



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 370 690**

② Número de solicitud: 201030795

⑤ Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 1/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **26.05.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
21.12.2011

① Solicitante/s: **Universidad de Extremadura
Campus Universitario
Avda. de Elvas, s/n
06071 Badajoz, ES
Consortio de Investigación Biomédica en Red, en
Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina**

② Inventor/es: **González Martín, María Luisa;
Lobajos Broncano, Luis;
Méndez Vilas, Antonio y
Perera Nuñez, Julia María**

④ Agente: **Carpintero López, Mario**

⑤ Título: **Procedimiento para moldear superficies de materiales curables.**

⑦ Resumen:

Procedimiento para moldear superficies de materiales curables.

Se describe un procedimiento para moldear la superficie de materiales curables que comprende las etapas de: formar gotas de un líquido iónico sobre la superficie de un sustrato sólido; recubrir el sustrato así como las gotas con un material curable; curar el material; y, separar el material curado, obteniendo como resultado una superficie sólida que presenta una topografía de características superficiales idénticas a las de las superficies de las gotas del líquido iónico formadas sobre el sustrato.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para moldear superficies de materiales curables.

5 **Campo de la invención**

La presente invención está relacionada con las técnicas empleadas en litografía para la formación de topografías sobre sustratos, y más particularmente, está relacionada con un procedimiento que genera topografías curvas bien definidas en la superficie de materiales curables, desde escalas microscópicas hasta macroscópicas.

10

Antecedentes de la invención

Es conocido que las técnicas litográficas, permiten formar topografías sobre sustratos sólidos, esta técnicas se encuentran bien desarrolladas y producen usualmente topografías que contienen básicamente partes rectas tales como aristas o esquinas, cilindros, canales de sección rectangular, pirámides, etc.

15

Por ejemplo, la litografía "soft" comprende una serie de técnicas o procedimientos para modificar la topografía de las superficies de materiales blandos a escala microscópica mediante la replicación, en la superficie de estos materiales, de plantillas o másteres generadas normalmente mediante técnicas de litografía convencional, entre las que se puede mencionar, fotolitografía, litografía de electrones, etcétera, con estos procedimientos se obtienen replicas inversas de las plantillas originales, potencialmente hasta escalas nanométricas.

20

Aunque estos procedimientos presentan en la actualidad un amplio grado de desarrollo, los procesos de fabricación de las plantillas impiden la obtención de algunos tipos de estructuras topográficas, es decir, geometrías esféricas, curvas, elipsoidales etc.

25

Esta problemática ha provocado un gran interés en los últimos años por el desarrollo de metodologías innovadoras para la obtención de estructuras tridimensionales curvas en la superficie de materiales blandos, topografía inhabitual en superficies sólidas. No obstante, todas ellas implican un alto coste o necesitan realizar procesos o utilizar técnicas altamente sofisticadas.

30

Una alternativa consiste en el empleo de gotas de líquidos como moldes litográficos, ya que éstas poseen superficies que exhiben formas curvas como resultado de su tensión/energía superficial. Por ejemplo, las gotas de pequeño tamaño adoptan forma de casquete esférico cuando se depositan sobre superficies sólidas planas. En la actualidad, las técnicas de formación y dispensación de microgotas de distinta naturaleza están siendo rápidamente desarrolladas, especialmente en el campo de la microfluídica y en tecnologías "lab-on-a-chip", lo que permite utilizar de forma masiva gotas de líquido, del tamaño deseado, como plantillas litográficas.

35

El procedimiento evita las limitaciones de diseño y el alto coste asociados a los métodos litográficos convencionales. Sin embargo, el uso de gotas líquidas de pequeño tamaño no está siendo actualmente explotado debido a la volatilidad de los líquidos convencionales tal como se establece en los siguientes documentos:

40

Villarroya M., Abadal, G., Verd, J., Teva, J., Pérez-Murano, F., Figueras, E., Montserrat, J., Uranga, A., Esteve, J. & Barniol, N., Time-Resolved Evaporation Rate of Attoliter Glycerine Drops Using On-Chip CMOS Mass Sensors Based on Resonant Silicon Micro Cantilevers, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 6, 509-512 (2007).

45

NanoDispense(R) Contad Angle Measurements, FirstTenAngstroms Technical Note, <http://www.firsttenangstroms.com> (accessed October 2009), 2004.

50

Ondarcuhu, T., Arcamone, J., Fang, A., Durou, H., Dujardin, E., Rius, G. & Perez-Murano, F. Controlled deposition of nanodroplets on a surface by liquid nanodispersing: Application to the study of the evaporation of femtoliter sessile droplets. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 166, 15-20 (2009).

55

Saya, D., Leichlé, T., Pourciel, J. B., Bergaud, C. & Nicu, L., Collective fabrication of an in-plane silicon nanotip for parallel femtoliter droplet deposition. *J. Micromech. Microeng.*, 17, N1-N5 (2007).

60

Arcamone, J., Dujardin, E., Rius, G., Perez-Murano, F. & Ondarcuhu, T., Evaporation of Femtoliter Sessile Droplets Monitored with Nanomechanical Mass Sensors. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 13020-13027 (2007).

60

Jung, Y. C. & Bhushan, B., Technique to measure contact angle of micro/nanodroplets using atomic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 26, 777-782 (2008).

65

Incluso la volatilidad se presenta en atmósferas saturadas, tal como menciona **Butt, H.J., Golovko, D.S. & Bonaccorso, E.**, On the Derivation of Young's Equation for Sessile Drops: Nonequilibrium Effects Due to Evaporation. *J. Phys. Chem. B*, 111, 5277-5283 (2007).

Por lo que se observa, existe una necesidad de nuevas tecnologías que permitan la generación de superficies curvas en sustratos curables de forma controlada y a menor coste.

Sumario de la invención

Para superar los problemas del arte previo, se provee un procedimiento que genera topografías curvas bien definidas en la superficie de materiales curables, desde escalas macroscópicas hasta microscópicas, que son características que están fuera del alcance utilizando los métodos convencionales de litografía.

Para ello, el procedimiento de la presente invención comprende como primera etapa formar gotas de un líquido iónico sobre la superficie de un sustrato sólido. Luego, se recubre el sustrato así como las gotas con un material curable; posteriormente, el material se cura, con cualquiera de los procesos de curado que lo solidifiquen, finalmente se separa el material curable ya curado del resto del sistema, obteniendo como resultado una superficie sólida que presenta una topografía de características superficiales idénticas a aquellas de las superficies de las gotas del líquido iónico formadas sobre el sustrato.

Las gotas empleadas, pueden ser de cualquier volumen, y en cualquier disposición es decir ordenada o desordenada.

Con el procedimiento de la presente invención, se crea una superficie sólida de un material curable que presenta cavidades de características topográficas idénticas a las aquellas de las superficies de gotas de líquidos iónicos.

Adicionalmente, el procedimiento de la presente invención confiere a las superficies resultantes una rugosidad similar a la que presentan las superficies de los líquidos (esto es, extremadamente baja), hecho que supone una gran ventaja frente a otros métodos litográficos, ya que ésta es una característica de interés para sus aplicaciones tales como: microlentes, micro-reactores químicos y de cristalización.

Breve descripción de las figuras

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de esta descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La figura 1 es una representación esquemática de cómo se logra moldear una sustrato mediante una realización preferida del procedimiento de la presente invención.

La figura 2 muestra una serie de fotografías en sección transversal de los casquetes esféricos de distinta curvatura (cuantificada por el ángulo de contacto de la cavidad) formados en la superficie del PDMS para distintos sustratos sólidos: vidrio, cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), polidimetilsiloxano (PDMS) y politetrafluoroetileno (PTFE).

La figura 3 muestra un perfil esférico de la sección transversal de las cavidades formadas en la superficie del PDMS curable para los sustratos sólidos: vidrio, PVC, PS, PDMS y PTFE.

La figura 4 muestra una gráfica del ángulo de contacto de los casquetes esféricos frente al diámetro de la cavidad para los sustratos sólidos de la figura 3.

La figura 5 muestra una gráfica de las cavidades en función del espesor de la capa del material curable para los sustratos sólidos de la figura 3.

La figura 6 muestra una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido para un cristal de cloruro sódico en el interior de una cavidad formada en PDMS (sustrato: PDMS; líquido iónico: [BMIm][BF₄]).

La figura 7 muestra imágenes de microscopía óptica de lentes plano-cóncavas de diferente tamaño formadas en casquetes esféricos producidos al replicar gotas del líquido iónico [BMIm][BF₄] depositadas sobre un sustrato de poliestireno.

La figura 8 muestra una gráfica del ángulo de contacto de las cavidades formadas mediante el moldeo de PDMS con gotas de los líquidos iónicos [EMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [HMIm][BF₄] y [DecMIm][BF₄] depositadas sobre superficies sólidas de PS.

La figura 9 muestra una gráfica del ángulo de contacto de las cavidades formadas mediante el moldeo de PDMS con gotas de los líquidos iónicos [BMIm][BF₄], [BMIm][PF₆], [BMIm][Cl⁻], [BMIm][SO₄CH₃] y [BMIm][SO₄C₈H₁₇] depositadas sobre superficies sólidas de PS.

Descripción detallada de la realizaciones preferentes de la invención

La invención es un nuevo procedimiento que genera topografías curvas bien definidas en la superficie de materiales curables, desde escalas macroscópicas hasta microscópicas, fuera del alcance de los métodos convencionales de litografía. Con el procedimiento que se propone, se crea una superficie sólida de un material curable con cavidades de características topográficas idénticas a las de las superficies de gotas de líquidos.

ES 2 370 690 A1

En la figura 1, se puede apreciar de forma esquemática como se desarrolla el procedimiento de la presente invención, inicialmente gotas de un líquido iónico se depositan sobre un sustrato sólido, posteriormente, se aplica una material curable sobre las gotas y el sustrato, luego, una vez que cura el material, se separa el material curable del sustrato logrando obtener la superficie moldeada.

Dentro de la presente descripción, se debe entender que un líquido iónico es todo aquel que tiene una estructura compuesta por un catión orgánico, preferiblemente con forma asimétrica y de gran tamaño y un anión orgánico o inorgánico. El número de líquidos iónicos es enorme gracias a la multitud de cationes y aniones que se conocen en la actualidad, sintetizándose cada día nuevas variedades de los mismos. Debido a las características que presentan los líquidos iónicos, entre el catión y el anión se presentan fuerzas atractivas más débiles de las que se dan en las sales iónicas convencionales, haciendo que los líquidos iónicos se encuentren en estado líquido en un amplio rango de temperaturas que engloba normalmente a la temperatura ambiente.

En la presente invención, las gotas de líquidos iónicos se utilizan como molde, preferiblemente para su uso en procesos de litografía "soft". Los líquidos empleados en la presente invención se caracterizan por su naturaleza iónica, altamente polar en general, y por su nula volatilidad, siendo esta la propiedad en la que se fundamenta el procedimiento de la presente invención.

En la presente invención y sin ánimo de ser excluyentes, entre los líquidos iónicos existentes en la actualidad se pueden utilizar aquellos cuyos catión sea un imidazolio di o tri sustituido, piridinio sustituido, tetraalquilamonio y tetraalquilsulfonio. O bien se pueden emplear líquidos iónicos cuyo anión sea un halogenuro, sulfato, sulfonato, triflato, amida e imida, borato y fosfato.

A manera de ejemplo se pueden citar como líquidos iónicos los siguientes: 1-etil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-butil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-hexil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-decil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-butil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato, 1-butil-3-metil-imidazolio cloruro, 1-butil-3-metil-imidazolio metilsulfato, 1-butil-3-metil-imidazolio octilsulfato, etildimetil-(2-metoxietil)amonio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, etil-dimetil-propilamonio bis(trifluorometilsulfonil)imida, metiltrioctilamonio trifluoroacetato, trihexil(tetradecil)fosfonio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, guanidinio tris(pentafluoroetil)trifluoro fosfato, 4-(2-Metoxietil)-4-metilmorfolinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, 1-(2-metoxietil)-1-metilpiperidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 1-butil-1-metilpirrolidinio bis[oxalato(2-)]-borato, 1-butil-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 1-butil-1-metilpirrolidinio trifluorometanosulfonato, trietilsulfonio bis(trifluorometilsulfonil)imida.

Debe destacarse que existen líquidos iónicos en un amplio rango de temperaturas, hecho que dota de versatilidad al procedimiento que se describe. La gran variedad de líquidos iónicos que existe en el mercado y el hecho de que continuamente se sinteticen nuevos líquidos iónicos permiten el empleo de este procedimiento con multitud de combinaciones líquido iónico - material curable dependiendo del interés del usuario.

Tal como se ha mencionado, el primer paso de este procedimiento consiste en la formación de gotas de líquido iónico en la superficie de un sustrato, mediante cualquier técnica, tal como la activación neumática, piezoeléctrica, térmica, acústica, electrostática o inercial; formación de gotas mediante nucleación/condensación ó mediante técnicas tradicionales utilizando una microjeringa o por arrastre del líquido.

Las gotas de líquidos iónicos se pueden formar de forma ordenada o desordenada y de los volúmenes deseados, sobre una superficie sólida. Como consecuencia de la nula volatilidad de los líquidos iónicos, se dispone de un control total del volumen de las gotas de líquidos iónicos una vez que han sido generadas sobre el sustrato sólido, requisito que no puede conseguirse con el empleo de otros tipos de líquidos debido a la evaporación espontánea de los mismos.

La nula volatilidad de los líquidos iónicos, permite controlar el volumen de las cavidades originadas en la superficie de los materiales curables hasta los límites que las técnicas de formación y deposición de gotas líquidas permita.

Es conveniente mencionar que cualquier gota líquida sobre una superficie solida adopta una forma geométrica (casquete esférico, casquete elipsoidal) definida por su tensión superficial y por la energía libre interfacial característica del sistema formado por el líquido iónico y la superficie sólida empleados.

Mas particularmente, una gota adopta forma de casquete esférico siempre que cualquier longitud característica de la misma no exceda la longitud de capilaridad del sistema. En este supuesto, el tamaño del casquete esférico viene caracterizado por el ángulo de contacto, magnitud cuya cuantía depende del líquido iónico y de la superficie solida empleados.

El procedimiento de la presente invención permite variar de forma controlada el ángulo de contacto mediante la selección adecuada del líquido iónico y/o del sustrato sólido. De este modo pueden obtenerse gotas de líquidos iónicos con ángulos de contacto desde prácticamente los cero grados hasta los 180 grados.

El segundo paso de este procedimiento consiste en recubrir con un material curable las gotas de líquidos iónicos formadas sobre el sustrato sólido. En él se asegura de que el material curable y el líquido iónico seleccionado sean inmiscibles. De esta forma se consigue que las gotas de líquidos iónicos permanezcan estables a pesar de encontrarse inmersas en un medio fluido. Como ejemplos de materiales curables se puede mencionar los siguientes: poli(dimetil-

ES 2 370 690 A1

xiloxano) (PDMS), fluorosilicona, elastómeros como poliuretanos y poliimidas, resinas epoxy como NovolacTM o SU-8, o perfluoropolieters (PFPEs).

Finalmente, el material curable se somete a cualquiera de los procesos de curado, como por ejemplo termocuración por calentamiento, fotocuración por exposición a radiación ultravioleta, adición de compuestos químicos, bombardeo con electrones que solidifiquen al material curable para separarlo del resto del sistema, etc.

Como resultado, el material curable solidificado se obtiene una superficie sólida con accidentes topográficos de características superficiales idénticas a las de las superficies de las gotas del líquido iónico empleadas en este procedimiento. Concretamente, este procedimiento de moldeo confiere a las superficies resultantes de una rugosidad similar a la que presentan las superficies de los líquidos, hecho que representa una gran ventaja frente a otros métodos litográficos, ya que ésta es una característica de interés de sus aplicaciones tales como: microlentes, micro-reactores químicos y de cristalización.

El procedimiento de la presente invención, es simple, barato, versátil y fácilmente escalable, no requiere del uso de máscaras que previamente han de fabricarse mediante técnicas litográficas convencionales (a diferencia de los métodos de litografía "soft" convencionales) y está libre de tensiones mecánicas o térmicas.

El procedimiento de la presente invención puede ser utilizado para fabricar diverso productos entre los cuales se pueden mencionar, a manera de ejemplo, los siguientes:

1. Lentes y cavidades ópticas, desde tamaños milimétricos hasta potencialmente nanométricos. Las industrias relacionadas que requieren estos productos son la óptica, fotónica, electrónica, comunicaciones, optoelectrónica, y cualquier otra en la que sean necesarios estos elementos.

2. Espejos curvos. El recubrimiento con sustancias reflectantes de las topografías curvas da lugar a espejos, desde tamaños milimétricos hasta potencialmente nanométricos. Una aplicación importante es en dispositivos concentradores de luz. Las industrias relacionadas que requieren estos productos son la óptica, fotónica, electrónica, comunicaciones, optoelectrónica, y cualesquiera otras en las que sean necesarios estos elementos.

3. Sustratos para cultivos celulares. Sustratos modificados topográficamente con técnicas convencionales han sido utilizados para cultivo celular, demostrando una influencia positiva en el comportamiento celular, mejorando la adhesión y/o crecimiento y/o diferenciación.

4. Sistemas de confinamiento, desde tamaños milimétricos hasta potencialmente nanométricos. A modo de ejemplo, en ellos pueden realizarse reacciones químicas o bioquímicas, procesos de cristalización o síntesis química, o estudiar el comportamiento de sistemas biológicos como células, bacterias, etc., o de cualquier otro donde se requiera restringir el espacio disponible sin la presencia de aristas o esquinas.

5. Microchips y Micro-arrays, de uso en Biología, Bioquímica, Medicina, Biotecnología, etc.

El procedimiento de la presente invención, será más claramente ilustrados por medio de los ejemplos que a continuación se describen, los cuales se presentan con propósitos meramente ilustrativos, pero no limitativos de la misma, siendo dichos ejemplos los siguientes.

Ejemplo 1

Moldeo de Polidimetilsiloxano PDMS con gotas del líquido iónico [BMIm][BF₄] depositadas sobre superficies sólidas

Gotas del líquido iónico hidrofílico 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([BMIm][BF₄]), con tamaños que abarcan tres órdenes de magnitud (10^0 - 10^3 μ m), fueron generadas sobre diversas superficies sólidas. Para ello se depositó una gota macroscópica del líquido iónico sobre un sustrato sólido mediante una micropipeta y se arrastró por la superficie sólida con la ayuda de un pincel (sistema fibroso finalizado en finas cerdas). Este método genera una distribución aleatoria de gotas en un amplio rango de tamaños y con una alta densidad espacial.

Con objeto de obtener gotas del líquido iónico con diferente ángulo de contacto se seleccionaron sustratos sólidos de distinta polaridad que se mencionan a continuación:

1. Alta polaridad: Vidrio.
2. Polaridad media: Policloruro de vinilo (PVC) y Poliestireno (PS).
3. Baja polaridad: Politetrafluoroetileno (PTFE) y Polidimetilsiloxano (PDMS).

ES 2 370 690 A1

Los sustratos poliméricos (PVC, PS, PTFE y PDMS) se utilizaron en este procedimiento como los suministró el fabricante (Goodfellow, Inglaterra). El sustrato de vidrio (portamuestras de microscopía; Menxel-Glaser, Alemania) se sometió antes de utilizarlo en el procedimiento a un proceso de limpieza consistente en:

- 5 • Frotado de su superficie con una gasa impregnada en una mezcla de agua destilada y jabón.
- Enjuague y posterior inmersión en un baño ultrasónico en agua destilada durante 10 minutos.
- 10 • Inmersión en mezcla crómica durante 1 hora.
- Nuevo enjuague y posterior inmersión en un baño ultrasónico en agua destilada durante 10 minutos.
- Secado en una estufa a 40°C durante 1 hora.

15 El polímero líquido curable con el que se recubre el sistema formado por las gotas de líquido iónico generadas sobre los distintos sustratos fue el elastómero PDMS generado a través del kit Sylgard 184 Silicone suministrado por DOW Corning, EEUU. Este polímero, utilizado es comúnmente en aplicaciones relacionadas con la técnica de litografía “Soft” debido a sus propiedades químicas, mecánicas, ópticas, a su fácil procesamiento y a su biocompatibilidad, y se
20 seleccionó por no poseer carga eléctrica y por su carácter apolar, características que evitan su disolución en los líquidos iónicos basados en imidazol. Además al ser su densidad menor (0.965 g cm^{-3}) que la del líquido iónico [BMIm][BF₄] (1.120 g cm^{-3}) se evita la flotación de las gotas de este líquido.

Este kit consta de dos componentes, una base polimérica de PDMS y un agente curante que se mezclan en proporción mástica 10:1.

Para eliminar las burbujas de aire que surgen en el proceso de mezcla se introdujo el polímero líquido en una campana de vacío durante 1 hora.

30 El producto resultante se vertió lentamente sobre el sustrato sólido que contenía las gotas de líquido iónico.

Finalmente, se sometió al proceso de curado (calentamiento en una estufa a 60°C durante 2 horas). El PDMS sólido resultante se separó de la plantilla formada por las gotas de líquido iónico depositadas sobre los distintos sustratos sólidos y posteriormente se sumergió en un baño ultrasónico de acetona durante 5 minutos para eliminar los posibles
35 restos del líquido iónico.

En la figura 2 se muestra una imagen, obtenida con un microscopio óptico, de una sección transversal de las cavidades finales formadas en la superficie del PDMS a través del procedimiento descrito en el presente ejemplo. Dependiendo del sustrato empleado, las cavidades presentan distintas formas que abarcan desde casquetes esféricos muy abiertos (vidrio) a prácticamente cerrados (PTFE), con un rango de tamaños comprendidos entre 10^0 y 10^3 micras, similar al de las gotas de líquido iónico formadas en las superficies de los sólidos.

Esfericidad de las cavidades: No se encontraron desviaciones de la esfericidad en las cavidades formadas en la superficie del PDMS curable moldeada con gotas de líquido iónico. Esto se debe a que las dimensiones de las gotas de [BMIm][BF₄] no sobrepasaban la longitud de capilaridad, igual a 3.7 mm cuando estas gotas se encuentran inmersas en PDMS líquido. Los perfiles esféricos mostrados en la figura 3 dejan ver este hecho.

Independencia del ángulo de las cavidades con el tamaño de las cavidades: De acuerdo con el arte previo, existe una hipótesis que el ángulo de contacto de una gota líquida depende, principalmente a escalas microscópicas, del tamaño de la propia gota debido a la tensión de línea que actúa en la línea de triple contacto y que los líquidos iónicos están afectados por este fenómeno.

Debido a lo anterior, se exploró si el ángulo de las cavidades depende del tamaño de las gotas de líquido iónico de las que proceden. En la figura 4 se representa este parámetro frente al diámetro de las cavidades para cada uno de los sustratos sólidos empleados. Puede observarse que el diámetro de la gota no es un factor que afecte al ángulo de la cavidad. Esto asegura que la forma de las cavidades depende exclusivamente del líquido iónico y del sustrato sólido elegidos, ofreciéndonos un control sobre estos parámetros durante el procedimiento que se propone.

Independencia del ángulo de las cavidades con el espesor de la capa de PDMS: Asimismo, se exploró si la posible modificación del espesor de la capa de PDMS afecta el ángulo de las cavidades como consecuencia de la presión hidrostática a que se ven sometidas las gotas de líquido iónico inmersas en este medio.

Con este propósito se recubrieron las gotas de líquido iónico con capas de distinto espesor de PDMS curable: 0.5, 3 y 10 mm. En este último caso, la presión hidrostática tan solo supera en 88.2 Pa a la atmosférica. Esta presión adicional da lugar a un trabajo de compresión sobre la gota de líquido iónico que podría reducir su tamaño. Sin embargo, tal y como se muestra en la figura 5, este fenómeno no tiene un efecto significativo sobre el ángulo de las cavidades, consecuencia del carácter incompresible de los líquidos iónicos.

ES 2 370 690 A1

Rugosidad de la superficie de las cavidades: La rugosidad de la superficie de PDMS resultante del proceso de replicación de la superficie de un líquido iónico se cuantificó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), obteniéndose valores de rugosidad R_a y R_{RMS} , en un área de $3 \mu\text{m}^2$, iguales a $0,60 \pm 0,1 \text{ nm}$ y $0,8 \pm 0,1 \text{ nm}$, respectivamente. Estos valores extremadamente bajos dan idea de la lisura de la superficie de las cavidades, en contraste con la obtenida en otros métodos que proponen el uso de gotas solidificadas.

Ejemplo 2

10 *Micro-reactores químicos*

Una aplicación consiste en utilizar las cavidades de alto ángulo como micro-reactores químicos, ya que en ellas es posible confinar pequeñas cantidades de líquido que pueden ser usados para confinar procesos químicos. Por ejemplo, en los reactores pueden llevarse a cabo crecimientos de micro/nano cristales como consecuencia de la lentitud con que se desarrolla el proceso de evaporación en su interior. Como demostración de esta aplicación, la superficie micromoldeada de PDMS se sumergió en una disolución 2M de cloruro sódico para que penetrase de forma espontánea en el interior de las cavidades, extrayéndola posteriormente en posición vertical.

En la figura 6 se muestra una imagen de microscopía electrónica tomada una vez que el proceso de evaporación había finalizado. En ella se aprecia la existencia de un microcristal de cloruro sódico en el interior de una de las cavidades formadas mediante el procedimiento descrito (sustrato: PDMS; líquido iónico: [BMIm][BF₄]). Debe resaltarse que la escasa rugosidad de la superficie de la cavidad y la ausencia de esquinas o bordes favorece la formación de monocristales debido a la escasez de centros de nucleación.

Ejemplo 3

Lentes ópticas

Una segunda aplicación consiste en utilizar las cavidades resultantes como lentes ópticas, tal y como se muestra en la figura 7. En ella puede verse algunos ejemplos de lentes plano-cóncavas de diferentes tamaños formadas en cavidades obtenidas mediante el procedimiento, utilizando poliestireno (PS) como sustrato sólido en el que se formaron las gotas del líquido iónico [BMIm][BF₄]. Nótese la apariencia líquida de estas lentes, resultado de la bajísima rugosidad de la superficie de las cavidades.

Ejemplo 4

40 *Moldeado de PDMS con gotas de los líquidos iónicos [EMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [HMIm][BF₄] y [DecMIm][BF₄] depositadas sobre superficies sólidas de PS*

Para probar la versatilidad del procedimiento de la presente invención, se moldeó la superficie del elastómero PDMS mediante gotas de una serie homologa de líquidos iónicos basados en el catión imidazolio, generadas sobre un sustrato de Poliestireno (PS).

Se seleccionaron cuatro líquidos iónicos de esta familia, disponibles comercialmente, que se diferenciaban en la longitud de la cadena alquílica. Concretamente, aquellos cuya cadena alquílica estaba formada por dos, cuatro, seis y diez átomos de carbono:

- | | |
|--|-----------------------------|
| • 1-etil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato | [EMIm][BF ₄]. |
| • 1-butil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato | [BMIm][BF ₄]. |
| • 1-hexil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato | [HMIm][BF ₄]. |
| • 1-decil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato | [DecMIm][BF ₄]. |

Las gotas de estos líquidos, de un volumen comprendido entre 3 y 6 microlitros, se depositaron sobre el sustrato sólido PS mediante una micropipeta. Posteriormente se recubrió este sistema mediante el elastómero PDMS generado a través del kit Sylgard 184 Silicone suministrado por DOW Corning, EEUU. Seguidamente se sometió al proceso de curado (calentamiento en una estufa a 60°C durante 2 horas) y finalmente el PDMS sólido resultante se separó de la plantilla formada por las gotas de los líquidos iónicos depositadas sobre el sustrato sólido PS, eliminándose los restos que pudiesen quedar de los líquidos iónicos sumergiéndolo en un baño ultrasónico de acetona durante 5 minutos.

En la gráfica de la figura 8, se muestra los resultados de este procedimiento. Concretamente, se observa que el ángulo de contacto de las cavidades formadas con los distintos líquidos iónicos mencionados anteriormente disminuye, desde los 120° hasta prácticamente 0°, a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica de los mismos. Este

ES 2 370 690 A1

hecho pone de manifiesto que esta forma de realización del procedimiento que se describe puede utilizarse para generar cavidades en la superficie del PDMS de distinta curvatura, caracterizadas por los distintos ángulos de las cavidades.

5 Ejemplo 5

Moldeado de PDMS con gotas de los líquidos iónicos [BMIm][BF₄], [BMIm][PF₆], [BMIm][Cl⁻], [BMIm][SO₄CH₃] y [BMIm][SO₄C₈H₁₇] depositadas sobre superficies sólidas de PS

10 Finalmente también se demuestra la versatilidad del procedimiento utilizando una serie de líquidos iónicos de idéntico catión y diferente anión. Concretamente se han seleccionado cinco líquidos iónicos, basados en Imidazolio, cuyo catión es el 1-butil-3-metilimidazolio [BMIm]. Los aniones seleccionados son: tetrafluoroborato [BF₄], hexafluorofosfato [PF₆], cloruro [Cl⁻], metilsulfato [SO₄CH₃] y octilsulfato [SO₄C₈H₁₇]:

- | | | |
|----|--|--|
| 15 | • 1-butil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato | [BMIm][BF ₄]. |
| | • 1-butil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato | [BMIm][PF ₆]. |
| | • 1-butil-3-metil-imidazolio cloruro [BMIm] | [Cl ⁻]. |
| 20 | • 1-butil-3-metil-imidazolio metilsulfato [BMIm] | [SO ₄ CH ₃]. |
| | • 1-butil-3-metil-imidazolio octilsulfato [BMIm] | [SO ₄ C ₈ H ₁₇]. |

25 El procedimiento técnico ha sido idéntico al del ejemplo 4. Las gotas de los líquidos iónicos seleccionados, de un volumen comprendido entre 3 y 6 microlitros, se depositaron sobre el sustrato sólido PS mediante una micropipeta. Posteriormente se recubrió este sistema mediante el elastómero PDMS generado a través del kit Sylgard 184 Silicone suministrado por DOW Corning, EEUU. Seguidamente se sometió al proceso de curado (calentamiento en una estufa
30 a 60°C durante 2 horas) y finalmente el PDMS sólido resultante se separó de la plantilla formada por las gotas de los líquidos iónicos depositadas sobre el sustrato sólido PS, eliminándose los restos que pudiesen quedar de los líquidos iónicos sumergiéndolo en un baño ultrasónico de acetona durante 5 minutos.

35 En la gráfica de la figura 9 se muestra como el ángulo de contacto de las cavidades obtenidas al moldear la superficie del elastómero PDMS mediante la plantilla fabricada por la formación de gotas de estos líquidos iónicos sobre una superficie de Poliestireno (PS) cambia como consecuencia de la variación del anión que caracteriza a los líquidos iónicos.

40 Los resultados de los ejemplos 1, 4 y 5 ponen de manifiesto la alta versatilidad del procedimiento de la presente invención, ya que es posible variar la curvatura de las cavidades creadas en la superficie del elastómero PDMS mediante la adecuada selección del sustrato sólido sobre el que se depositan las gotas de líquido iónico así como de los cationes y/o aniones de los líquidos iónicos.

45 A la vista de esta descripción y juego de figuras, el experto en la materia podrá entender que las realizaciones de la invención que se han descrito pueden ser combinadas de múltiples maneras dentro del objeto de la invención.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, **caracterizado** porque comprende las etapas de:

- a) formar gotas de un líquido iónico sobre la superficie de un sustrato sólido;
- b) recubrir el sustrato así como las gotas con un material curable;
- c) curar el material; y,
- d) separar el material curado.

2. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el líquido iónico se selecciona de aquellos cuyo catión es imidazolio di o tri sustituido, piridinio sustituido, tetraalquilamonio y tetraalquilsulfonio.

3. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el líquido iónico se selecciona de aquellos cuyo anión es halogenuro, sulfato, sulfonato, triflato, amida, imida, borato o fosfato.

4. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque el líquido iónico se selecciona del grupo que comprende: 1-etil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-butil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-hexil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-decil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato, 1-butil-3-metil-imidazolio hexafluorofosfato, 1-butil-3-metil-imidazolio cloruro, 1-butil-3-metil-imidazolio metilsulfato, 1-butil-3-metil-imidazolio octilsulfato, etildimetil-(2-metoxietil)amonio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, etil-dimetil-propilamonio bis(trifluorometilsulfonil)imida, metiltrioctilamonio trifluoroacetato, trihexil(tetradecil)fosfonio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, guanidinio tris(pentafluoroetil)trifluoro fosfato, 4-(2-Metoxietil)-4-metilmorfolinio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, 1-(2-Metoxietil)-1-metilpiperidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 1-butil-1-metilpirrolidinio bis[oxalato(2-)]-borato, 1-butil-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida, 1-butil-1-metilpirrolidinio trifluorometanosulfonato y trietilsulfonio bis(trifluorometilsulfonil)imida.

5. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque las gotas de líquido iónico se forman mediante activación neumática, piezoeléctrica, térmica, acústica, electrostática o inercial, nucleación/condensación, formación mediante una microjeringa o por arrastre de líquido

6. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque las gotas tienen un ángulo de contacto desde 0 grados hasta los 180 grados.

7. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el material curable se selecciona del grupo que comprende poli(dimetilxiloxano) (PDMS), fluorosilicona, elastómeros, resinas epoxy, perfluoropolieters (PFPEs).

8. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque para curar el material curable éste se somete a termocuración por calentamiento, fotocuración por exposición a radiación ultravioleta, adición de compuestos químicos ó bombardeo con electrones.

9. Procedimiento para moldear la superficie de materiales curables, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque las gotas se forman en una disposición ordenada o desordena de cualquier volumen.

10. Una superficie moldeada que se obtiene de acuerdo al procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Una superficie moldeada, de conformidad con la reivindicación 10, **caracterizada** porque dicha superficie está incluida en un micro-reactor, un espejo o un lente.

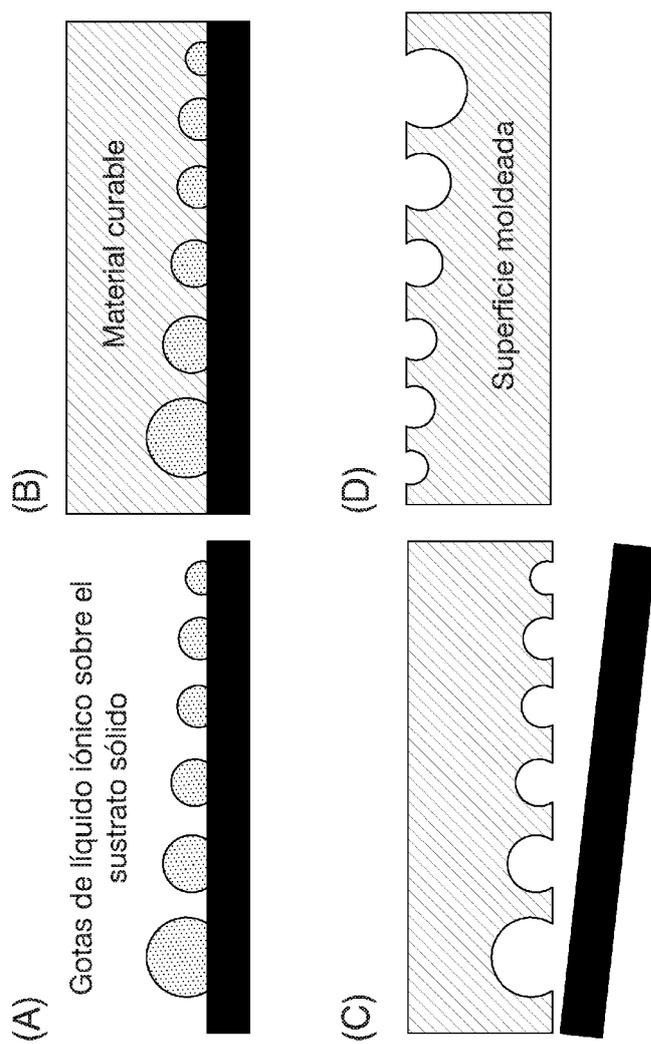


FIG. 1

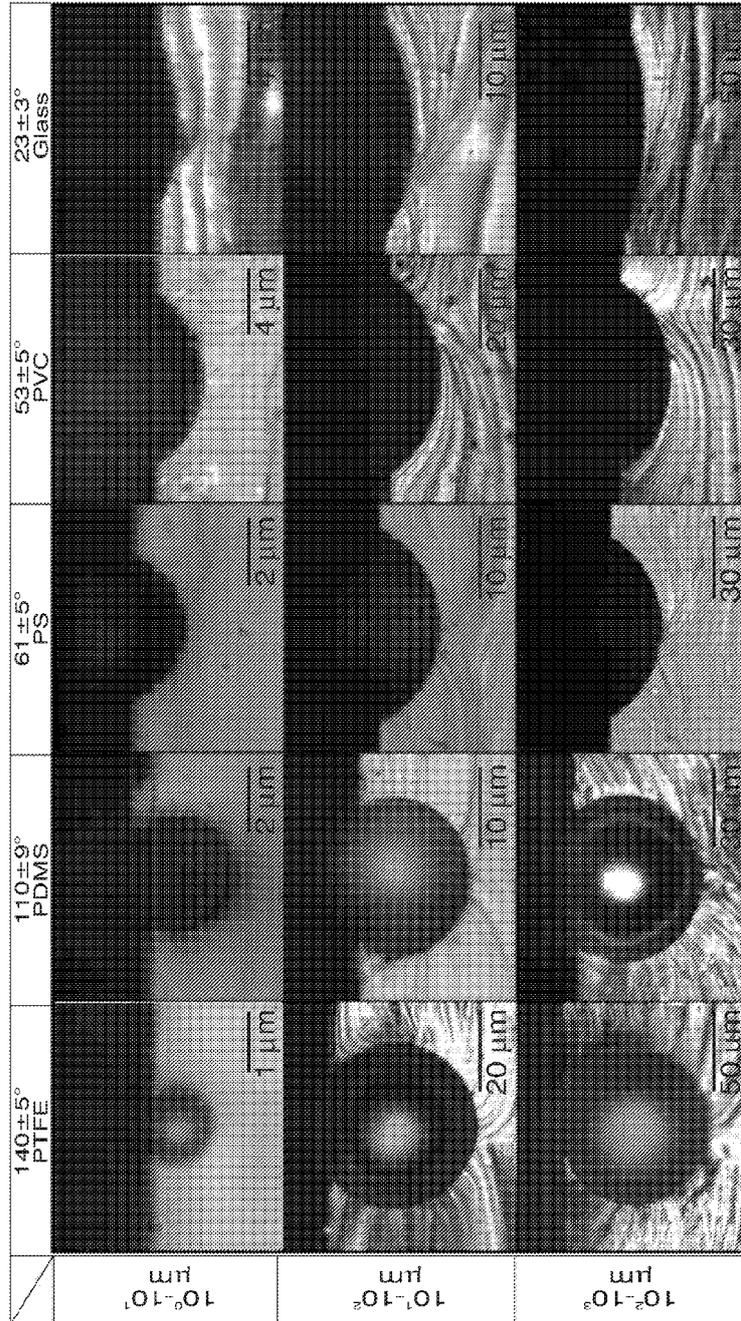


FIG. 2

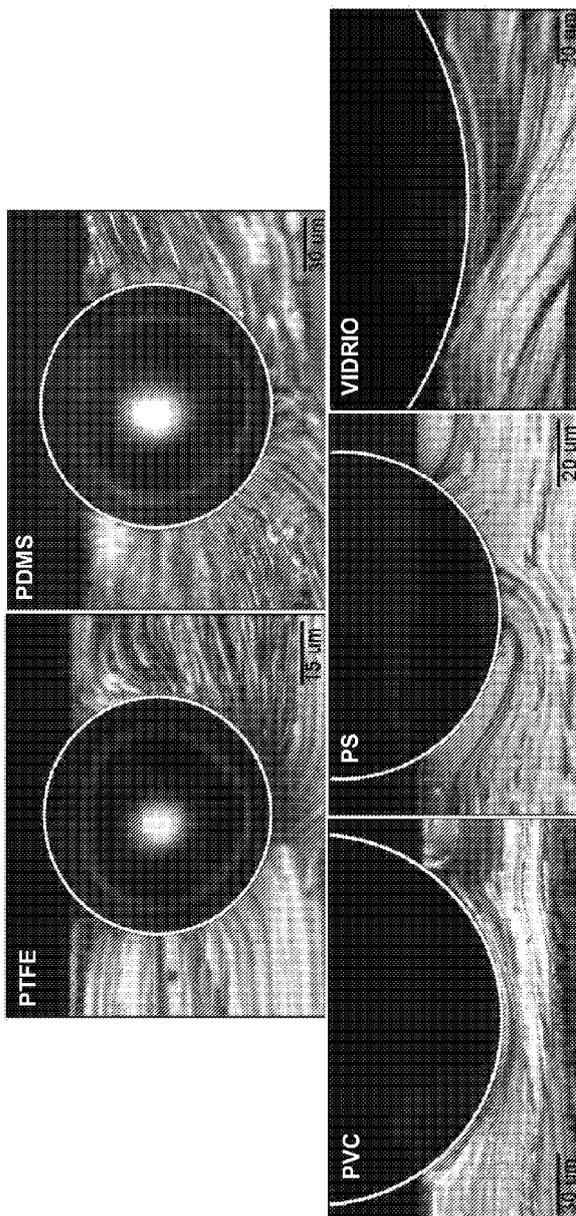


FIG. 3

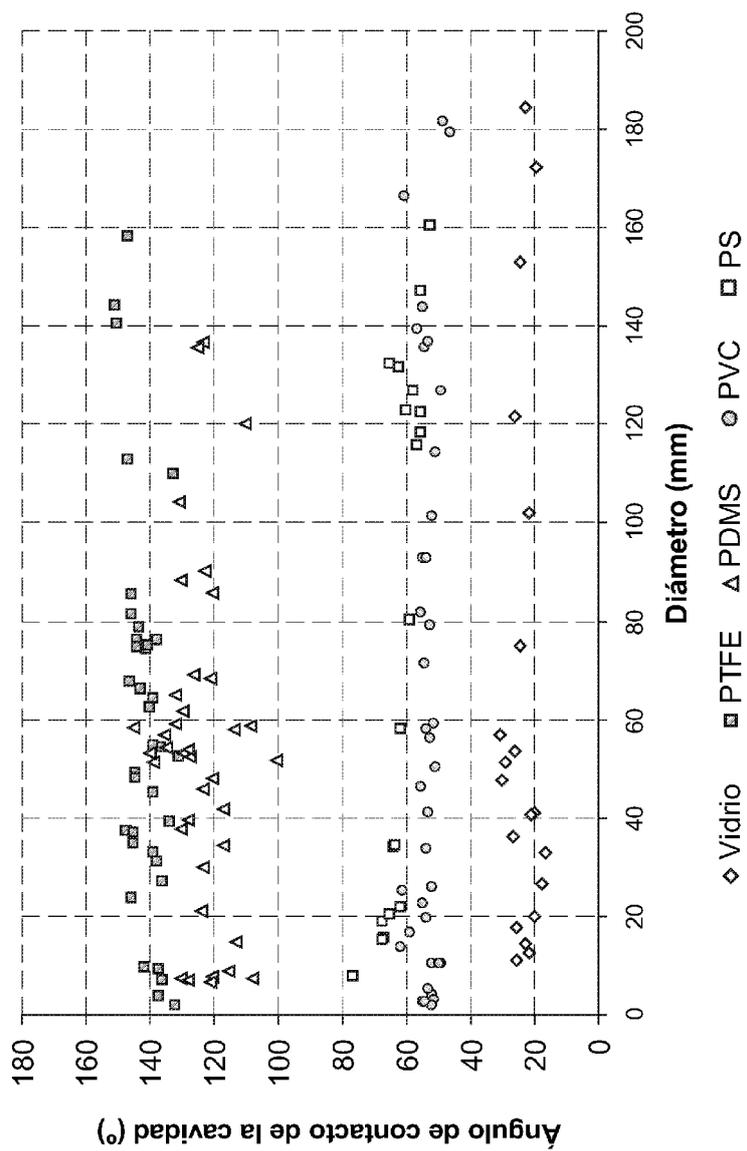


FIG. 4

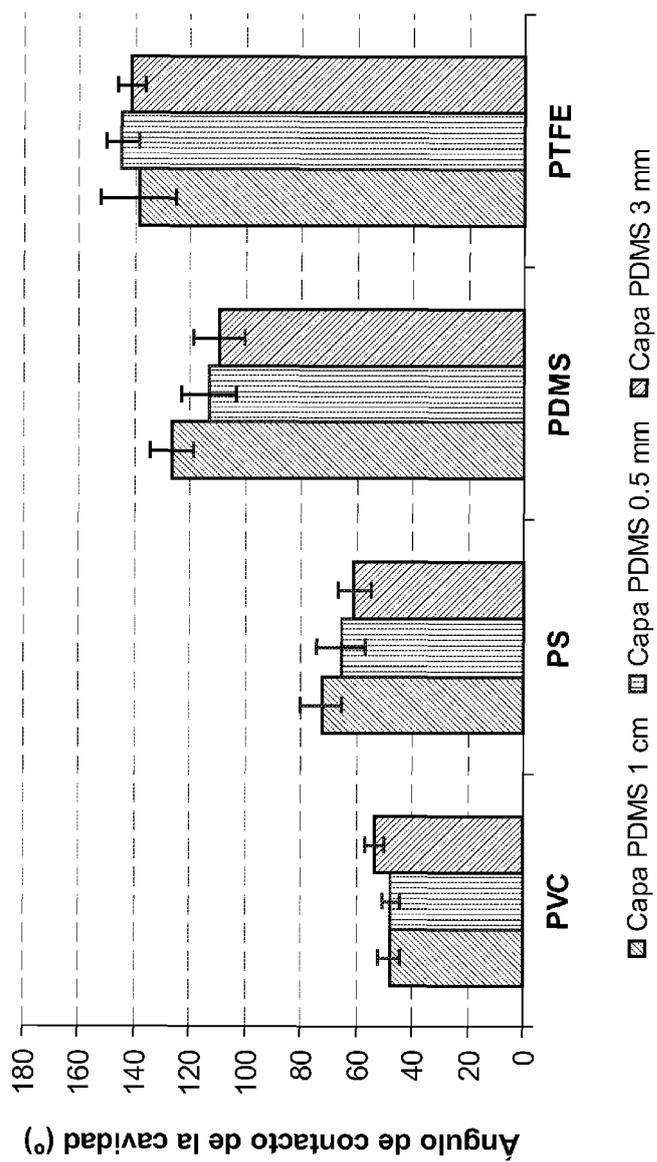


FIG. 5

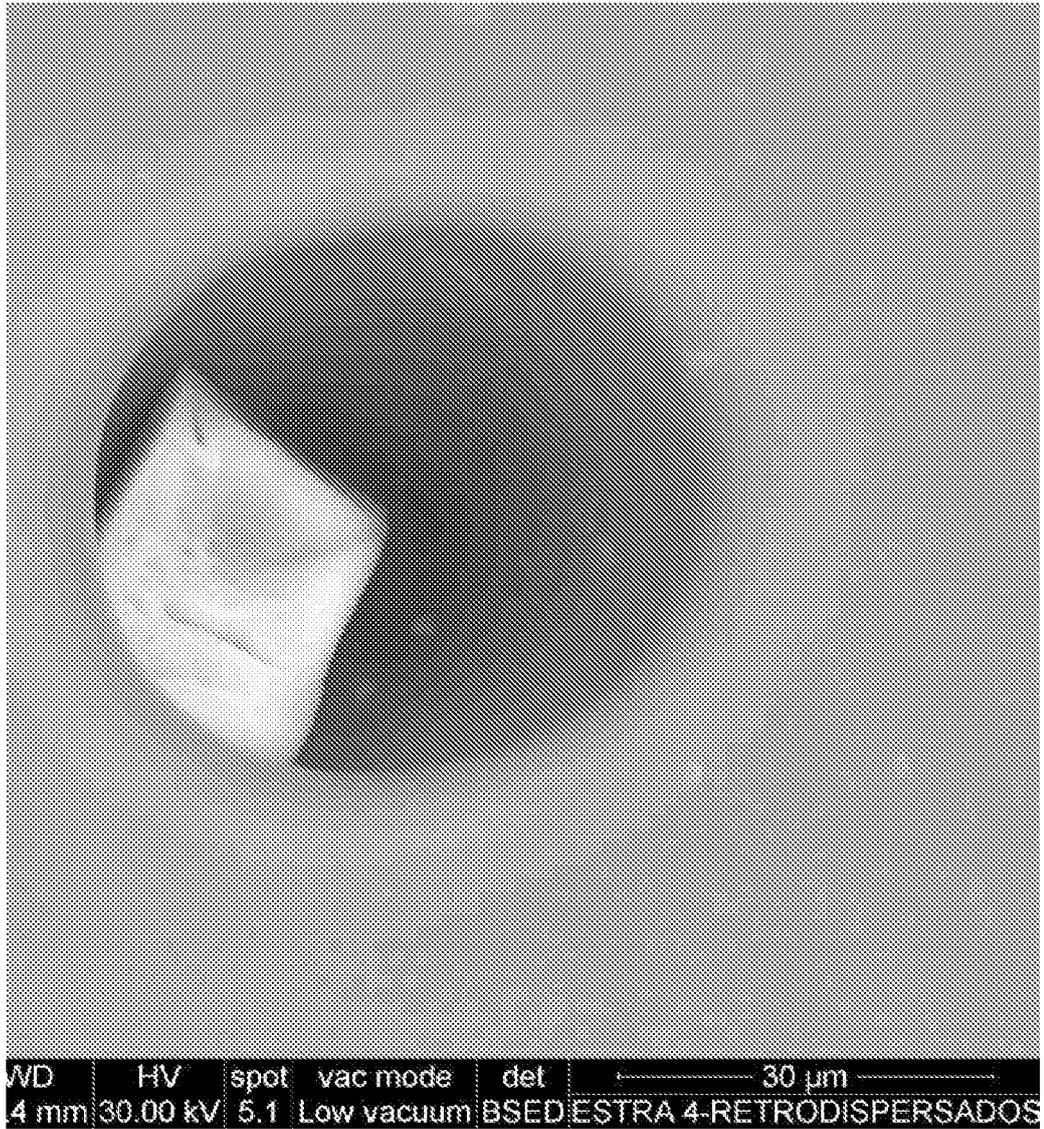


FIG. 6

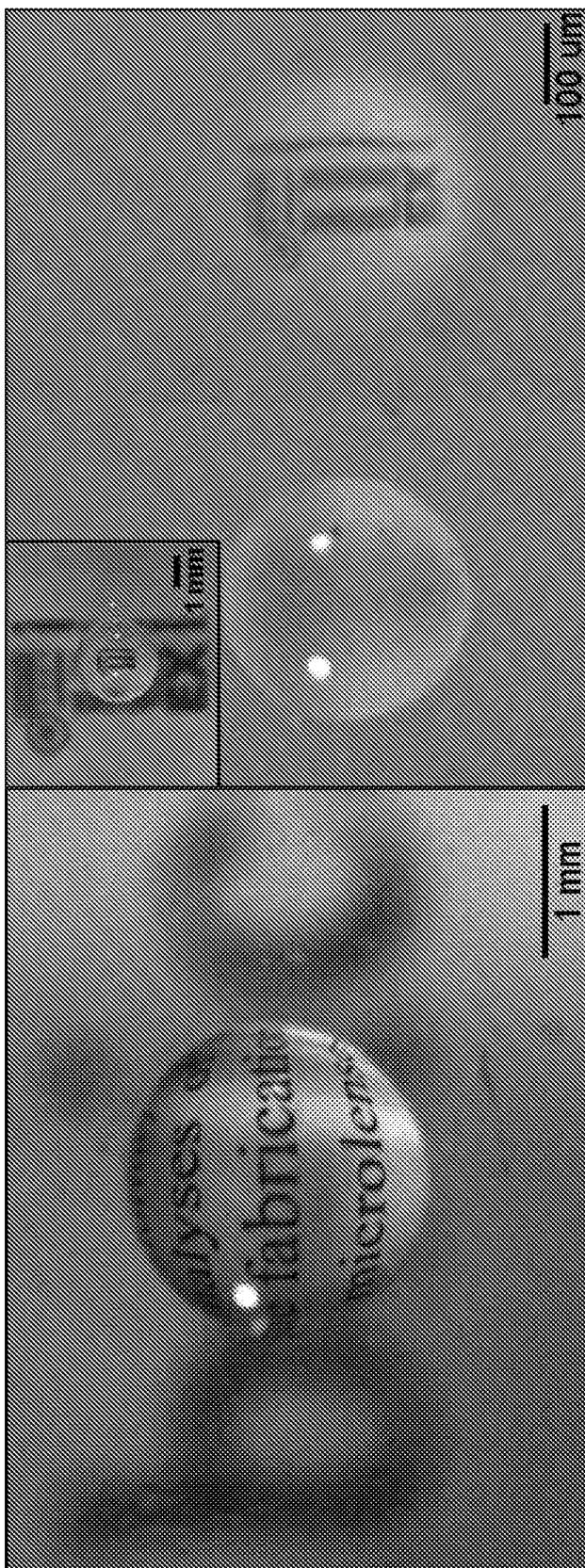


FIG. 7

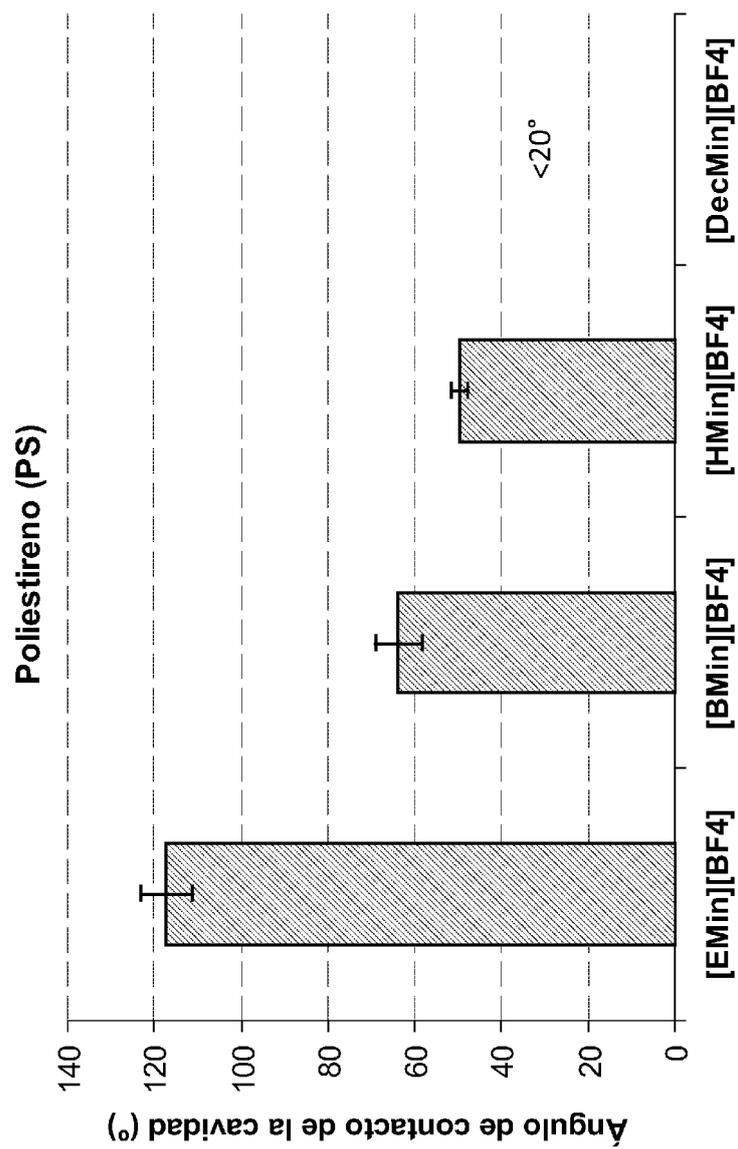


FIG. 8

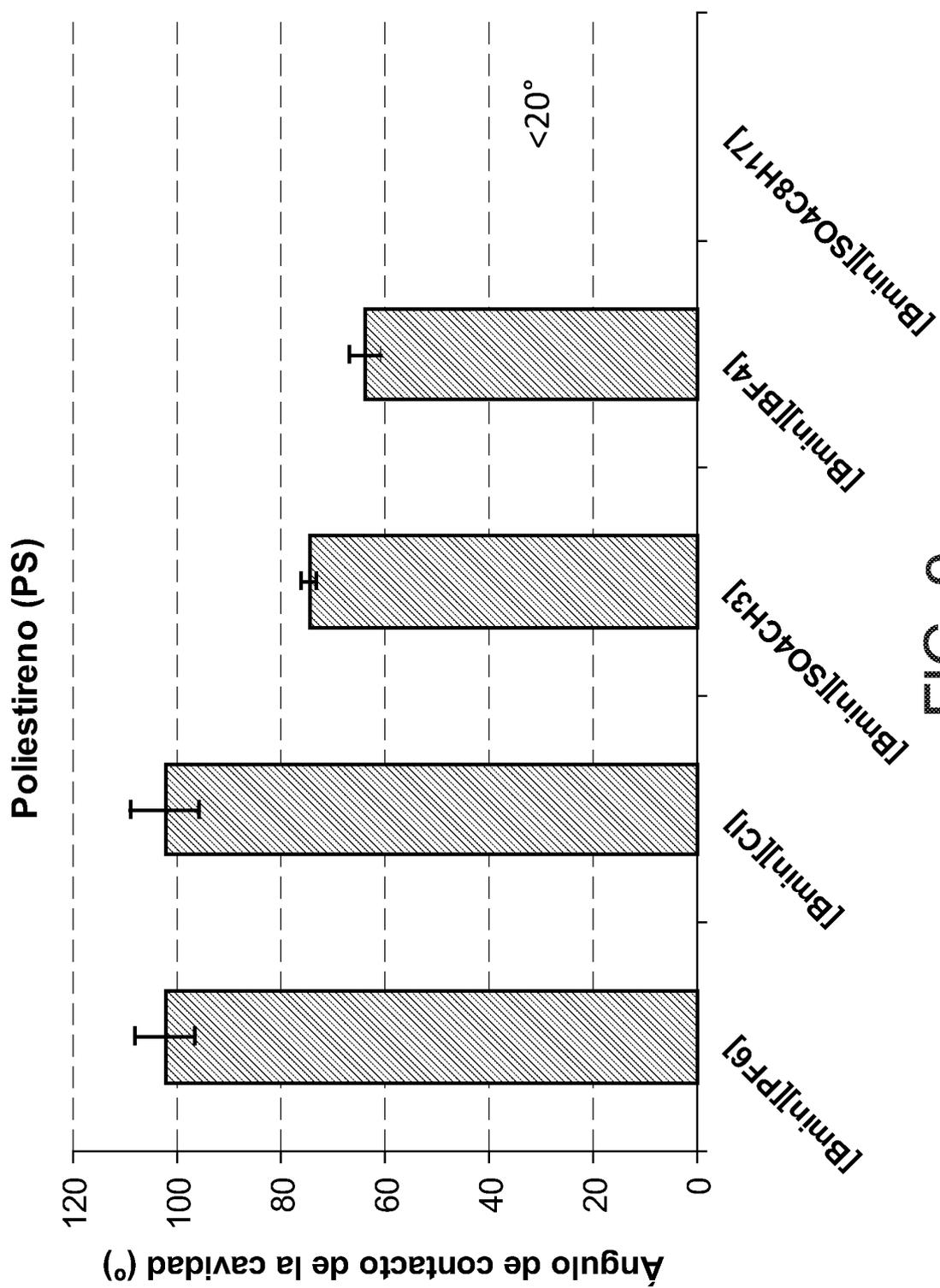


FIG. 9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030795

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.05.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G03F7/00** (2006.01)
G03F1/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHOI, H.K., et al., Fabrication of ordered nanostructured arrays using poly(dimethylsiloxane) replica molds based on three-dimensional colloidal crystals, <i>Advanced Functional Materials</i> , 2009, Vol.19, págs.1594-1600; figs. 4, 8 y 9.	1-11
A	NAM, H.J., Two-dimensional nanopatterning by PDMS relief structures of polymeric colloidal crystals, <i>Applied Surface Science</i> , 2008, Vol. 254, págs. 5134-5140; figs. 1 y 6.	1-11
A	FANG, A., et al., An approach to control of droplet size in nanoscale dispensing, <i>Journal of Physics: Conference Series</i> , 2007, Vol. 61, págs. 298-301; resumen.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.09.2011

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

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

G03F

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.09.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CHOI, H.K., et al., Fabrication of ordered nanostructured arrays using poly(dimethylsiloxane) replica molds based on three-dimensional colloidal crystals, <i>Advanced Functional Materials</i> , 2009, Vol.19, págs.1594-1600.	
D02	NAM, H.J., Two-dimensional nanopatterning by PDMS relief structures of polymeric colloidal crystals, <i>Applied Surface Science</i> , 2008, Vol. 254, págs. 5134-5140.	
D03	FANG, A., et al., An approach to control of droplet size in nanoscale dispensing, <i>Journal of Physics: Conference Series</i> , 2007, Vol. 61, págs. 298-301.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para generar curvas bien definidas en la superficie de materiales curables.

El documento D01 divulga un procedimiento para moldear la superficie de materiales curables (PDMS) que comprende las etapas de: a) formar cristales coloidales sobre un sustrato, b) recubrir el sustrato y las partículas con el material curable, c) curar el material y d) separar el material curado (figs. 4, 8 y 9).

El documento D02 divulga un procedimiento para moldear la superficie de materiales curables (PDMS) que comprende las etapas de: a) depositar nanopartículas de oro o cristales coloidales sobre un sustrato, b) recubrir el sustrato y las partículas con el material curable, c) curar el material y d) separar el material curado (figs. 1 y 6).

El documento D03 divulga un procedimiento de deposición de gotas de líquido (glicerol) sobre superficies modificadas (resumen).

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento para moldear la superficie de materiales curables que comprende las etapas de: a) formar gotas de un líquido iónico sobre la superficie de un sustrato, b) recubrir el sustrato y las gotas con el material curable, c) curar el material y d) separar el material curado.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia sustituir las partículas de los documentos citados por gotas de líquido iónico. Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 11 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).