní forma je použita pro výrobu repliky z krystalizujícího polymeru, jehož teplota tání je nižší, než je teplota dlouhodobé tepelné odolnosti materiálu elastomerní formy. Jako krystalizující polymer je použit běžně dostupný polyetylen nebo polypropylen (Unipetrol, a.s.). Teplota tání polyetyleny byla 105 °C až 115 °C a 130 °C až 135 °C podle typu, teplota tání
10 použitého polypropyleny byla 160 °C až 170 °C. Prášek, granule nebo fólie z polymeru uvedených typů jsou umístěny do negativní formy. Forma je vložena do vyhřívacího zařízení, např. sušárna, pírka, kde dojde k roztavení polymeru a vytvoření souvislého filmu taveniny. Teplota vyhřívacího zařízení je minimálně o 20 °C vyšší než teplota tání použitého krystalizujícího polymeru. Pro zajištění požadované kvality repliky, respektive pro zatečení roztaveného polymeru do
15 mikroskopických a submikroskopických struktur povrchu negativní formy je nutné plošné zatížení povrchu formy silou do 10 N. Po vyjmutí formy s roztaveným polymerem z vyhřívacího zařízení dochází k jejímu ochlazení při běžné laboratorní teplotě bez použití zvýšeného tlaku. Ve formě dochází k tuhnutí polymeru, respektive k jeho krystalizaci, při které se makromolekulární řetězce skládají do strukturálních útvarů známých pod označením proužky a lamely. Díky velmi měkké formě mají vznikající strukturální útvary možnost vtlačit se do povrchu formy a vytvářet vláknité
20 struktury na povrchu přítomných skladů, kolmo k jejich rozložení na povrchu kuželů. Přítomnost skladů o rozměrech 300 až 400 nanometrů je pro tvorbu vláknité struktury podstatná.

Repliky vykazují vynikající shodu s povrchem rostlinného vzorku na úrovni mikrometrů a stovek nanometrů. Repliky vytvořené za výše uvedených podmínek vykazují navíc vláknitou substrukturu
25 v nanometrových rozměrech, jak je znázorněno na obr. 3 a obr. 4. Nanometrová substruktura řádově v desítkách nanometrů je ve tvaru metliček a vláken umístěných na povrchových submikrometrových skladech a mezi povrchovými submikrometrovými sklady okopírovaného přírodního povrchu a nenacházela se na původním kopírovaném rostlinném vzorku, to je originálu podle obr. 1 a ani není patrná na povrchu negativní formy z měkkého silikonového elastomeru (obr.
30 2).

Mimořádně členitý povrch získané repliky má potenciál využití při fyzikálních a chemických procesech, ve kterých dochází ke kontaktu s prostředím na úrovni submikrometrových a nanometrových rozměrů.

35

Příklad 2

Čerstvý nevysušený vzorek korunních lístků rostliny s typickými kuželovitými buňkami o průměru
40 30 až 40 mikrometrů, výškou 40 mikrometrů a vertikálními sklady o šířce 300 až 400 nanometrů, je připevněn oboustrannou lepicí páskou k podkladu tak, aby byl povrch, který má být replikován, umístěn směrem nahoru. Na povrch vzorku je nanášena vrstva silikonového elastomeru President Light Body (Coltene/Whaledent) o tloušťce několika milimetrů. Pro lepší zatečení elastomeru do mikroskopických a submikroskopických struktur povrchu rostlinného vzorku je vzorek s nanášenou vrstvou elastomeru zatížen plošně silou do 5 N. Po 5 minutách dojde při laboratorní
45 teplotě cca 22 °C k zesítní elastomeru. Otisk povrchu rostliny slouží jako negativní forma, která je opakovaně použitelná při zajištění kvalitního přenosu hierarchické struktury povrchu rostlinného vzorku.

Přípravená negativní forma je použita pro výrobu repliky z krystalizujícího polymeru, jehož teplota
50 tání je nižší, než je teplota dlouhodobé tepelné odolnosti materiálu elastomerní formy. Jako krystalizující polymer byl použit polyetylen nebo polypropylen (Unipetrol, a.s.). Teplota tání polyetyleny byla 105 °C až 115 °C a 130 °C až 135 °C podle typu, teplota tání použitého polypropyleny byla 160 °C až 170 °C. Prášek, granule nebo fólie z polymeru uvedených typů jsou umístěny do negativní formy. Forma je vložena do vyhřívacího zařízení, příkladně sušárna, pírka, kde dojde k roztavení polymeru a vytvoření souvislého filmu taveniny. Teplota vyhřívacího
55

zařízení je minimálně o 20 °C vyšší než teplota tání použitého krystalizujícího polymeru. Pro zajištění požadované kvality repliky, respektive zatečení roztaveného polymeru do mikroskopických a submikroskopických struktur povrchu negativní formy je nutné plošné zatížení povrchu formy silou do 10 N. Po vyjmutí formy s roztaveným polymerem z vyhřívacího zařízení 5 dochází k jejímu ochlazení při běžné laboratorní teplotě bez použití zvýšeného tlaku. Ve formě dochází k tuhnutí polymeru, respektive k jeho krystalizaci, při které se makromolekulární řetězce skládají do strukturálních útvarů známých pod označením proužky a lamely. Díky velmi měkké formě mají vznikající strukturální útvary možnost vtlačit se do povrchu formy a vytvářet vláknité struktury na povrchu přítomných skladů, kolmo k jejich rozložení na povrchu kuželů. Přítomnost 10 skladů o rozměrech 300 až 400 nanometrů je pro tvorbu vláknité struktury podstatná.

Získané repliky vykazují vynikající shodu s povrchem rostlinného vzorku na úrovni mikrometrů a stovek nanometrů. Repliky vytvořené za výše uvedených podmínek vykazují navíc vláknitou substrukturu v nanometrových rozměrech podle obr. 3 a obr. 4, která se nenacházela na původním 15 kopírovaném rostlinném vzorku, originálu podle obr. 1 a ani není patrná na povrchu negativní formy z elastomeru (obr. 2). Nanometrová substruktura řádově v desítkách nanometrů je vytvořena ve tvaru metliček a vláken umístěných na povrchových submikrometrových skladech a mezi povrchovými submikrometrovými sklady okopírovaného přírodního povrchu.

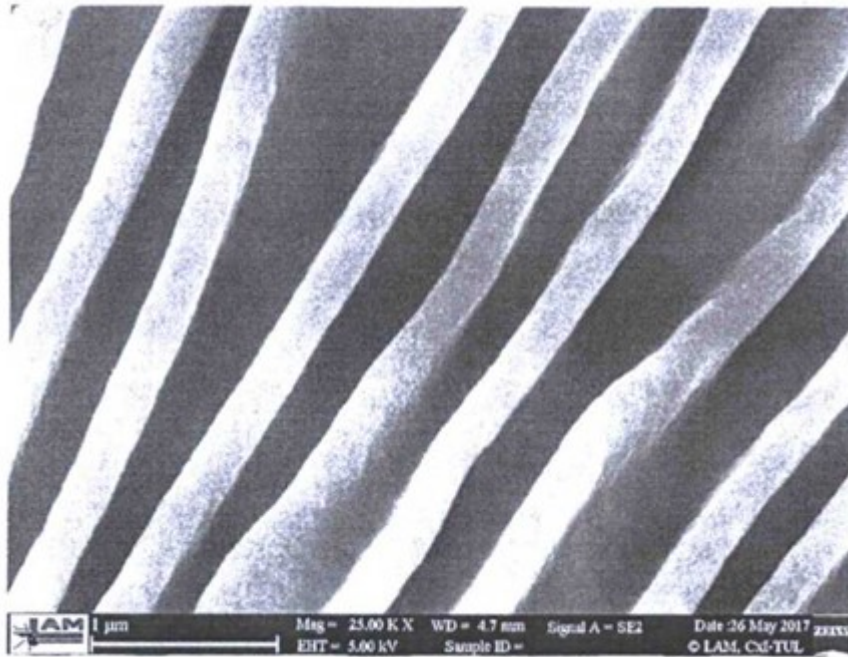
20 Mimořádně členitý povrch získané repliky má potenciální využití při fyzikálních a chemických procesech, ve kterých dochází ke kontaktu s prostředím na úrovni submikrometrových a nanometrových rozměrů. K vytvoření nanometrové substruktury je možno využít nízkohustotní polyetylen nebo polypropylen, popřípadě vysokohustotní polyetylen nebo polypropylen.

PATENTOVÉ NÁROKY

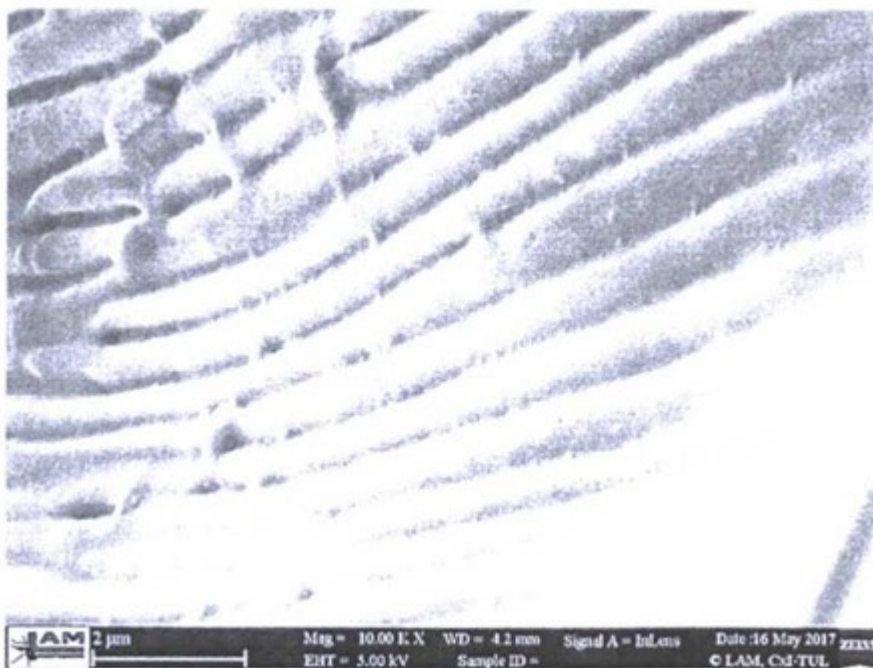
1. Způsob získání nanostrukturovaného hierarchického povrchu pozitivního otisku kopírovaného přírodního povrchu s původními povrchovými submikrometrovými sklady v kombinaci s krystalizací vytvořenou nanometrovou strukturou, kde se tento povrch vytvoří metodou replikace přírodních povrchů, zejména povrchů rostlin o rozměrech mikrometrů a stovek nanometrů, zahrnující vytvoření negativní formy, to je negativní repliky povrchu, a následné vytvoření pozitivní repliky příslušného přírodního povrchu postupem obsahujícím čistý, suchý a čerstvý nezasušený či nevysušený vzorek rostliny umístěný charakteristickou strukturou povrchu směrem vzhůru, který se zesponu připevní oboustrannou lepicí páskou k rovné plastové ploše a následně se zalije měkkým silikonovým elastomerem o tloušťce několika milimetrů, pro lepší zatečení silikonového elastomeru do mikroskopických a submikroskopických struktur povrchu vzorku rostliny se užije plošné zatížení vyvolané silou do 5 N, a takto vzniklá vrstva po zesítnění obsahuje negativní otisk kopírovaného přírodního povrchu, načež pro získání pozitivní repliky příslušného vzorku přírodního povrchu materiálu se dutina negativního otisku z měkkého silikonového elastomeru očistí a vyplní teplem tavitelným polymerem, **vyznačený tím**, že teplem tavitelným polymerem je materiál se schopností krystalizovat a při jeho roztavení se povrch negativní formy plošně zatíží silou do 10 N, a následně po krystalizaci tohoto materiálu dojde za běžné teploty a atmosférického tlaku k vytvoření strukturované vrstvy materiálu z krystalizujícího materiálu, kterým je polyetylen nebo polypropylen, jehož teplota tavení je nižší než teplota tavení měkkého silikonového elastomeru.

2 výkresy

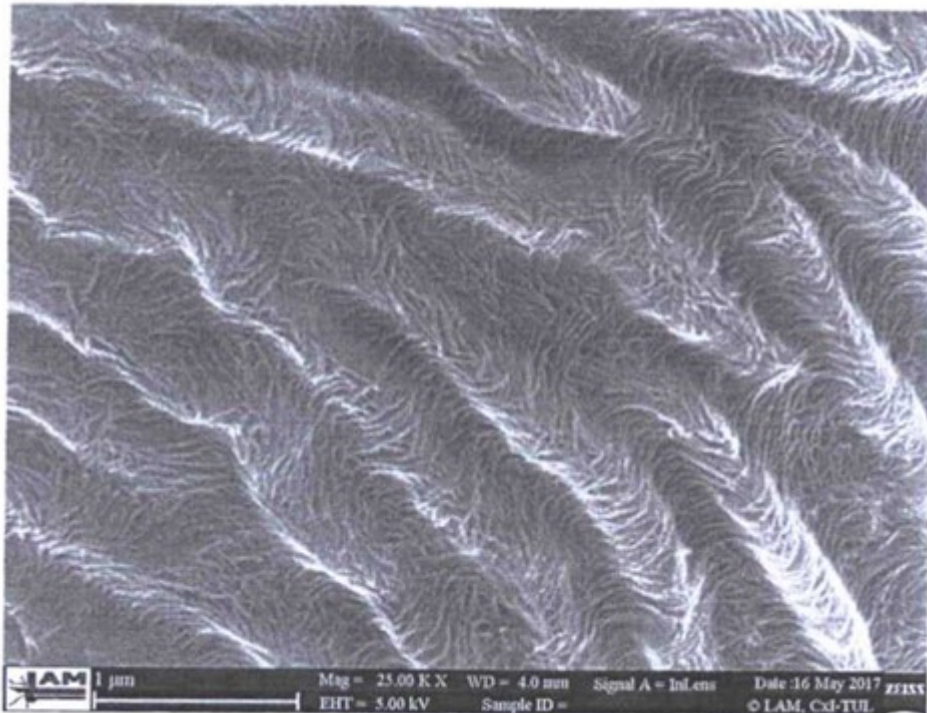
25



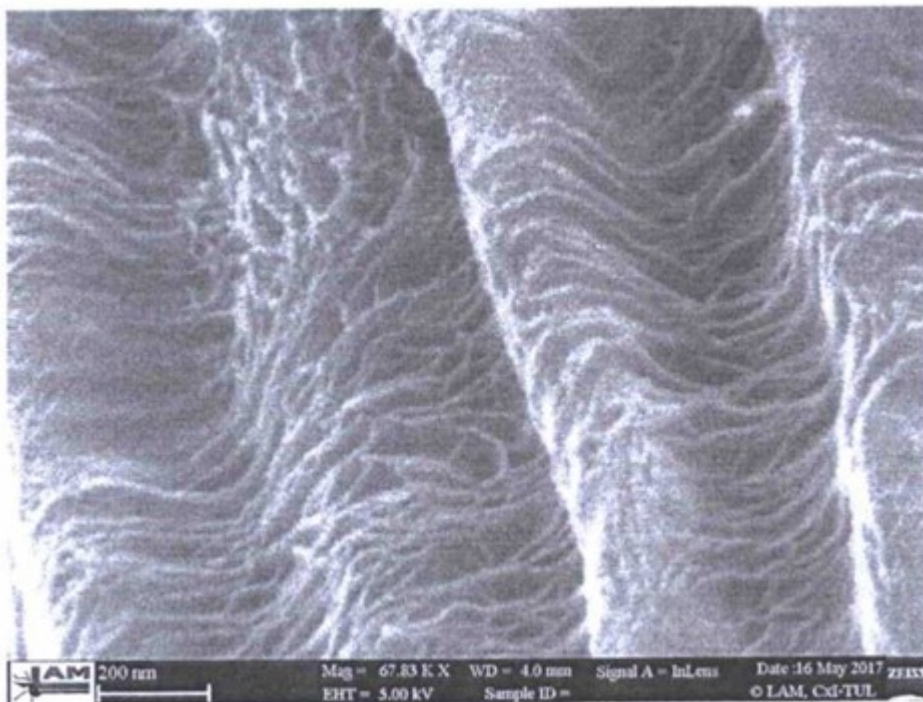
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4