

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado
LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

ASUNTO	Radicación	09 69596
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	519
	Oficio	
	Folios	07

1 4 1 1 0

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía Nacional	☐		
Vía PCT (Fase Nacional)	☒	Cap. I	☐
		Cap. II	☒

No. Solicitud Internacional PCT/EP2006/011915
Fecha de Presentación Internacional 11/Diciembre/2006

Como resultado del Examen de Fondo realizado, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Folios 64 a 112	06/Julio/2009
Reivindicaciones:	Folios 113 a 118	06/Julio/2009
Dibujos:	Folios 120 a 122	06/Julio/2009

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de Prioridad porque esta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Objeto de la invención

Título de la solicitud: "Artículo absorbente con una capa fuertemente hidrófoba".

El problema planteado en esta solicitud consiste en la necesidad de suministrar un artículo absorbente en donde se dirccione el líquido que entre al artículo.

Para resolver este problema técnico la solicitud en estudio proporciona capas de artículos absorbentes donde una o varias capas se recubren con polipropileno para formar un recubrimiento hidrofóbico que permite el direccionamiento del líquido a absorber.

Expediente 09 69596 1er Art 45

El objeto de la presente Solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) A61F 013/537.

4. De la Solicitud de Patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

Las reivindicaciones 1, 18, 19, 25, 26 y 28 no son claras por que las expresiones "*por lo menos*" y "*superficie irregular*" son imprecisas, por lo cual no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirla por un término preciso o un rango concreto.

Las reivindicaciones 1, 2, 3, 10, 28 y 29 no son claras porque las expresiones "*que muestra un ángulo de contacto de una gota de agua sessile de más de 110°C*", "*que pueden también agregarse*", "*para formar un recubrimiento que tiene una superficie irregular*" y "*en donde el ángulo de contacto es más de*" son resultados a alcanzar, lo que no está permitido. No definen al producto porque la invención no queda definida por el resultado a alcanzar, puesto que la reivindicación incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado. Se sugiere reemplazarlo por las características esenciales estructurales que contribuyen a la obtención de ese efecto.

La reivindicación 12 que es de producto no es claras porque la expresión "*en donde el recubrimiento se obtiene mediante poner en contacto dicha capa con una solución de polímero termoplástico en un solvente orgánico y evaporar dicho solvente*" hace referencia a un procedimiento, lo que no está permitido, no están definidas por las características técnicas esenciales del producto. Al respecto no debe olvidarse que las reivindicaciones de producto y de procedimiento son diferentes y, por ello, deben redactarse de manera independiente en el pliego reivindicatorio. Sobre las mismas, el Tribunal Andino de Justicia ha dicho lo siguiente:

"El objeto de la invención de producto está constituido por un cuerpo cierto destinado a llenar una necesidad industrial que el estado de la técnica aun no ha satisfecho. En cambio, el objeto de la invención de procedimiento se encuentra conformado por "una serie o sucesión de operaciones que inciden sobre una materia (solida, liquida o gaseosa) que se encamina a la obtención de una cosa o un resultado". (Otero Lastres, José Manuel. Ob. Cit)¹.

¹Proceso 129aIPa2007

Descripción (Art 28 D 486)

La Descripción aunque es clara y permite establecer el problema técnico y su solución presenta una que otra inconsistencia porque la siguiente expresión:

"*la rata de evaporación*" encontrada en el Fl. 104, Línea 5 y en el Fl. 107, Línea 10 es poco reconocida en el campo técnico de la invención. Se sugiere sustituirla por un término o expresión reconocida.

5. Determinación del Estado de la Técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación internacional: 11 de diciembre de 2006 y se encontraron los siguientes documentos

Expediente 09 69596 1er Art 45

que anticipan el objeto de esta solicitud:

Item	Documento	Título	Fecha de Publicación
D1	EP 0748894	Method for increasing directionality of fluid transport in nonwoven sheet materials, and disposable absorbent articles containing the nonwoven material	18/Diciembre/1996
D2	Art 1 ¹	Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface	28/Febrero/2003

¹Erbil HY, Demirel AL, Avci Y y Mert O. Science, Vol 299. 2003. (Págs. 1377 a 1380, Fls. 149 a 151).

D1http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19961218&CC=EP&NR=0748894A2&KC=A2 divulga artículos absorbentes que poseen un recubrimiento hidrofóbico en forma de tiras longitudinales (Col.2, Líneas 8 a 10; Párr. 6, Líneas 13 al 15 y Figura 1).

D2 divulga un estudio para formar un recubrimiento hidrofóbico a partir de polipropileno (Resumen).

6. Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

Novedad (Art 16 D486)

La reivindicación 1 consiste en un artículo absorbente tal como un pañal, pañal pantalón, refuerzo de pantalón, toalla sanitaria, un dispositivo de incontinencia o similar, que comprende por lo menos una lámina superior permeable a los líquidos hecha de por lo menos una capa de tela, espuma o material de película y una lámina de respaldo hecha de por lo menos una capa de tela, espuma o material de película, y opcionalmente por lo menos una capa adicional de tela , espuma o material de película, en donde por lo menos una de dichas capas comprende un recubrimiento de un polímero termoplástico hidrófobo que tiene una superficie irregular y que muestra un ángulo de contacto de una gota de agua sessile de más de 110°.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D1
Artículo absorbente	Artículo absorbente (Pág. 2, Líneas 8 a 10)
Comprende una lámina superior permeable a líquidos hecha de tela, espuma o material de película	Comprende una lámina superior permeable a líquidos hecha de tela no tejida o material de película plástica perforada hidrófila (Pág. 2, Líneas 8 a 10; Pág. 3, Líneas 32 a 34)
También tiene una lámina de respaldo hecha de tela, espuma o material de película	También tiene una lámina de respaldo impermeable hecha de tela no tejida o material de película (Pág. 2, Líneas 8 a 10; Pág. 3, Líneas 32 a 34)
Una capa tiene un recubrimiento de un polímero termoplástico hidrófobo	Tiene un recubrimiento de un polímero termoplástico hidrófobo como el poli(dimetil siloxano) (Pág. 6. Líneas 13 a 15)

En consecuencia, la reivindicación 1 no es nueva, según lo divulgado en el documento D1.

Las reivindicaciones dependientes 4, 6, 14, 16 a 27 no mencionan alguna característica que haga nuevo el artículo absorbente de la reivindicación 1, por lo cual se considera que no son nuevas, ya que D1 divulga un polímero como poli(dimetilsiloxano) que es libre de flúor y que por ser polímero se espera que tenga dominios cristalinos, en una proporción que depende de la temperatura a la cual se encuentre, que la lámina permeable a líquidos tiene el recubrimiento hidrofóbico pero que dependiendo lo que se requiera del artículo pueden existir capas intermedias u otras capas que manejen el fluido, por lo tanto cualquier capa es susceptible del recubrimiento, teniendo el recubrimiento un patrón que va de forma longitudinal con respecto al artículo (Col.2, Líneas 8 a 10; Párr. 6, Líneas 13 al 15 y Figura 1).

Nivel inventivo (Art 18 D486)

La reivindicación 7 consiste en el artículo absorbente de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 5 en donde el polímero termoplástico hidrófobo es un homopolímero de poliolefina.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D1	D2
El polímero del recubrimiento para capas del artículo absorbente es un homopolímero de poliolefina	No se menciona	Recubrimiento a base de polipropileno isotáctico el cual es un homopolímero de olefina como el propileno (Resumen, Pág. 1378, Col. 3, Párr.2)

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 7 porque divulgan recubrimientos a base de polímeros hidrofóbicos.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 7 y el artículo absorbente de D1 consiste en que D1 no menciona el polímero de poliolefina como recubrimiento.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 7 y el estudio de D2 consiste en que en D2 el recubrimiento se hace sobre vidrio.

El efecto que logra el recubrimiento del polímero como homo o copolímero en el artículo absorbente es que permite direccionar el fluido que cae sobre la superficie de la capa recubierta, por lo que es más eficiente.

Por lo tanto, el Problema Técnico Objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así "cómo modificar el artículo adsorbente mencionado en D1, específicamente algunas capas que tienen contacto con un líquido para que se obtenga un direccionamiento de este líquido para que la absorción sea más eficiente".

Sin embargo, el recubrimiento con polipropileno isotáctico como un

Expediente 09 69596 1er Art 45

homopolímero de olefina ya ha sido divulgado en el documento D2 que se refiere a un método para hacer que el polipropileno forme un recubrimiento con estructura porosa (Págs. 1377 a 1379, Fls. 149 a 151).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, tomaría el polipropileno isotáctico de D2 para recubrir las capas con el patrón longitudinal de los artículos de D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 7 de la solicitud, por lo que se considera obvia.

Puesto que las reivindicaciones dependientes 8 a 11 y 13 no mencionan características inventivas que hagan inventiva la solicitud, tampoco se pueden considerar inventivas, ya que D2 divulga la formación de geles con tamaño de poro entre 10 y 50µm a partir del polipropileno isotáctico, el cual no es sellante, siendo el recubrimiento no homogéneo, entendiéndose por la persona versada en la materia que la relación de recubrimiento usado por área depende de cada una de las posibles aplicaciones del artículo (Págs 1377 a 1379, Fls. 151).

Conclusión: Las reivindicaciones 7 a 11 y 13 cumplen el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumplen con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

La reivindicación 28 consiste en un método para fabricar un artículo absorbente tal como un pañal, pañal pantalón, refuerzo de pantalón, toalla sanitaria, un dispositivo de incontinencia o similar, dicho artículo comprende por lo menos una lámina superior permeable a los líquidos hecha de por lo menos una capa de tela, espuma o material de película y una lámina de respaldo hecha de por lo menos una capa de tela, espuma o material de película, y opcionalmente por lo menos una capa adicional de tela, espuma o material de película, dicho método comprende las etapas de aplicar sobre por lo menos una de dichas capas una solución de un polímero termoplástico hidrófobo en un solvente orgánico y evaporar dicho solvente para formar un recubrimiento que tiene una superficie irregular, e incorporar dicha capa recubierta en el artículo absorbente.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D1	D2
Método para fabricar un artículo absorbente que tiene láminas hechas de tela, espuma o material de película	Método para recubrir capas con recubrimientos, donde las capas se usan en artículos absorbentes (Pág. 5, Líneas 5 a 11; Pág. 2, Líneas 50 y 51)	No se menciona
Aplicar sobre una de las capas una solución de polímero termoplástico hidrófobo en un solvente orgánico	No se menciona	Se aplica sobre vidrio el polímero disuelto en xileno (Pág. 1378, Párr.2)
Evaporar dicho solvente	No se menciona	Se evapora a 130°C
Incorporar dicha capa en el artículo absorbente	Se usan las capas con recubrimientos en artículos absorbentes (Pág. 5, Líneas 5 a 11)	No se menciona

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 28 porque divulgan métodos para recubrir a base de polímeros hidrofóbicos.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 28 y el procedimiento de D1 consiste en que D1 no menciona el polímero de poliolefina como recubrimiento, lo que requiere un solvente orgánico para su solubilización.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 28 y el estudio de D2 consiste en que en D2 el recubrimiento se hace sobre vidrio.

El efecto que logra el recubrimiento del polímero como homopolímero o copolímero en el artículo absorbente es que permite direccionar el fluido que cae sobre la superficie de la capa recubierta, por lo que es más eficiente.

Por lo tanto, el Problema Técnico Objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así “cómo modificar el artículo adsorbente mencionado en D1, específicamente algunas capas que tienen contacto con un líquido para que se obtenga un direccionamiento de este líquido para que la absorción sea más eficiente”.

Sin embargo, el recubrimiento con polipropileno isotáctico como un homopolímero de olefina ya ha sido divulgado en el documento D2 que se refiere a un método para hacer que el polipropileno forme un recubrimiento con estructura porosa (Págs. 1377 a 1379, Fls. 149 a 151).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, tomaría el polipropileno isotáctico de D2 para recubrir las capas con el patrón longitudinal de los artículos de D1 para llegar así al objeto de la reivindicación 28 de la solicitud, por lo que se considera obvia.

Puesto que las reivindicaciones dependientes 30 a 34 no mencionan características inventivas que hagan inventiva la solicitud, tampoco se pueden considerar inventivas, ya que D2 divulga la formación de geles con tamaño de poro entre 10 y 50µm a partir del polipropileno isotáctico, el cual no es sellante, siendo el recubrimiento no homogéneo, entendiéndose por la persona versada en la materia que la relación de recubrimiento usado por área depende de cada una de las posibles aplicaciones del artículo (Págs 1377 a 1379, Fls. 151).

Conclusión: Las reivindicaciones 28 y 30 a 34 cumplen el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumplen con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

7. Conclusión

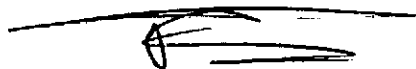
Los requisitos de Patentabilidad de la presente Solicitud están afectados así:

Item	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	EP 0748894	1, 4, 6, 14 y 16 a 27	Novedad
		7 a 11, 13, 28 y 30 a 34	Nivel inventivo
D2	Art 1 ¹	7 a 11, 13, 28 y 30 a 34	Nivel inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Se invita al solicitante se sirva indicar, si así lo considera, su renuncia al término faltante para sesenta (60) días y presentarla por escrito.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

_____ **17 AGO. 2012**

Elaborado por: Jorge Eduardo Cortázar Gómez *JEC*
Revisado por: Rosa Patricia Tellez Chavarro *PT*

and its frequency must be 30 cm^{-1} higher in the $\nu = 1$ bend levels than in their ground states. A frequency shift of this type would be another example of the breakdown of the harmonic picture in H_2O_2^+ .

In the 4D vibrational calculations, the asymmetric stretch was predicted to be more than three times more intense than the two bending bands in H_2O_2^+ , which does not agree well with the experimental spectrum. This discrepancy can arise from at least two factors: (i) The calculations refer to the linear absorption spectrum, whereas the photoinduced vibrational predissociation mechanism (Eq. 1) governing our IRMPD experiments requires the absorption of multiple photons (6 to 18 photons in the frequency range studied). The absorption of the first few photons within the discrete (in contrast to quasi-continuum) regime (21, 22) generally governs the relative intensities observed in the IRMPD spectrum. Meijer and co-workers have found satisfactory agreement between the IRMPD and linear absorption spectrum for bi- and tricyclic hydrocarbon cations even though as many as 100 photons are required for dissociation (23, 24). However, these ions are larger than the protonated water dimer, and there may be more deviation from the linear absorption intensities over the spectral range probed by our experiment if more photons are needed to reach the quasi-continuum, a particular concern at the lowest frequencies in Fig. 1. (ii) Anharmonic coupling to vibrational modes other than the four $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ vibrations was not included in these calculations. The multiconfigurational self-consistent field calculations of Muguet (15) indicate that coupling to the water wags and bends is important. The fine structure in the experimental spectrum shows evidence for this type of coupling, which is likely to alter the overall intensity pattern.

The present results provide previously unstudied insight regarding the assignment of the liquid-phase spectra (12, 31). Hydrated protons in aqueous solution are characterized by four broad absorption bands at 1200, 1760, 2900, and 3350 cm^{-1} and a continuous absorption over the 1000 to 3400 cm^{-1} range. In heavy water, the spectral features are red-shifted to 920, 1420, 2130, and 2480 cm^{-1} . On the basis of a comparison with the gas-phase spectra, the absorption of the hydrated proton (deuteron) in the 1200 and 1760 cm^{-1} (920 and 1420 cm^{-1}) region can be attributed to the presence of H_2O_2^+ -type structures in the aqueous solution. The bulk 1760 cm^{-1} absorption is attributed to the blue-shifted bend vibration of the terminal water, which is found at 1741 cm^{-1} in the present gas-phase spectrum. This result confirms the original assignment of Librovich *et al.* (11)

and recent multistate empirical valence-bond simulations by Kim *et al.* (12). The broad 1200 cm^{-1} absorption is attributed to three modes, namely the asymmetric stretch and the two bend modes of the $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ moiety, that we find in the 920 to 1320 cm^{-1} region. We note that the liquid-phase difference spectra also show a very weak absorption at around 750 cm^{-1} and that a similar absorption is observed in our spectra at 788 cm^{-1} (band a).

References and Notes

1. M. Saraste, *Science* **283**, 1488 (1999).
2. J. K. Lanyi, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11441 (2000).
3. R. Pomès, B. Roux, *Biophys. J.* **82**, 2304 (2002).
4. A. M. Smolyanov, G. A. Voth, *Biophys. J.* **82**, 1460 (2002).
5. M. Eigen, L. D. Maeyer, *Proc. R. Soc. London* **247**, 505 (1958).
6. C. J. T. d. Grothuss, *Ann. Chim. (Paris)* **58**, 54 (1806).
7. J. D. Lear, Z. R. Wasserman, W. F. DeGrado, *Science* **240**, 1177 (1988).
8. N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 456 (1995).
9. D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature* **397**, 601 (1999).
10. G. Zundel, *Adv. Chem. Phys.* **111**, 1 (2000).
11. N. B. Librovich, V. P. Sakun, N. D. Sokolov, *Chem. Phys.* **39**, 351 (1979).
12. J. Kim, U. W. Schmitt, J. A. Gruetzmacher, G. A. Voth, N. E. Scherer, *J. Chem. Phys.* **116**, 737 (2002).
13. L. I. Yeh, J. D. Myers, J. M. Price, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **91**, 7319 (1989).
14. L. I. Yeh, Y. T. Lee, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 473 (1994).
15. F. F. Muguet, *J. Mol. Struct.* **368**, 173 (1996).
16. E. D. Valeev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **108**, 7197 (1998).
17. K. R. Asmis *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1101 (2002).
18. G. M. H. Knippels, R. F. X. A. M. Mols, A. F. G. van der Meer, D. Oepke, P. W. van Amersfoort, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1755 (1995).
19. M. Putter, G. von Helden, G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 118 (1996).
20. N. L. Pivonka *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 6493 (2002).
21. S. Mukamel, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **65**, 5204 (1976).
22. A. S. Sudbo, P. A. Schulz, E. R. Grant, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **70**, 912 (1979).
23. J. Oomens, A. J. A. van Rooij, G. Meijer, G. von Helden, *Astrophys. J.* **542**, 404 (2000).
24. J. Oomens, G. Meijer, G. von Helden, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8302 (2001).
25. Y. K. Lau, S. Ikuta, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1462 (1982).
26. L. Ojamäe, I. Shavitt, S. J. Singer, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **29**, 657 (1995).
27. M. V. Vener, O. Kühn, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **114**, 240 (2001).
28. B-CCD(T) is the Brueckner coupled cluster doubles method with a perturbational triple-excitation correction. TZ2P is the triple- ζ plus double polarization basis set.
29. G. M. Chaban, J. O. Jung, R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2772 (2000).
30. D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **110**, 10403 (1999).
31. R. Vuilleumier, D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **111**, 4251 (1999).

32. Supported by the Collaborative Research Center 546 and the Ph.D. Graduate Study Program 788 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft. U.S. Air Force Office of Scientific Research grant F49620-00-1-0018 provided support for N.L.P. and D.M.N. We thank M. V. Vener and J. Sauer for helpful discussions, the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie for providing the required beam time on FELIX, and the FELIX staff, in particular A. F. G. van der Meer, for skilful assistance.

18 December 2002; accepted 29 January 2003

Published online 4 January 2003;

10.1126/science.1081634

Include this information when citing this paper.

Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface

H. Yildirim Erbil,^{1*} A. Levent Demirel,^{2*} Yonca Avci,¹ Olcay Mert¹

Superhydrophobic surfaces are generally made by controlling the surface chemistry and surface roughness of various expensive materials, which are then applied by means of complex time-consuming processes. We describe a simple and inexpensive method for forming a superhydrophobic coating using polypropylene (a simple polymer) and a suitable selection of solvents and temperature to control the surface roughness. The resulting gel-like porous coating has a water contact angle of 160° . The method can be applied to a variety of surfaces as long as the solvent mixture does not dissolve the underlying material.

Water repellency is important in many industrial and biological processes, such as the prevention of the adhesion of snow to antennas and windows, self-cleaning traffic indicators, the reduction of frictional drag on ship hulls, metal refining, stain-resistant textiles, and cell motility (1, 2). The hydrophobicity of a surface can be enhanced by a chemical modification that lowers the surface energy. This modification leads to an increase in the contact angle of a water drop, with a maxi-

mum value of approximately 120° reported for smooth CF_3 -terminated surfaces (2–5). Superhydrophobic surfaces that have water contact angles larger than 150° have been obtained by controlling the surface topography of expensive hydrophobic materials by various processing methods, such as machining and etching (1–12). A superhydrophobic surface results from the increase of the surface roughness, so that the local geometry provides a large geometric area for a relative-

REPORTS

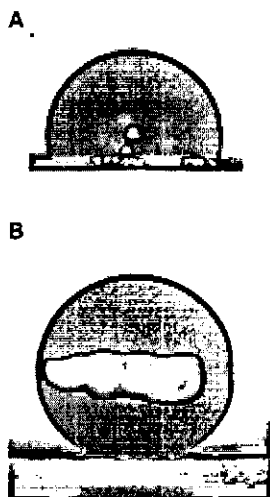


Fig. 1. (A) The profile of a water drop on a smooth i-PP surface that has a contact angle of $104^\circ \pm 2^\circ$. The i-PP film was prepared by melting at 200°C between two glass slides and crystallizing at 100°C . (B) The profile of a water drop on a superhydrophobic i-PP coating on a glass slide that has a contact angle of 160° . The i-PP was dissolved in a 60% p-xylene/40% MEK mixture by volume at an initial concentration of 20 mg/ml at 100°C . The solvent mixture was evaporated at 70°C in a vacuum oven. The morphology of the i-PP coating is shown in Fig. 4.

ly small projected area. This effect can be observed in nature on the leaves of the sacred lotus (13, 14). The surfaces of these leaves have micrometer-scale roughness, resulting in water contact angles up to 170° , because air that is trapped between the droplets and the wax crystals at the plant surface minimizes the contact area.

Isotactic polypropylene (i-PP), a commercially available hydrophobic polymer, has a melting temperature of 186° to 192°C and shows various morphologies, depending on the processing conditions. After melting i-PP between two glass slides at 200°C and subsequent crystallization at 100°C , we removed one of the glass slides and obtained a smooth surface. The roughness was checked with atomic force microscopy and had root mean square (rms) roughness of 10 nm. The shape of the water drop on the resulting surface had a contact angle of $104^\circ \pm 2^\circ$ (Fig. 1A). To compare the water contact angle of films formed from melt with that of films prepared by solution casting, we prepared i-PP films by evaporating from p-xylene solvent at 130°C . These films showed banded spheru-

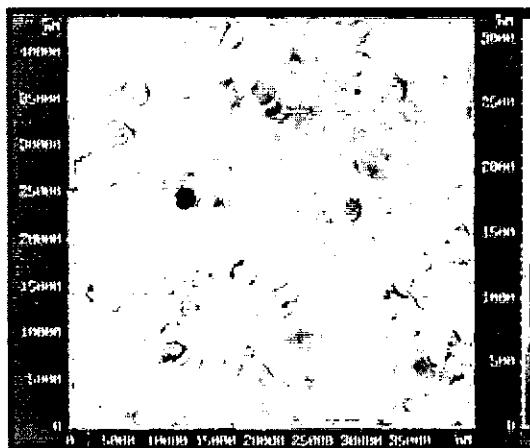


Fig. 2. AFM height image of an i-PP coating obtained from a solution (20 mg/ml) in p-xylene on a glass slide. The i-PP was dissolved in p-xylene at 130°C and solvent was evaporated in a vacuum oven at 70°C . The AFM image was taken in tapping mode using a silicon tip. The peak-to-peak roughness of the porous structure was 3200 nm, and the rms roughness was 300 nm.

lites and had a larger surface roughness of 40 nm, but the water contact angle was $105^\circ \pm 2^\circ$, still insufficient to be classified as superhydrophobic. We developed a new method for forming superhydrophobic coatings on a variety of surfaces using i-PP, and we improved the water contact angle value from 104° to 160° (Fig. 1B).

Porous polypropylene structures (or gels) are not new; they have been used in many contexts, including as porous polymer sorbents, membranes, and filters (15, 16). For the gelation process, polypropylene is dissolved in a good solvent, such as o-xylene or decalin, and then the solution is either coated or a nonsolvent, such as acetone or dimethyl formamide, is added to the solution before cooling, which results in spongy aggregates with diameters between 10 and 50 μm . The diameter decreases with the crystallization temperature. We modified this process to allow solvent casting of i-PP onto a wide variety of substrates by evaporating the solvent mixture, and we obtained a homogeneous film of porous gel-like structure.

We used p-xylene as a good solvent to dissolve granular i-PP. Methyl ethyl ketone (MEK), cyclohexanone, and isopropyl alcohol were investigated as the nonsolvent (the precipitator). The i-PP coating was obtained by dropping a few drops of the polymer solution onto glass slides and evaporating the solvent. The resulting i-PP coating had a white color. We have investigated the effect of polymer concentration (10 to 40 mg/ml), film formation temperature (30° to 90°C), and the nonsolvent on the homogeneity, surface roughness, and water contact angle of the i-PP coating. The coating was characterized by optical microscopy, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), and contact angle measurements (17–19).

An AFM height image of the i-PP coating shows a porous morphology formed by a network of i-PP crystallites of different sizes

and shapes (Fig. 2). Cylindrical bridges of 40 nm connect the material on the two sides of the pores, resulting in a morphology that resembles a bird's nest made of branched and intermingled sticks and bumps. The coating is formed by rapid cooling from 130° to 70°C and relatively fast evaporation of p-xylene.

The peak-to-peak roughness of the coating is 3200 nm, and the rms roughness is 300 nm (Fig. 2). The increase in water contact angle with increasing surface roughness can be related to the two sources: the roughness factor, which is the ratio of the actual area to the projected area (20), and the air pockets formed by the microscopic pores, on which a substantial fraction of the water drop sits (21).

Raising the initial concentration of the polymer from 10 to 40 mg/ml increased the final coating thickness and the surface roughness, with contact angles increasing from 123° to 149° , respectively. Coatings obtained from solutions that had a concentration larger than 20 mg/ml had peak-to-peak roughness greater than the vertical limit of the AFM, which is 4000 nm. The surface morphology of such coatings was observed by SEM. The i-PP coatings obtained by casting onto glass slides from a solution of p-xylene increased the contact angle by $\sim 40^\circ$ as compared to smooth i-PP surfaces, but suffered from inhomogeneity as a drawback; there were cracks throughout the whole coating.

Changing the drying temperature and the drying conditions did not improve the homogeneity of the coatings, but it did add to our understanding of the mechanism of porous structure formation (Fig. 3). The solution at 130°C was dropped onto the glass slides in a vacuum oven at the specified drying temperatures, and the samples were kept in the vacuum oven at a constant temperature until the solvent fully evaporated. At the lower drying temperature, there was an increase in the inhomogeneity and size of the pores (Fig. 3, A and B) and also in the surface roughness and the contact angle, which varied between

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Arts, Kocaeli University, 41300 İzmit, Kocaeli, Turkey.

²Chemistry Department, College of Arts and Sciences, Koç University, Rumelifeneri Yolu, 34450 Sarıyer, İstanbul, Turkey.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: yerbil@kou.edu.tr (H.Y.E.); ldemirel@ku.edu.tr (A.L.D.)

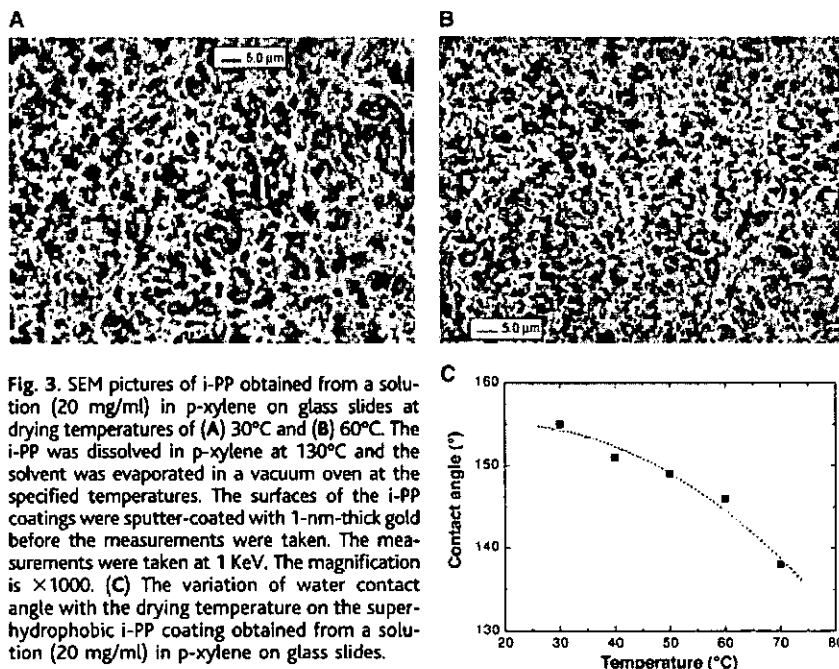


Fig. 3. SEM pictures of i-PP obtained from a solution (20 mg/ml) in p-xylene on glass slides at drying temperatures of (A) 30°C and (B) 60°C. The i-PP was dissolved in p-xylene at 130°C and the solvent was evaporated in a vacuum oven at the specified temperatures. The surfaces of the i-PP coatings were sputter-coated with 1-nm-thick gold before the measurements were taken. The measurements were taken at 1 KeV. The magnification is $\times 1000$. (C) The variation of water contact angle with the drying temperature on the superhydrophobic i-PP coating obtained from a solution (20 mg/ml) in p-xylene on glass slides.

138° and 155° (Fig. 3C). As the temperature is decreased, the solvent evaporation rate is slower, and thus the crystallization time is increased, giving a higher overall crystallinity. However, the lower drying temperatures also increase the nucleation rate and pore formation, thus resulting in a loose network of coating morphology.

Mixing the good solvent p-xylene with a nonsolvent resulted in homogeneous coatings on glass slides over the whole area that was initially covered by the solution. Among the nonsolvents we have examined (MEK, cyclohexanone, and isopropyl alcohol), MEK gave the best homogeneity (Fig. 4) and the largest contact angle of 160° (Fig. 1B). Its high polar solubility parameter causes a stronger interaction with the hydroxyl groups on the glass substrate and results in better spreading of the i-PP solution. Compared to coatings obtained from the solvent only (Fig. 3B), coatings from the solvent/nonsolvent system of p-xylene/MEK have smaller i-PP crystallites and narrower cylindrical bridges (Fig. 4) with larger pores and a larger pore size distribution. On this superhydrophobic surface, the fraction of air in the pores in touch with the water drop is larger, and this fact accounts for the increase in water contact angle from 149° to 160°.

When nonsolvents are used in conjunction with p-xylene solvent, they have three impacts: (i) Nonsolvents act as a polymer precipitator by increasing the extent of polymer phase separation between the two phases of nonsolvent plus p-xylene and polymer plus small amount of p-xylene. This process decreases the crystallization time and

gives smaller aggregates. The completion of this process leads to separation into two macroscopic phases: one polymer-rich and the other polymer-poor. Crystallization starts in the polymer-rich phase by the formation of crystal nuclei, with further development into spherulites, fibrillates, and other crystal shapes as seen in SEM images. The solvent then evaporates from these pores. (ii) The presence of the nonsolvents increases the nucleation rate, thus giving smaller spherulites. Also, because the nonsolvents are more volatile than the p-xylene, they increase the rate of evaporation and decrease the time needed for crystal formation. (iii) The addition of nonsolvents that contain oxygen increases the wettability of the polymer solution on the glass resulting from the presence of -OH groups on the substrate surface. This surface gives a homogeneous initial precipitate layer over which the network grows, forming a much more homogeneous final coating.

We also succeeded in forming superhydrophobic i-PP coatings on a wide variety of substrates other than glass slides, including aluminum foil, stainless steel, Teflon, high-density polyethylene, and polypropylene. The durability of the coatings on glass has been investigated (see supporting online text). The coatings did not debond when kept in water, in boiling water, or in heptane. The peel-off force in the normal direction was 0.13 ± 0.01 N. Although the free surface of the coating was porous, the back side facing the glass substrate was investigated by AFM and was found to have a smooth surface, indicating that the contact area between the film and the substrate is equal to the apparent area of the

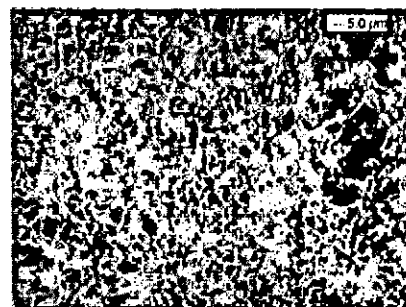


Fig. 4. SEM picture of an i-PP coating obtained using the nonsolvent MEK as described in Fig. 1B.

coating. No effect of compressive forces on the water contact angle was observed up to an average pressure of 5 MPa. The water contact angle decreased gradually beyond 5 MPa, down to 120° at a pressure of 500 MPa. The coatings maintained their superhydrophobicity between -20°C and the melting temperature, 160°C. Nanoscratch tests by AFM using a Si tip did not show any wear up to a normal force of 11.3 μN. Signs of contamination were not observed in coatings kept for 2 months in ambient atmosphere at relative humidity less than 40% and in the temperature range of 15° to 30°C.

For longer term applications, the adhesion to the underlying substrate can be further enhanced by standard techniques (22, 23). The addition of superhydrophobicity to the well-known thermal and chemical stability of i-PP (24) may lead to new coating applications. When our SEM images are compared with SEM images of lotus leaves, we understand that we mimicked nature to find a simple solution for a difficult technological problem.

References and Notes

1. A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Monatsh. Chem.* **132**, 31 (2001).
2. S. R. Coulson, I. Woodward, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, C. Willis, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8836 (2000).
3. W. Chen et al., *Langmuir* **15**, 3395 (1999).
4. S. Veeramani, J. Drelich, J. D. Miller, G. Yamauchi, *Prog. Org. Coat.* **31**, 265 (1997).
5. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir* **15**, 4321 (1999).
6. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **12**, 2125 (1996).
7. S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem. B* **100**, 19512 (1996).
8. J. Bico, C. Marzolin, D. Quere, *Europhys. Lett.* **47**, 220 (1999).
9. D. Richard, D. Quere, *Europhys. Lett.* **48**, 286 (1999).
10. D. Oner, T. J. McCarthy, *Langmuir* **16**, 7777 (2000).
11. A. Hozumi, O. Takai, *Thin Solid Films* **334**, 54 (1998).
12. T. Tadnaga, N. Katata, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1040 (1997).
13. W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **202**, 1 (1997).
14. C. Neinhuis, W. Barthlott, *New Phytologist* **138**, 91 (1998).
15. G. P. Andrianova, S. I. Pakhomov, *Polym. Eng. Sci.* **37**, 1367 (1997).
16. H. Fujimatsu, Y. Ideta, H. Nakamura, H. Usami, S. Ogasawara, *Polym. J.* **33**, 543 (2001).
17. H. Y. Erbil, in *Handbook of Surface and Colloid Chem-*