



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 551 156

(51) Int. Cl.:

B81C 99/00 (2010.01) B01L 3/00 (2006.01) B29C 33/42 (2006.01) B29C 33/56 (2006.01) B29C 39/00 (2006.01) B29C 39/26 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.12.2009 E 09768532 (5) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 19.08.2015 EP 2512978
- (54) Título: Capa de polímero colada con alta relación de aspecto
- ig(45ig) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 16.11.2015

(73) Titular/es:

SICPA HOLDING SA (100.0%) Avenue de Florissant 41 1008 Prilly, CH

(72) Inventor/es:

CIAMPINI, DAVIDE y VITALBO, LUIGI

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Capa de polímero colada con alta relación de aspecto

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere, en general, a una capa de polímero estructurada con alta relación de aspecto a utilizar en contacto con disoluciones o fluidos biológicos.

Más particularmente, la presente invención se refiere a una capa de polímero estructurada que comprende una micro-estructura de ranuras o huecos delimitados por paredes con una alta relación de aspecto, es decir, con una relación de altura a grosor mayor que o igual a cinco. La presente invención se refiere también a un método de producir una capa de polímero estructurada de este tipo.

10 TÉCNICA ANTERIOR

5

20

En el sector biomédico se conocen dispositivos para la filtración de disoluciones biológicas o fluidos biológicos que contienen componentes biológicos tales como proteínas, enzimas, anticuerpos, antígenos, ADN, células, plaquetas, etcétera. Dichos dispositivos comprenden una serie de ranuras o huecos de dimensiones micrométricas delimitados por paredes con una alta relación de aspecto.

15 Este tipo de dispositivos se hacen típicamente por técnicas de grabado en seco de sustratos de silicio o de algún otro material inorgánico.

Por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.841.339 describe un procedimiento para la preparación de un micro-molde de silicio mediante un proceso de erosión anisotrópico por plasma (proceso Bosch) descrito en el documento US 5.501.893 u otro procedimiento del tipo de "grabado y revestimiento", en el que el proceso de erosión discurre en paralelo con un proceso de pasivación, es decir, de protección de las paredes en el curso de la formación.

La patente de EE.UU. 5.256.360 describe el uso de un aparato EDM (EDM: mecanizado por descarga eléctrica) para hacer un molde de filtro con una pluralidad de salientes en forma de varilla y sugiere el uso de técnicas de micromecanizado mediante haz láser o micro-mecanizado por haces de electrones.

- Alternativamente, se conocen otras técnicas de micro-erosión para la obtención de micro-estructuras con alta relación de aspecto. Por ejemplo, el documento US 6.582.890 describe procedimientos que utilizan la exposición a rayos X, conocidos por los acrónimos LIGA y SLIGA, del alemán "Lithographische Galvanoformung Abformtechnik". Estos procesos son críticos debido a su costo y al peligro de la exposición de los operarios a los rayos X y se sugiere un procedimiento para la preparación de una micro-estructura multicapa con alta relación de aspecto utilizando una serie de deposiciones y exposiciones de capas fotosensibles, utilizando un molde "perdido".
- 30 Una primera desventaja de los dispositivos hechos con los procedimientos de la técnica anterior es que las técnicas de producción son muy costosas.

Además de ello, los dispositivos producidos sobre sustratos de silicio o de algún otro material inorgánico son muy frágiles y tienen malas propiedades mecánicas, de modo que se rompen fácilmente.

La superficie de silicio o de material inorgánico es, además, poco humectable por el agua o disoluciones acuosas.

- Por lo tanto, los dispositivos fabricados con estos materiales requieren tratamientos de la superficie con agentes químicos, por ejemplo, polietilenglicoles y/o agentes de funcionalización, que pueden alterar la geometría del dispositivo, o con agentes físicos tales como tratamientos de plasma sobre la base de nitrógeno o gas de formación, que no garantizan su durabilidad a largo plazo. Estos tratamientos pueden ser difíciles y costosos debido a las condiciones en que se llevan a cabo (alta temperatura, alto vacío).
- 40 En el caso de dispositivos que están hechos mediante moldeo, es habitual revestir el molde con una capa de liberación no pegajosa, véase SETHU P ET AL: "Cast epoxy-based microfluidic systems and Their application in biotechnology", SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, vol.98, nº 2-3, 15 de marzo, páginas 337-346.
- La solicitante ha determinado que el uso de las técnicas de moldeo por polimerización, en las que un monómero líquido o prepolímero se vierte en un molde y luego se polimeriza, no se presta por sí mismo a la producción de estructuras micrométricas, porque la separación del polímero del molde es difícil y está sujeta a la rotura. Alternativamente, en el caso cuando se emplea la disolución del molde, el método se vuelve particularmente caro

para micro-estructuras con alta relación de aspecto, ya que es necesario hacer un molde para cada uno de los dispositivos.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

5

15

40

45

La solicitante ha encontrado que el uso de materiales y técnicas convencionales no cumple con los requisitos impuestos a los dispositivos modernos para la filtración de disoluciones biológicas o fluidos biológicos.

La solicitante, de hecho, observó que los dispositivos para la filtración de disoluciones biológicas o fluidos biológicos deben estar hechos de un material que sea más resistente y menos frágil, presente buenas características de humectabilidad intrínseca, mediante un método menos costoso.

La solicitante ha encontrado ahora que es posible superar las desventajas mencionadas anteriormente, con un método de moldeo por polimerización que utiliza un material polimerizable acrílico y/o epoxi con un molde hecho de material orgánico, por ejemplo materiales poliméricos fotosensibles, o un material inorgánico, por ejemplo silicio o metales, cuya superficie ha sido tratada con un inhibidor de la polimerización adecuado.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 18, comprendiendo el dispositivo una capa de polímero estructurada con alta relación de aspecto a ser utilizada en contacto con disoluciones o fluidos biológicos, así como al método de producción de dicha capa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una fase de moldeo por polimerización que utiliza un material polimerizable acrílico y/o epoxídico con un molde de naturaleza orgánica o inorgánica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 muestra una vista en sección del sistema de sustrato de formulación polimerizable en molde durante el método de producción de una capa de polímero estructurada de acuerdo con la presente invención, caracterizado por una serie de canales paralelos. La Fig. 1(a) muestra el molde vacío, la Fig. 1(b) muestra el molde lleno con la formulación polimerizable líquida, la Fig. 1(c) muestra la disposición del sustrato y la polimerización y la Fig. 1(d) muestra la separación del sistema de capas de polímeros estructuradas en el sustrato.

La Fig. 2 muestra una vista en sección del sistema de sustrato de formulación polimerizable en molde durante el método de producción de una capa de polímero estructurada diferente de acuerdo con la presente invención, representada por una cubierta para la capa de polímero estructurada de la Fig. 1. La Fig. 2(a) muestra el molde vacío, la Fig. 2(b) muestra el molde lleno con la formulación polimerizable líquida, la Fig. 2(c) muestra la disposición del sustrato y la polimerización y la Fig. 2(d) muestra la separación del sistema de capas de polímeros estructuradas en el sustrato.

30 La Fig. 3 muestra una vista en sección del sistema de cubierta con capas de polímeros estructuradas durante el método de ensamblaje. La Fig. 3(a) muestra el ensamblaje de los dos componentes, y la Fig. 3(b) muestra el producto acabado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un dispositivo que comprende una capa de polímero estructurada con alta relación de aspecto a ser utilizada en contacto con disoluciones o fluidos biológicos, así como el método de producción de dicha capa, que comprende una fase de moldeo por polimerización que utiliza un material polimerizable acrílico y/o epoxídico con un molde de naturaleza orgánica o inorgánica.

La capa de polímero estructurada obtenida con el procedimiento de la presente invención comprende una microestructura de ranuras o huecos delimitados por paredes con una alta relación de aspecto, es decir, con una relación de altura y anchura mayor que o igual a cinco. El término micro-estructura se refiere a una estructura tridimensional que tiene al menos una dimensión (altura, anchura o longitud) de dimensiones micrométricas, es decir, inferior a 500 µm, preferiblemente menor que 100 µm,

Los moldes para su uso en la presente invención pueden estar hechos de una considerable variedad de materiales. Es posible utilizar moldes hechos de material inorgánico, por ejemplo silicio y metal, o materiales orgánicos, por ejemplo polímeros fotosensibles (SU-8). Preferiblemente, se utilizan moldes de silicona.

El molde puede producirse partiendo de una superficie plana, lisa mediante diversas técnicas, tales como grabado, estampado en caliente, láser, chorro de láser, micromecanizado, etcétera.

Un ejemplo de un molde para estructuras con alta definición puede estar constituido por una oblea de silicio en la que estructuras finas se producen mediante grabado en seco. Ejemplos de métodos para hacer el molde de alta

definición a utilizar en el procedimiento de la presente invención se describen en las patentes antes mencionadas US 5.501.893 y US 6.841.339.

Como se muestra en la Fig. 2, si es necesario, utilizando el método de la presente invención, es posible producir, por medio de moldes 1' convenientemente estructurados, cubiertas 4' para los dispositivos que contienen las microestructuras mencionados anteriormente. Éstas se pueden pegar al dispositivo de manera que se obtenga el dispositivo 10 para la filtración de disoluciones biológicas o fluidos biológicos que contienen componentes biológicos, ilustrados en la Fig. 3. El dispositivo 10 comprende orificios de entrada y de salida adecuados, no mostrados en la Fig. 3, para la alimentación y la salida del fluido a filtrar.

5

35

La formulación utilizada para la obtención de la capa de polímero estructurada de alta relación de aspecto puede ser acrílica o epoxídica. Preferiblemente, se utilizan formulaciones acrílicas, con el fin de obtener una alta polaridad de la superficie de la capa de polímero estructurada.

El tipo de formulación utilizada tiene una influencia sobre el procedimiento y los materiales utilizados para hacer el molde y el sustrato, así como el procedimiento utilizado para la producción de la capa de polímero estructurada de la presente invención.

La formulación utilizada debe proporcionar, después de la polimerización, un material polimérico con muy baja adherencia a la superficie del molde, pero con una adherencia muy alta a la superficie del sustrato. De esta manera será posible separar la capa de polímero estructurada y el molde sin provocar roturas y/o defectos en el artículo acabado.

La solicitante encontró que el uso de la formulación acrílica y/o epoxídica antes mencionada hace que sea posible obtener una capa de polímero estructurada con buenas propiedades anti-incrustaciones, es decir, sea particularmente resistente a la formación de incrustaciones, y sea biocompatible, es decir, sin interacciones con los fluidos biológicos con los que entra en contacto, sin ningún tipo de liberación ni absorción de los componentes de la capa o del fluido biológico, respectivamente.

Por lo tanto, el uso de la formulación acrílica y/o epoxídica significa que es posible evitar todos los tratamientos en superficie tales como tratamientos térmicos, corona, de plasma etcétera, que se utilizan normalmente para mejorar las propiedades anti-incrustaciones y la biocompatibilidad.

Además, la solicitante encontró que el uso de la formulación acrílica y/o epoxídica antes mencionada hace posible obtener una mejor humectabilidad de la superficie de la capa de polímero.

La formulación acrílica comprende preferiblemente una mezcla de al menos un monómero de tri(met)acrilato de poliol y al menos un monómero de mono(met)acrilato de polialquilenglicol.

El monómero de tri(met)acrilato de poliol se selecciona preferiblemente de triacrilatos tales como triacrilato de ditrimetilolpropano (DiTMPTTA), isocianurato-triacrilato de tris-(2-hidroxietilo) (TEICTA), triacrilato de dipentaeritritol (DiPETA), triacrilato-etoxilato de trimetilolpropano (TMPEOTA), triacrilato-propoxilato de trimetilolpropano (TMPPOTA), triacrilato-etoxilato de pentaeritritol (PETEOIA), triacrilato-propoxilato de glicerilo (GPTA), triacrilato de pentaeritritol (PETA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y triacrilato de pentaeritritol modificado; y trimetacrilatos tales como trimetacrilato de trietilenglicol (TIEGTMA), trimetacrilato de tetraetilenglicol (TTEGTMA), trimetacrilato de polietilenglicol (PEGTMA), trimetacrilato de trihidroxihexano (HTTMA), trimetacrilato-etoxilato de bisfenol A, trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).

Se utilizan preferiblemente monómeros de tri(met)acrilato-etoxilato o -propoxilato de poliol. El uso de monómeros de tri(met)acrilato-etoxilato o -propoxilato de poliol mejora la humectabilidad de la superficie de la capa de polímero estructurado resultante de la presente invención.

Además de ello, el uso de monómeros de tri(met)acrilato-etoxilato o -propoxilato de poliol, normalmente líquidos de baja viscosidad, permite que la viscosidad de la formulación sea reducida, de modo que luego haya un mejor llenado de las microcavidades del molde.

Los monómeros de tri(met)acrilato-etoxilato o -propoxilato de poliol preferidos incluyen, pero no se limitan a triacrilato-etoxilato de trimetilolpropano (TMPEOTA), triacrilato-propoxilato de trimetilolpropano (TMPPOTA), triacrilato-etoxilato de pentaeritritol (PETEOIA), triacrilato-propoxilato de glicerilo (GPTA), trimetacrilato-etoxilato de bisfenol A y trimetacrilato-etoxilato de trimetilolpropano (TMPETMA). disponible comercialmente, por ejemplo, de IGM Resins, con el nombre comercial Omnimer™.

La formulación acrílica comprende preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 90%, en peso, basado en el peso total de la formulación acrílica, de monómeros de tri(met)acrilato-etoxilato o -propoxilato de poliol.

De acuerdo con una realización preferida, la formulación acrílica comprende preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 80%, en peso, basado en el peso total de la formulación acrílica, de monómeros de tri(met)acrilato-etoxilato o -propoxilato de poliol.

El monómero de mono(met)acrilato de polialquilenglicol se selecciona preferiblemente de (met)acrilatos tales como monometacrilato de polipropilenglicol, monometacrilato de polietilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, monoacrilato de polipropilenglicol, monoacrilato de polipropilenglicol, monoacrilato de polipropilenglicol-politrimetileno, monometacrilato de polietilenglicol-politetrametilenglicol, monometacrilato de metoxipolietilenglicol, monometacrilato de perfluoroalquiletilo-polioxialquileno, y combinaciones de los mismos. Los (met)acrilatos anteriormente mencionados están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Nippon Oils & Fats Co., con el nombre comercial series Blemmer PP series (monometacrilatos de polipropilenglicol), Blemmer PE series (monometacrilatos de polietilenglicol-polipropilenglicol), Blemmer AP-400 (monoacrilato de polipropilenglicol) y Blemmer AE-350 (monoacrilato de polietilenglicol).

La formulación acrílica comprende preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 35%, en peso, basado en el peso total de la formulación acrílica, de monómeros de (met)acrilato de polialquilenglicol. En una realización preferida, la formulación acrílica comprende preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 30%, en peso, basado en el peso total de la formulación acrílica, de monómeros de (met)acrilato de polialquilenglicol.

15

20

40

45

50

La formulación epoxídica puede comprender cualquier resina epoxídica polimerizable conocida en la técnica tal como los productos de reacción de condensación de epiclorhidrina con polialcoholes o polifenoles (en particular, bisfenol A), resinas epoxídicas cicloalifáticas, resinas epoxídicas derivadas de diolefinas o poliolefinas o un copolímero de las mismas, resinas epoxídicas compuestas obtenidas por copolimerización con metacrilato de glicidilo, resinas epoxídicas obtenidas a partir de glicéridos de ácidos grasos insaturados, etcétera.

Preferiblemente, la formulación epoxídica comprende (i) resinas epoxídicas cicloalifáticas, por ejemplo, carboxilato de 2,4-epoxiciclohexilmetil-(3,4-epoxi)ciclohexano (ERL4221™, Union Carbide Plastics Company, o Araldite™ CY179, Ciba Products Company), carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-(3,4-epoxi)ciclohexano (Cyracure™ UVR-25 6105, Dow Chemical), adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo) (ERL4289™, Union Carbide Plastics Company, Araldite™ CY178, Ciba Products Company), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), (EHPE3150, Daicel Chemical Industries), dióxido de vinilciclohexeno (ERL4206™, Union Carbide Plastics Company), resina de bis(2,3epoxiciclopentil)éter (ERL4205™, Union Carbide Plastics Company), 2-(3,4-epoxi)ciclohexil-5,5-espiro(3,4-30 epoxi)ciclohexano-m-dioxano (Araldite™ CY175, Ciba Products Company), (ii) resinas epoxídicas de glicidil-éteres polifenólicos, por ejemplo resinas epoxídicas de diglicidil-éter bisfenol A (Epon™ 826, Epon™ 828, Epon™ 830, Epon™ 1001, Epon™ 1002, Epon™ 1004, Shell Chemical Company), resinas epoxídicas de poliglicidil-éter novolaca (DEN™ 431, DEN™ 438 y DEN™ 439, Dow Chemical Company); (iii) resinas epoxídicas de ésteres glicidílicos, por ejemplo ftalato de diglicidilo (ED-5661, Celanese Resins Company), tetrahidroftalato de diglicidilo (Araldite™ CY182, Ciba Products Company) y hexahidroftalato de diglicidilo (Araldite™ CY183, Ciba Products Company o ED-5662, 35 Celanese Resins Company); y sus mezclas.

La polimerización de la formulación acrílica y/o epoxídica puede tener lugar de acuerdo con métodos que son conocidos en la técnica, por ejemplo térmica y/o fotoquímicamente. Preferiblemente, la polimerización tiene lugar fotoquímicamente. Si el sustrato no es transparente a la radiación, será necesario el uso de iniciadores térmicos en lugar de fotoiniciadores para fomentar la polimerización de la formulación.

La formulación acrílica y/o epoxídica comprende de aproximadamente 1% a aproximadamente 25%, más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 20% en peso con relación al peso total de la formulación, de un iniciador térmico o un iniciador que es sensible a la radiación UV y/o azul (fotoiniciador). El término "fotoiniciador" designa un compuesto que es capaz de convertir la energía de la radiación azul y/o UV en los radicales libres. La expresión "iniciador térmico" designa un compuesto que es capaz de convertir la energía térmica en los radicales libres. La presencia de radicales libres inicia una reacción en cadena que convierte el monómero reactivo en oligómeros, y finalmente en polímeros.

Ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2,2'-(2,5-tiofenodiil)bis(5-terc.-butilbenzoxazol); 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona; 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona; xantona; fluorenona; antraquinona; 3-metilacetofenona; 4-clorobenzofenona; 4,4'-dimetoxibenzofenona; 4,4'-diaminobenzofenona; cetona de Michler; benzofenona; benzoin-propil-éter; benzoin-etil-éter; bencil-dimetil-cetal, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona; 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona; formiato de metilbenzoílo-tioxantona; dietiltioxantona; 2-isopropiltioxantona; 2-metil-1-(4-(metiltio)fenil)-2-morfolinopropan-1-ona; y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina.

Preferiblemente, se utilizan fotoiniciadores multifuncionales en la formulación acrílica. Ejemplos de fotoiniciadores multifuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, Esacure KIP 100 (una mezcla de 70% en peso de una α -hidroxi-acetofenona oligomérica y 30% en peso de dimetil-hidroxi-acetofenona), KIP 150, Esacure KTO-46 (mezcla de trimetilbenzofenona, hidroxi-cetona polimérica y óxido de trimetilbenzoildifenil-fosfina), y Esacure ONE (fotoiniciador de α -hidroxicetona bifuncional), todos comercialmente disponibles de Lamberti S.p.A., Gallarate, Italia).

Ventajosamente, iniciadores térmicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, peróxidos orgánicos tales como peróxidos de diacilo, peroxibicarbonatos, perésteres alquílicos, peróxidos de dialquilo, percetales, peróxidos de cetonas e hidroperóxidos de alquilo, y compuestos azo. Ejemplos específicos de dichos iniciadores térmicos son peróxido de dibenzoilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de t-butilo, peróxido de metil-etil-cetona, y azobisisobutironitrilo.

Preferiblemente, en la formulación epoxídica se utilizan fotoiniciadores de tipo catiónico. Se prefiere el uso de fotoiniciadores catiónicos, debido a que fotoiniciadores de este tipo no son sensibles al oxígeno y la reacción puede llevarse a cabo en condiciones atmosféricas normales. Los fotoiniciadores catiónicos se seleccionan de los que liberan un ácido de Lewis o un ácido de Brønsted tras irradiación, por ejemplo sales de arildiazonio, sales de diarilyodonio, sales de triaril-sulfonio, sales dialquil-fenacil-sulfonio, sales de dialquil-4-hidroxifenil-sulfonio, compuestos de Fe-areno, y complejos de silanol-aluminio. Los ejemplos preferidos de fotoiniciadores aromáticos son sales de yodonio aromáticas y sales de sulfonio aromáticas, por ejemplo, hexafluorofosfato de triarilsulfonio (Cyracure UVI-6976, Dow Chemical Company) y hexafluorofosfato de arilsulfonio (Esacure 1064, Lamberti, Italia).

La capa de polímero estructurada de acuerdo con la presente invención se fija preferiblemente a un sustrato. La adherencia entre la capa de polímero estructurada y el sustrato se efectúa durante la polimerización de la formulación acrílica o epoxídica.

El sustrato para uso en la presente invención puede estar constituido a partir de una diversidad de materiales tales como silicio, polímeros (PMMA, PC, COC, COP y PS), fotopolímeros tales como SU8 (MicroChem Corp.), Ordyl SY314 (Elga Europe) y TMMR 2000 (Tokyo Ohka Kogyo Co.) y metales tales como aluminio, cobre, tántalo y níquel. El sustrato tiene la función de proporcionar apoyo a la capa de polímero estructurada, mediante el desarrollo de una fuerte adherencia con dicha capa.

Durante la fase final de la separación del molde de la capa de polímero estructurada, la fuerza de adherencia de la capa de polímero con respecto al sustrato debe ser mayor que la desarrollada con respecto al molde.

Preferiblemente, para reducir costos y para una mejor adherencia, se utiliza un sustrato de poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

Preferiblemente, el sustrato es transparente a la radicación UV y/o azul, para permitir la polimerización por medio de los fotoiniciadores antes mencionados. Si el sustrato no es transparente a la radicación UV y/o azul, se utilizarán ventajosamente iniciadores térmicos para fomentar la polimerización de la formulación.

35 El procedimiento de la presente invención comprende;

5

10

15

25

40

- (a) un tratamiento de superficie de un molde previamente formado,
- (b) vertido de la formulación polimerizable líquida en el molde,
- (c) opcionalmente, un tratamiento de superficie de un sustrato,
- (d) disposición de dicho sustrato sobre la formulación polimerizable líquida,
- (e) polimerización de la formulación polimerizable líquida, y
 - (f) separación del molde de la capa de polímero estructurada.

Ventajosamente, el molde y el sustrato se someten a tratamientos de superficie.

El propósito del tratamiento de la superficie es modificar las características de adherencia de la formulación polimerizada con respecto al molde y al sustrato.

45 El tratamiento de la superficie llevado a cabo en el molde tiene el propósito de reducir la adherencia de la formulación polimerizada a la superficie del molde.

En el caso de formulaciones acrílicas, cuya polimerización es inhibida por la presencia de oxígeno, una capa de oxígeno molecular es fisisorbida (es decir, hecha para someterse a fisisorción o adsorción física) sobre la superficie del molde mediante diversas técnicas, incluyendo un tratamiento con plasma de oxígeno de baja energía.

Ventajosamente, la formación de la capa de oxígeno molecular sobre la superficie del molde inhibe la polimerización de la formulación acrílica en la interfaz con la superficie del molde, reduciendo la adherencia de la capa de polímero estructurada en el molde y favoreciendo su separación.

Ventajosamente, la formación de la capa de oxígeno molecular en la superficie del molde también hace que dicha superficie sea más polar, mejorando la humectabilidad de la formulación acrílico líquida con respecto a la superficie y, por consiguiente, mejorando el llenado de las microcavidades del molde.

10 En el caso de formulaciones epoxídicas, la superficie del molde es tratada de diversas maneras dependiendo del tipo de polimerización utilizada. En el caso de la polimerización aniónica, la superficie del molde se trata con un plasma de ácidos de Lewis, tales como BF₃. En el caso de la polimerización catiónica, la superficie del molde se trata con aminosilanos o amoníaco.

A la inversa, el tratamiento de la superficie realizado en el sustrato tiene el propósito de aumentar la adherencia de la formulación polimerizada a la superficie del sustrato.

En el caso de formulaciones acrílicas, la superficie del sustrato se somete a un tratamiento de plasma con nitrógeno, gas de formación o gases raros (evitando el uso de oxígeno).

En el caso de formulaciones epoxídicas, la superficie del sustrato se trata de diversas maneras dependiendo del tipo de polimerización utilizada. En el caso de la polimerización catiónica, la superficie del sustrato se trata con un plasma de gases raros u oxígeno, evitando el uso de plasmas que contienen nitrógeno (gas de formación o nitrógeno). En el caso de la polimerización aniónica, la superficie del sustrato puede ser tratada con un plasma de gases raros u oxígeno, pero también con un plasma de gas de formación o nitrógeno.

20

25

30

40

45

En el caso cuando el sustrato es polimérico (por ejemplo PMMA o PC), el incremento en la adherencia entre la capa de polímero y el sustrato puede ser fomentado con disolventes adecuados que, cuando se introducen en la formulación, atacan a la superficie del material polimérico del sustrato, fomentando la migración de los monómeros de la formulación en dicho sustrato.

Ventajosamente, la presencia de disolventes adecuados en la formulación fomenta, en la fase de vertido, la migración de los monómeros dentro del sustrato. Durante la fase de polimerización subsiguiente, se desarrolla una fuerza de adherencia muy alta entre la capa de polímero y el sustrato, a medida que desaparece la interfaz entre los dos materiales.

Ventajosamente, las formulaciones comprenden entonces disolventes orgánicos de diversos tipos tales como cetonas (acetona, metil-etil-cetona), alcoholes (etanol, metanol), hidrocarburos (benceno, hexano), sulfóxidos (dimetilsulfóxido).

La fase de vertido de la formulación polimerizable líquida en el molde comprende el llenado completo del sistema microhidráulico, es decir, de los microcanales y de las microcavidades, del molde.

Para fomentar el llenado completo, la fase de vertido de la formulación polimerizable líquida se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas entre 30°C y 120°C, preferiblemente entre 50°C y 100°C, más preferiblemente entre 60°C y 90°C. De esta manera la formulación polimerizable líquida es más fluido, es decir, tiene una viscosidad más baja, y se mejora la humectabilidad de las paredes del molde, también como resultado del tratamiento de la superficie previo del molde. En el caso de que esté previsto el uso de disolventes, para los fines descritos anteriormente, la fase de vertido se realiza ventajosamente a temperatura ambiente, para evitar la evaporación excesiva de dicho disolvente.

En la fase de vertido, se prevé normalmente el uso de un ligero exceso de formulación polimerizable líquida, que luego rebosará del borde del molde a fin de garantizar un llenado completo del molde y un contacto perfecto de la superficie de la formulación polimerizable líquida con el sustrato en la fase subsiguiente de disposición del sustrato.

El sustrato, opcionalmente tratado como se describió anteriormente, se dispone sobre la superficie de la formulación polimerizable líquida de tal manera que la superficie del sustrato está completamente en contacto con la superficie de la formulación polimerizable.

De esta manera, si el sustrato es de material plástico y la formulación comprende un disolvente orgánico, el disolvente comenzará a atacar la superficie del sustrato, con la consiguiente migración de los monómeros de la formulación polimerizable dentro del sustrato. Para fomentar la acción del disolvente orgánico, el sistema de moldeformulación-sustrato se calienta, por ejemplo, por medio de una placa caliente.

En general, la fase de polimerización se lleva a cabo por exposición a radiación UV-azul o térmicamente.

5

15

25

30

40

Ventajosamente, la fase de polimerización se lleva a cabo por exposición a radiación con una longitud de onda en el intervalo UV-azul, es decir, de 200 a 500 nanómetros. La energía de la radiación UV-azul es absorbida por un fotoiniciador, que es capaz de convertir la energía luminosa en radicales libres. La presencia de radicales libres inicia una reacción en cadena que convierte los monómeros en oligómeros y, finalmente, en polímeros.

En algunos casos, por ejemplo cuando el sustrato no es transparente a la radiación UV-azul, la fase de polimerización puede llevarse a cabo mediante tratamiento térmico. En este caso, se añade preferiblemente un iniciador térmico a la formulación polimerizable. La temperatura de polimerización depende principalmente de la temperatura de descomposición del iniciador térmico, pero está preferiblemente por debajo de 135°C, y en particular por debajo de 110°C.

También es posible utilizar una combinación de los dos sistemas de polimerización, fotoquímicos y térmicos. En este caso, la fase térmica se lleva a cabo preferiblemente después de la fase fotoquímica.

20 El polímero resultante copiará la superficie del molde, formando el negativo de las estructuras realizadas en dicho molde.

Como se mencionó previamente, el uso de material acrílico y/o epoxídico polimerizable da una mejor humectabilidad de la superficie de la capa de polímero estructurada resultante.

La humectabilidad de la superficie de la capa de polímero estructurada de la presente invención, cuando se mide por el método de ángulo de contacto utilizando una gota de agua en contacto con la superficie, es inferior o igual a 50°, preferiblemente menor que 40°, y más preferiblemente menor que 35°. El método comprende la medición del ángulo formado entre la superficie de la capa de polímero estructurada y la tangente a la gota de agua en el punto de contacto. La gota de agua tiene un volumen de aproximadamente 5 ml y la medición se lleva a cabo mediante la medición de la anchura y la altura de la proyección de la gota ampliada en una pantalla, y la aplicación de la fórmula:

$$\alpha = 2 \arctan \frac{2h}{D}$$

en donde α es el ángulo de contacto en grados, h es la altura de la caída en mm y D es el diámetro de contacto de la gota en mm.

La fase de separación comprende la separación del molde de la capa de polímero estructurada de la presente invención.

La separación del molde se lleva a cabo mecánicamente, mediante la aplicación de una fuerza de tracción sobre el sustrato, después de llevar a cabo algunos ciclos térmicos de calentamiento/refrigeración que, explotando la diferente expansión térmica de los materiales que constituyen el molde y el sustrato, provocan y fomentan el proceso de desprendimiento entre la capa de polímero y el molde.

Ventajosamente, para fomentar el proceso de separación entre la capa de polímero y el molde, se lleva a cabo al menos un ciclo térmico, preferiblemente al menos tres, llevándose a cabo cada uno de los ciclos calentando primero a una temperatura por encima de 50°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 80°C y, a continuación, enfriando a una temperatura por debajo de 30°C, preferiblemente a la temperatura ambiente.

Para realizar una separación completa del molde, es posible utilizar sistemas de separación de tipo mecánico, en donde las dos superficies, unidas inicialmente entre sí, se pueden separar sin dañar la microestructura obtenida. La capa de polímero estructurada, que tendrá una forma que representa el negativo de la estructura producida en el molde, permanecerá sobre el sustrato. Cualesquiera residuos de polímero reticulado dentro del molde se pueden separar con tratamientos de plasma.

Ventajosamente, la capa de polímero estructurada de la presente invención se obtiene así a muy bajo costo.

5

10

25

Preferiblemente, la capa de polímero estructurada de la presente invención tiene una relación de aspecto mayor que cinco, preferiblemente mayor que diez, y más preferiblemente mayor que veinte. La relación de aspecto se define, como es conocido por una persona experta en la técnica, como la relación de la altura a la anchura de una estructura. Haciendo referencia a la Fig. 3, en la capa de polímero estructurada 4 de la presente invención, la relación de aspecto se define como la relación de la altura de la ranura 6 o de la pared 7 a su respectiva anchura.

La capa de polímero estructurada de la presente invención comprende una microestructura que tiene al menos una dimensión (altura, anchura o longitud) de dimensiones micrométricas, es decir, inferior a 500 μπ, preferiblemente menor que 100 μm. Preferiblemente, la capa de polímero estructurada de la presente invención comprende una microestructura que tiene al menos dos dimensiones (altura y anchura) de dimensiones micrométricas, es decir, inferior a 500 μm, preferiblemente inferior a 100 μm. Haciendo referencia a la Fig. 3, en la capa de polímero estructurada 4 de la presente invención, la altura (h) de la ranura 6 o de la pared 7 es inferior a 500 μm, preferiblemente menor que 200 μm, y más preferiblemente entre 1 y 100 μm; la anchura (w o w') de la ranura 6 o de la pared 7 es inferior a 500 μm, preferiblemente inferior a 100 μm, y más preferiblemente entre 1 y 50 μm.

- El mismo grado de definición sólo se puede obtener con las técnicas de grabado en seco en materiales de silicio o inorgánicos de alto costo, en donde las propiedades de la superficie final están estrechamente ligadas al tipo de procedimiento utilizado para la producción de las cavidades, y requieren tratamientos adicionales para que sean humectables y biocompatibles.
- La definición alcanzable con el procedimiento de la presente invención está estrechamente relacionada sólo con los límites de la definición del molde utilizado. Ventajosamente, el procedimiento de la presente invención hace posible producir una capa de polímero estructurada con una relación de aspecto muy alta a bajo coste. Esto no se podía lograr con las técnicas de fotolitografía ordinarias.
 - Además de ello, la capa de polímero estructurada de la presente invención posee intrínsecamente, debido a la naturaleza del material del que está hecha, las características de superficie de humectabilidad, las propiedades anti-incrustaciones y biocompatibilidad que se requieren para las aplicaciones biomédicas para la que se destina, sin la necesidad de someterla a tratamientos adicionales de la superficie, lo que aumentaría el costo.
 - Finalmente, el molde, hecho por técnicas más bien costosas, se puede volver a utilizar para hacer copias sucesivas, lo que ayuda a mantener bajos los costos de producción de la capa de polímero estructurada de la presente invención.
- Además de ello, las propiedades mecánicas de la capa de polímero estructurada de la presente invención demuestran ser mucho mejor ya que el polímero es menos frágil que los materiales inorgánicos (por ejemplo silicio), no es susceptible a la rotura ni a daños durante cualesquiera procesos subsiguientes o durante la vida útil del artículo.
 - A continuación, se describe un modo de realización preferido de la invención con referencia a las Figs. 1-3.
- Haciendo referencia a la Fig. 1(a), se muestra un molde 1 que comprende una serie de ranuras 6 estructuradas a modo de canal, separadas por paredes 7. El molde 1 se obtuvo preferiblemente mediante grabado en seco de silicio mediante técnicas conocidas por una persona experta en la técnica. La superficie interior 8 del molde ha sido sometida a tratamiento con plasma de oxígeno de baja potencia con formación de una capa de oxígeno molecular fisisorbida sobre dicha superficie 8.
- Haciendo referencia a la Fig. 1(b), se muestra el molde 1, en el que se vertió la cantidad apropiada de formulación polimerizable líquida 2 en el molde 1 con el fin de llenar todas las ranuras 6 estructuradas a modo de canal y todo el molde 1. La formulación polimerizable líquida 2 puede tener la composición descrita previamente. En particular, se utilizaron las formulaciones mostradas en la Tabla 1 que figura más adelante. El vertido se llevó a cabo a temperatura ambiente.
- A continuación, con referencia a la Fig. 1(c), un sustrato 3 se dispuso en el molde de modo que coincidiera con los bordes del molde 1 y la superficie de la formulación polimerizable líquida 2. Ventajosamente, el sustrato 3 estaba hecho de PMMA, y la formulación polimerizable líquida 2 comprendía dimetilsulfóxido. La presencia de dimetilsulfóxido en la formulación polimerizable líquida 2 fomentó la migración de los monómeros dentro del sustrato, y el desarrollo de alta resistencia de la adherencia entre la capa de polímero y el sustrato durante la subsiguiente fase de polimerización. El sistema de molde-sustrato se calienta en una placa caliente a temperaturas entre 40°C y 130°C, preferiblemente entre 80°C y 90°C. Cuando se utiliza un material plástico tal como, por ejemplo PMMA, se elige la temperatura para evitar cualquier transición de primer orden (fusión, cristalización) y/o cualquier transición de

segundo orden (transición vítrea). PMMA se puede calentar hasta 120°C, más allá de que el material comience a ablandarse y a deformarse.

A continuación, la formulación polimerizable líquida 2 se polimerizó mediante exposición a radiación UV con una longitud de onda de aproximadamente 320 nm, formando así la capa de polímero estructurada 4 ilustrada en la Fig. 1(d). El dispositivo 5, constituido por el sustrato 3 al que todavía se adhiere la capa de polímero estructurada 4, se extrajo del molde ejerciendo una fuerza de tracción sobre el sustrato. Para fomentar el proceso de separación entre la capa de polímero y el molde, se llevaron a cabo 3 ciclos térmicos de calentamiento a aproximadamente 80°C y después un enfriamiento a temperatura ambiente.

Tal como se muestra en la Fig. 2, utilizando el proceso y materiales similares a los descritos para la Fig. 1, se preparó una cubierta 5', constituida por un sustrato 3' y una capa de polímero estructurada 4' obtenida por polimerización de una formulación polimerizable líquida 2' adecuadamente vertida en un molde 1'.

El dispositivo 5 y la cubierta 5' se ensamblan tal como se muestra en la Fig. 3(a), obteniendo así el producto final 10 mostrado esquemáticamente en la Fig. 3(b). La cubierta 5' se unió al dispositivo 5 mediante técnicas conocidas por una persona experta en la técnica, utilizando adhesivo o por medio de ultrasonidos o técnicas de unión por disolvente, termocompresión o soldadura por láser.

La Tabla 1 que figura a continuación enumera las formulaciones acrílicas líquidas utilizadas para la producción de la capa de polímero estructurada de la presente invención. Todos los valores se expresan en porcentajes en peso con respecto al peso total de la formulación.

TABLA 1

Componentes	1	2	3
Etoxilato-triacrilato de trimetilol-propano	65,7	65,7	65,7
Metacrilato de PEG	10	10	10
Dimetilsulfóxido	20	20	20
Tego®Rad 2300N	0,3	0,3	0,3
Esacure KIP 150	4	0	0
Esacure KIP 100F	0	4	0
Esacure KTO 46	0	0	0

20

5

15

Tegorad 2300N Poliéter-acrilato de silicona, Evonik Tego Chemie GmbH

Esacure KIP 150 α-hidroxicetona oligomérica polifuncional, Lamberti S.p.A. Gallarate, Italia

Esacure KIP 100F Mezcla de oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona] y 2-hidroxi-2-

metil-1-fenil-propan-1-ona, Lamberti S.p.A. Gallarate, Italia

25 Esacure KTO 46 Mezcla de trimetilbenzofenona, hidroxi-cetona polimérica y óxido de

trimetilbenzoildifenil-fosfina, Lamberti S.p.A., Gallarate, Italia

La siguiente Tabla 2 enumera algunas formulaciones líquidas epoxídicas utilizadas para la producción de la capa de polímero estructurada de la presente invención. Todos los valores se expresan en porcentajes en peso con respecto al peso total de la formulación.

30

TABLA 2

Componentes	4	5	6
Cyracure 6105	0	0	88,09
EHPE 3150	71,41	71,41	0
Aldrich 654027	10	0	2,5
Esacure 1064	0	10	0
Ciclopentanona	18,55	18,55	9,22
Byk 310	0,035	0,035	0,19

Cyracure 6105

Carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-(3,4-epoxi) de ciclohexano, Dow

Chemical

EHPE 3150 35 Aldrich 654027 Adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), Daicel Chemical Industries

Hexafluoroantimorato de triarilsulfonio en carbonato de propileno (1:1),

Sigma-Aldrich

Esacure 1064 Byk 310 Hexafluorofosfato de arilsulfonio, Lamberti, Italia Poliéster modificado con dimetilsiloxano, Byk Chemie

REIVINDICACIONES

- 1. Método de producción de una capa de polímero estructurada (4, 4') que se adhiere a un sustrato (3, 3'), que comprende las etapas de:
- (a) tratar en superficie un molde (1, 1') previamente formado con un inhibidor de la polimerización,
- 5 (b) verter una formulación acrílica y/o epoxídica polimerizable líquida (2, 2') en el molde (1, 1'),
 - (c) disponer un sustrato (3, 3') sobre la formulación polimerizable líquida (2, 2'),
 - (d) polimerizar la formulación polimerizable líquida (2, 2'), y
 - (e) separar el molde (1, 1') de la capa de polímero estructurada (4, 4').
 - 2. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, (f) tratar en superficie el sustrato (3, 3').
- 3. El método de la reivindicación 1, en el que la formulación polimerizable líquida (2, 2') es acrílica, y la etapa (a) comprende la formación de una capa de oxígeno molecular físicamente absorbida sobre la superficie del molde.
 - 4. El método de la reivindicación 3, en el que la etapa (a) comprende un tratamiento con plasma de oxígeno de baja energía.
- 5. El método de la reivindicación 1, en el que la formulación polimerizable líquida (2, 2') es epoxídica, y la etapa (a) comprende el tratamiento con un plasma de ácido de Lewis, con aminosilanos o con amoniaco.
 - 6. El método de la reivindicación 2, en el que la formulación polimerizable líquida (2, 2') es acrílica, y la etapa (f) comprende un tratamiento con plasma con nitrógeno, gas de formación o gases raros.
 - 7. El método de la reivindicación 2, en el que la formulación polimerizable líquida (2, 2') es epoxídica, y la etapa (f) comprende un tratamiento con un plasma de gases raros, oxígeno, gas de formación o nitrógeno.
- 20 8. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato (3, 3') está hecho de un material polimérico.
 - 9. El método de la reivindicación 8, en el que la formulación polimerizable líquida (2, 2') comprende al menos un disolvente orgánico seleccionado de cetonas, alcoholes, hidrocarburos y sulfóxidos.
 - 10. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura entre 30-120°C, preferiblemente entre 50-100°C, más preferiblemente entre 60-90°C.
- 25 11. El método de la reivindicación 9, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a la temperatura ambiente.
 - 12. El método de la reivindicación 11, en el que durante la etapa (c), el sistema que comprende el molde, la formulación y el sustrato se calienta hasta una temperatura entre 40-130°C, preferiblemente entre 80-90°C.
 - 13. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (d) se lleva a cabo mediante exposición a radiación UV-azul, mediante un método térmico o mediante una combinación de los mismos.
- 30 14. El método de la reivindicación 13, en el que la etapa (d) se lleva a cabo mediante exposición a radiación UV-azul con una longitud de onda de 200-500 nm en presencia de un fotoiniciador.
 - 15. El método de la reivindicación 13, en el que la etapa (d) se lleva a cabo mediante tratamiento térmico en presencia de un iniciador térmico a una temperatura por debajo de 135°C.
- 16. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (e) se lleva a cabo mecánicamente después de al menos un ciclo térmico.
 - 17. El método de la reivindicación 16, en el que el ciclo térmico se lleva a cabo calentando primero hasta > 50°C y luego enfriando hasta < 30°C, y preferiblemente calentando primero hasta una temperatura entre 60-100°C y luego enfriando hasta la temperatura ambiente.
- 18. Un dispositivo (5, 5', 10) que comprende al menos una capa de polímero estructurada (4, 4') que se adhiere a un sustrato (3, 3') que es adecuada para uso en contacto con disoluciones o fluidos biológicos, en donde la capa de polímero estructurada (4, 4') comprende una micro-estructura de ranuras o huecos delimitada por paredes con una

relación de aspecto de > 5, y en donde la al menos una capa de polímero estructurada (4, 4') que se adhiere a un sustrato (3, 3') se hace mediante polimerización de un material acrílico y/o epoxídico polimerizable de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-17.

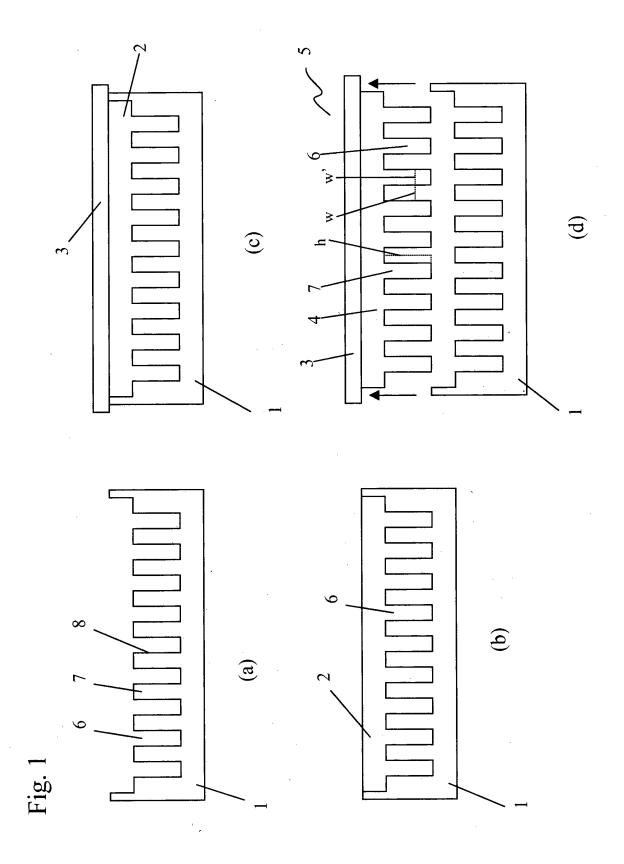
- 19. El dispositivo de la reivindicación 18, en donde la superficie de la capa de polímero estructurada tiene una humectabilidad de ≤ 50°, preferiblemente < 40°, medida mediante el método del ángulo de contacto utilizando una gota de agua en contacto con la superficie.
 - 20. El dispositivo de la reivindicación 18, en donde la capa de polímero estructurada (4, 4') comprende una microestructura de ranuras o huecos delimitada por paredes con una relación de aspecto de > 10, preferiblemente > 20.
- 21. El dispositivo de la reivindicación 18, en donde el material acrílico polimerizable comprende una mezcla de al menos un monómero de tri(met)acrilato de poliol, y al menos un monómero de mono(met)acrilato de polialquilenglicol.
 - 22. El dispositivo de la reivindicación 21, en donde el monómero de tri(met)acrilato de poliol se selecciona de monómeros de tri(met)acrilato-etoxilato y –propoxilato de poliol.
- 23. El dispositivo de la reivindicación 22, en donde el monómero de tri(met)acrilato de poliol se selecciona de triacrilato-etoxilato de trimetilolpropano (TMPEOTA), triacrilato-propoxilato de trimetilolpropano (TMPPOTA), triacrilato-etoxilato de pentaeritritol (PETEOIA), triacrilato-propoxilato de glicerilo (GPTA), trimetacrilato-etoxilato de bisfenol A y trimetacrilato-etoxilato de trimetilolpropano (TMPETMA).
 - 24. El dispositivo de la reivindicación 21, en donde el monómero de mono(met)acrilato de polialquilenglicol se selecciona de monometacrilato de polipropilenglicol, monometacrilato de polietilenglicol, monometacrilato de polietilenglicol-polipropilenglicol, monoacrilato de polipropilenglicol-politrimetileno, monometacrilato de polietilenglicol-politetrametilenglicol, monometacrilato de metoxipolietilenglicol, monometacrilato de perfluoroalquiletilo-polioxialquileno, y combinaciones de los mismos.

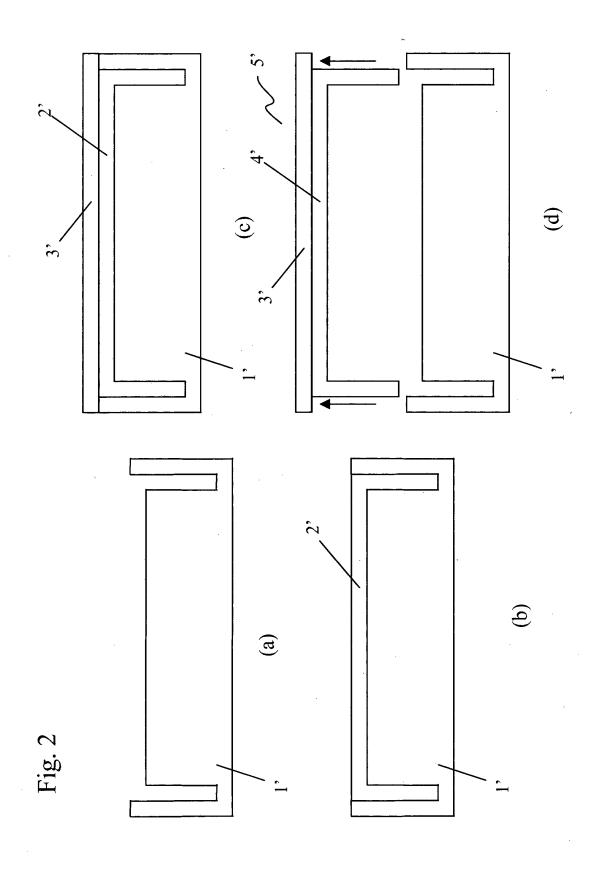
20

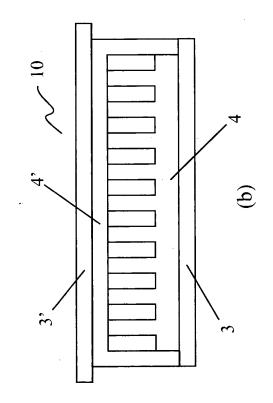
25

30

- 25. El dispositivo de la reivindicación 18, en donde el material epoxídico polimerizable comprende (i) resinas epoxídicas cicloalifáticas, (ii) resinas epoxídicas de glicidil-éteres polifenólicos, resinas epoxídicas de ésteres glicidílicos o mezclas de los mismos.
 - 26. El dispositivo de la reivindicación 25, en donde las resinas epoxídicas cicloalifáticas se seleccionan de carboxilato de 2,4-epoxiciclohexilmetil-(3,4-epoxi)ciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-(3,4-epoxi)ciclohexano, adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), dióxido de vinilciclohexeno, resina de bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, 2-(3,4-epoxi)ciclohexil-5,5-espiro(3,4-epoxi)ciclohexanom-dioxano, y mezclas de los mismos.
 - 27. El dispositivo de la reivindicación 18, en donde el material acrílico y/o epoxídico polimerizable comprende 1-25% en peso con relación al peso total de al menos un iniciador térmico o al menos un fotoiniciador sensible a la radiación UV y/o azul.
- 28. El dispositivo de la reivindicación 27, en donde el material acrílico polimerizable comprende al menos un fotoiniciador multifuncional.
 - 29. El dispositivo de la reivindicación 27, en donde el material epoxídico polimerizable comprende al menos un fotoiniciador catiónico seleccionado de sales de yodonio aromáticas y sales de sulfonio aromáticas.
 - 30. El dispositivo de la reivindicación 18, en donde el sustrato está hecho de al menos un material seleccionado de silicio, polímeros, fotopolímeros y metales.







3, 4, ~ 5, 1, 6, 4, ~ 6, 3, (a) 4 5, 3, (a) 4 5, 3, (a) 4 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 5, 4, ~ 6, 4, ~

Fig.