

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 096**

51 Int. Cl.:

C23C 14/22 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2011** **PCT/EP2011/054903**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011** **WO11121017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011** **E 11716496 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 2553135**

54 Título: **Método para la producción de artículos manufacturados elastoméricos funcionalizados y artículos manufacturados obtenidos de este modo**

30 Prioridad:

30.03.2010 IT MI20100532

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.12.2018

73 Titular/es:

**WISE S.R.L. (100.0%)
Piazza Eleonora Duse, 2
20122 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MARELLI, MATTIA;
RAVAGNAN, LUCA;
CORBELLI, GABRIELE;
GHISLERI, CRISTIAN y
MILANI, PAOLO**

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

ES 2 693 096 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de artículos manufacturados elastoméricos funcionalizados y artículos manufacturados obtenidos de este modo

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un método según la reivindicación 1 para la producción de artículos manufacturados constituidos por un sustrato polimérico elastomérico, en zonas seleccionadas en las cuales hay partículas de tamaño nanométrico de un metal o de algún otro compuesto que crea una región del elemento de polímero que tiene propiedades eléctricas, de biocompatibilidad y/o dieléctricas deseadas, y de modo que dichas propiedades se mantienen incluso después de numerosas deformaciones elásticas del artículo manufacturado; la invención también se refiere a artículos manufacturados elastoméricos funcionalizados obtenidos por medio de dicho método de acuerdo con las reivindicaciones 10 y 21 y a su uso de acuerdo con la reivindicación 22.

Técnica anterior

[0002] Hay numerosos artículos manufacturados constituidos por una combinación de materiales con funcionalidades dadas, normalmente eléctricas, magnéticas u ópticas, con materiales poliméricos que funcionan como soporte mecánico para el material funcional. Los materiales dotados con las funcionalidades anteriormente mencionadas normalmente son metales (que dotan al artículo manufacturado principalmente con características de conducción eléctrica), óxidos u otros compuestos de metales (características de aislamiento eléctrico). La combinación de estos materiales y los polímeros es de enorme importancia industrial porque permite obtener artículos manufacturados que, además de tener dichas propiedades funcionales, tienen características típicas de los polímeros, por ejemplo, características de aislamiento eléctrico, resistencia a agentes atmosféricos y al agua, bajo peso, ductilidad, plasticidad (deformabilidad, elasticidad) y, por último pero no menos importante, bajo coste. Los polímeros además pueden procesarse fácilmente durante su síntesis o posteriormente para darles prácticamente cualquier forma deseada (por ejemplo, mediante moldeado).

[0003] Los depósitos de metales u óxidos sobre la superficie de un polímero, o dentro de la matriz de este último, pueden obtenerse mediante muchas técnicas diferentes, como evaporación, deposición química de vapores de un precursor de un metal (mejor conocido como "Deposición química de vapor" o CVD) seguido de una reducción a metal y/u oxidación al óxido correspondiente, deposición física de vapores (mejor conocida como "Deposición Física de Vapor", PVD o pulverización catódica), ablación por láser y similares; estas técnicas, ampliamente conocidas en este sector, generalmente dan lugar a depósitos continuos del material funcional.

[0004] Otras técnicas, utilizables en principio para formar depósitos metálicos sobre superficies de polímeros o debajo de ellas, son aquellas que prevén la aceleración a altas energías cinéticas de átomos o nanopartículas ionizadas, por medio de diferencias de potencial que van desde miles hasta millones de voltios (por ejemplo, mediante pistolas de iones), con la consiguiente implantación en la matriz del polímero. Sin embargo, estas técnicas, definidas como implantación de iones (o técnicas derivadas) no son adecuadas para los fines de la presente invención, porque requieren que los átomos o partículas implantados estén cargados electrostáticamente; en primer lugar, esto provoca una acumulación de carga dentro de los sustratos de polímero (que normalmente, al ser aislantes, no pueden disipar dicha carga), lo que limita en gran medida la cantidad de átomos o partículas implantables y/o la velocidad de deposición de la misma, y en segundo lugar, el daño del polímero, por ejemplo su carbonización (especialmente sobre la superficie), que puede comprometer en gran medida las características de biocompatibilidad del producto final. El término "biocompatible" significa polímeros y otros materiales compatibles con organismos vivos, tejidos y órganos, ya que no son tóxicos, no son dañinos y no causan reacciones inmunológicas en estos organismos, tejidos y órganos.

[0005] Otras técnicas, utilizables en principio para formar depósitos metálicos sobre las superficies de polímeros o debajo de ellas, son aquellas que contemplan la inmersión o formación de nanopartículas metálicas en una matriz polimérica mediante procesos químicos, como la reducción de sales metálicas dispersas en una matriz polimérica aún no reticulada utilizando un agente reductor. En estos casos, el uso de agentes químicos, en general, es un paso necesario para la síntesis de sistemas de metal-polímero. Sin embargo, la combinación de agentes químicos con algunos polímeros puede tener muchos inconvenientes en las propiedades físicas y químicas de dichos polímeros. En primer lugar, como saben los expertos en la materia, muchos polímeros elastoméricos muestran intolerancia a los disolventes orgánicos. Por ejemplo, esta intolerancia puede provocar el hinchamiento de la matriz elastomérica que compromete la estabilidad dimensional del polímero (el hinchamiento del elastómero puede causar la deformación de sus características topográficas). Este es un aspecto crítico cuando se utilizan dichas técnicas para la producción de sistemas de metal-polímero con características de micropatrones. Entonces, el uso de agentes químicos puede comprometer en gran medida las características de biocompatibilidad del producto final. En este sentido, dichos procesos químicos no son adecuados para los fines de la presente invención. El uso de agentes químicos puede comprometer en gran medida las características de biocompatibilidad del producto final. En este sentido, tales procesos químicos no son adecuados para los fines de la presente invención.

[0006] También se conocen artículos manufacturados y métodos para su producción, en los que el material funcional está presente sobre la superficie o en el interior del polímero en forma de partículas, generalmente de dimensiones nanométricas, que forman un depósito discontinuo. La Patente US 6.592.945 B2 describe un método en el que las partículas nanométricas de un material de interés se depositan primero, mediante técnicas como la pulverización catódica o la CVD, sobre la superficie de un polímero en un estado intermedio de reticulación, y a continuación se hacen difundir en el polímero durante el tratamiento térmico que da lugar a la reticulación completa de dicho polímero. Este método comprende la formación de un recubrimiento delgado de nanopartículas (o aglomerados) sobre el sustrato termoplástico, con una implantación baja o incluso nula de dichas nanopartículas (o aglomerados) dentro de la matriz del polímero, lo que lleva a una baja adhesión entre el metal y el polímero.

[0007] El artículo "Micro- and nanoscale modification of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by AFM lithography and nanoparticle incorporation", A. Podestà et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5(3), 425-430, 2005, describe la producción de un "lecho" de nanopartículas de carbono sobre la superficie interior de un molde, en el que luego se vierten los precursores del polímero en investigación; las partículas de carbono se incorporan en las capas superficiales del polímero a medida que se forma. La Patente US 4.626.561 describe el uso de un haz de partículas para su implantación en polímero fundido (para obtener una distribución homogénea del mismo en el polímero final, principalmente para dotarlo de propiedades mecánicas). Finalmente, el artículo "Poly(methyl methacrylate)-palladium clusters nanocomposite formation by supersonic cluster beam deposition: a method for microstructured metallization of polymer surfaces", L. Ravagnan et al., Journal of Physics D: Applied Physics, 42(8), 082002/1-082002/5, 2009, describe la aplicación de una técnica similar para obtener depósitos de nanopartículas de paladio en un polímero rígido. El polímero utilizado en este documento es poli (metacrilato de metilo), un polímero rígido termoplástico con un módulo de Young de aproximadamente 1800-3100 MPa. Con materiales poliméricos rígidos, es posible producir artículos manufacturados flexibles, en concreto, artículos que pueden doblarse hasta cierto punto sin romperse, en particular al usar placas de polímero muy delgadas. Los objetos producidos con polímeros rígidos también se pueden estirar, en algunos casos incluso hasta el 150%; estos objetos, sin embargo, no recuperan sus dimensiones originales una vez que se libera la fuerza de tensión aplicada, y su deformación al estirarse es permanente. Por otro lado, los polímeros rígidos no pueden usarse para producir dispositivos que exhiban extensión o estiramiento reversibles. En general, los artículos manufacturados extensibles (o estirables) de manera reversible solo se pueden producir utilizando como base polimérica un polímero elastomérico. Los polímeros elastoméricos (también denominados elastómeros) se caracterizan por valores de módulo de Young comprendidos entre aproximadamente 0,01 y 200 MPa. En el resto de la descripción y en las reivindicaciones, cuando se utilicen los términos "polímero elastomérico" o "elastómero", se entenderá un material que tiene las características mecánicas mencionadas anteriormente o, según la definición dada por la Enciclopedia Británica, "cualquier material gomoso compuesto de moléculas de cadena larga, o polímeros, que son capaces de recuperar su forma original después de ser estirados en gran medida"; en particular, por "elastómero" o "elastomérico" en la presente descripción y las reivindicaciones se entenderá un material que puede experimentar un número indefinido (más de uno) de ciclos de alargamiento/relajación, en el que el alargamiento es de al menos el 25% en comparación con la longitud del cuerpo de polímero en reposo. De manera similar, en la siguiente descripción y reivindicaciones, cuando se usan los términos "extensión" o "estiramiento" (y los términos derivados), estos se referirán a la extensión o estiramiento elástico e implicarán una deformación reversible, de modo que una vez que la tensión deje de aplicarse, el dispositivo vuelve a su forma y dimensiones originales, y los ciclos de deformación y posterior relajación pueden repetirse muchas veces.

[0008] En general, como saben los expertos en la materia, si se utilizan los procesos utilizados normalmente para la metalización de polímeros rígidos para la metalización de polímeros elastoméricos, los dispositivos resultantes muestran propiedades mecánicas que los hacen inadecuados para las aplicaciones previstas; en particular, la capacidad de estiramiento del dispositivo con el mantenimiento de las propiedades eléctricas y la adhesión entre el metal y las partes poliméricas son deficientes. Esto se debe principalmente a la diferencia entre las propiedades mecánicas de los depósitos metálicos y el polímero utilizado: para los polímeros rígidos, esta diferencia es lo suficientemente baja como para permitir una buena correspondencia de las propiedades mecánicas entre el metal funcional y el polímero utilizado como sustrato, lo que permite la flexión del dispositivo final; por el contrario, para polímeros elastoméricos, esta coincidencia entre las propiedades mecánicas del metal funcional y las del sustrato polimérico no es lo suficientemente buena como para permitir la extensión/estiramiento del dispositivo final incluso para valores relativamente bajos de tensión. Los dispositivos elastoméricos producidos con un proceso de metalización tradicional, como la evaporación, pueden lograr solo un pequeño porcentaje de tensión durante el ciclo de carga y descarga sin rotura eléctrica, como se informa, por ejemplo, en los artículos "Metal Ion Implantation for the fabrication of stretchable electrodes on elastomers" by S. Rosset et al., Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 470, y "High-Conductivity Elastomeric Electronics", D.S. Gray et al., Advanced Materials, Vol. 16, No. 5, pp. 393-397, 2004. Como confirmación de la existencia del problema, se ha propuesto depositar capas metálicas sobre superficies de polímeros corrugados, como se explica en detalle a continuación.

[0009] Para algunas aplicaciones, es necesario que el artículo manufacturado también sea flexible y que mantenga las propiedades funcionales deseadas después de doblarse; la producción de artículos manufacturados que contienen, por ejemplo, líneas de conducción eléctrica dentro de matrices poliméricas flexibles se describe en la patente US 6.878.643 B2 y en las solicitudes internacionales de patente WO 00/20656 A1, WO 2005/114720 A2, WO 2009/003182 A1 y WO 2009/107069 A2. Los artículos manufacturados de este tipo pueden encontrar aplicación

en numerosos campos, como en la automatización de partes móviles y en particular en robótica.

[0010] Otro sector extremadamente importante en el que se pueden aplicar artículos o dispositivos manufacturados funcionales, en particular con funcionalidades eléctricas, es el de los dispositivos para implantar sobre o dentro de un organismo vivo, en particular sobre o dentro del cuerpo humano. Se están desarrollando numerosos dispositivos de este tipo, tanto activos como pasivos. Los dispositivos activos (también llamados "actuadores") son aquellos que pueden causar una acción en el cuerpo humano, como la reacción a un estímulo eléctrico proporcionado por el dispositivo; esta categoría incluye, por ejemplo, interfaces neuronales implantables (descritas por ejemplo en el documento WO 2009/090398 A2), dispositivos para la estimulación cerebral profunda (descritos, por ejemplo, en el documento WO 2008/035344 A2), dispositivos para la estimulación eléctrica de la columna vertebral para curar la parálisis, o "actuadores" en general, capaces, por ejemplo, de estimular o reemplazar el movimiento muscular (los llamados "músculos artificiales"). Por el contrario, los dispositivos pasivos comprenden todos los sensores que pueden implantarse temporal o permanentemente en el cuerpo para registrar condiciones o estados de partes u órganos de los mismos, por ejemplo, sensores de temperatura, sensores de la tensión a los que se somete un hueso o una articulación, o sensores vasculares (como los sensores cardiovasculares descritos en la Patente US 2008/0302675 A1); todos estos sensores también pueden incorporar componentes electrónicos para el procesamiento de datos y, opcionalmente, la transmisión al exterior, también en modo inalámbrico, como los descritos en el documento WO 2008/140243 A2.

[0011] Naturalmente, los dispositivos para implantar en el cuerpo deben estar hechos de materiales biocompatibles, que también es una condición necesaria para los productos utilizados durante la producción que pueden dejar rastros en dichos dispositivos. Además, los procesos utilizados no deben alterar las propiedades de los materiales biocompatibles utilizados como sustrato.

[0012] En los últimos años, la investigación se ha centrado en la producción de artículos manufacturados constituidos por la combinación de un polímero y un material funcional, que además de ser flexibles también se pueden estirar (es decir, se pueden alargar en una o más direcciones) al tiempo que se mantiene la propiedad funcional; esta característica es de particular interés en los dispositivos para la implantación en el cuerpo humano, ya que hace posible que se incremente considerablemente la variedad de tipos de actuadores y sensores, al permitir que estos dispositivos se inserten también en partes del cuerpo que están sometidas a alargamiento o compresión. Un dispositivo producido con un material estirable también causa menos irritación y dolor cuando se implanta en el cuerpo, con propiedades elásticas similares a las de las partes del cuerpo que lo rodean. Si bien la producción de artículos manufacturados flexibles con propiedades funcionales es relativamente simple, la producción de artículos manufacturados estirables, cuya funcionalidad permanece sin cambios después de varios ciclos de deformación, ha resultado ser mucho más compleja, ya que los materiales funcionales utilizados son intrínsecamente inelásticos en tensión. Como se ha descrito, por ejemplo, en el artículo de DS Gray et al. citado anteriormente, una pista de oro depositada sobre un polímero elastomérico puede soportar un alargamiento de hasta el 2,4%, más allá del cual el depósito de metal se fractura y la pista pierde sus características de conducción eléctrica.

[0013] Se han propuesto varias maneras de superar esta limitación en la bibliografía.

[0014] El artículo de S. Rosset et al. citado anteriormente describe la producción por implantación de iones de dispositivos estirables que comprenden depósitos de metal en un cuerpo elastomérico. Aunque en el artículo se demuestra la viabilidad de los electrodos estirables mediante la implantación de iones, la técnica presenta algunos inconvenientes. En primer lugar, tal como se admite en la sección "Campo de ruptura dieléctrica" del artículo, la disipación de las altas energías transportadas por los iones implantados puede dar lugar fácilmente a la carbonización de la superficie elastomérica donde se realiza la implantación: este proceso puede provocar varios efectos adversos, tales como propiedades elásticas locales reducidas o biocompatibilidad reducida. Otro problema importante de esta técnica es que los átomos implantados tienen una gran movilidad en la estructura del elastómero, y se agregan fuertemente con la formación de partículas de mayores dimensiones ya durante la implantación (la fuerza impulsora de este fenómeno espontáneo es la reducción de la energía de superficie libre del sistema). Las partículas más cercanas a la superficie del cuerpo del elastómero, durante su crecimiento, tienden a capturar más átomos entrantes y "protegen" las partes inferiores del propio cuerpo, bloqueando finalmente la penetración de otros átomos en el elastómero, lo que resulta en una distribución fuertemente heterogénea de las dimensiones de las nanopartículas finales a lo largo de la profundidad del depósito; en particular, dichas dimensiones son mayores (mucho más altas que las dimensiones de los átomos originales) para las nanopartículas en (o cerca de) la superficie del cuerpo elastomérico, y disminuyen constantemente a profundidades crecientes dentro de dicho cuerpo; esta situación está bien representada en la Figura 1 del artículo. Además, el tamaño promedio de las nanopartículas en el cuerpo elastomérico está determinado por la cantidad de iones implantados, y no se puede controlar de forma independiente. Esta distribución fuertemente heterogénea de las dimensiones de las partículas probablemente es responsable del comportamiento observado de estos depósitos (véase Figura 6 en el mismo artículo), que puede resistir altas tensiones solo si tienen una resistividad relativamente alta en reposo (lo que implica una baja cantidad de átomos implantados, y por lo tanto nanopartículas más pequeñas, en particular, sobre la superficie del cuerpo elastomérico), mientras que la reducción de la resistividad en reposo solo se puede obtener con una pérdida correspondiente de la resistencia a la deformación.

[0015] Otro enfoque propuesto es producir pistas conductoras que no sean lineales, por ejemplo, líneas conductoras de forma helicoidal, ondulada o en zigzag.

[0016] El artículo de Gray et al. citado anteriormente describe la producción de líneas conductoras de oro en una matriz de silicona, en la cual las líneas conductoras son de forma helicoidal y pueden soportar el alargamiento de la matriz de hasta aproximadamente el 27%. La Solicitud de patente EP 1.790.380 A1 describe un proceso para la producción de artículos manufacturados conductores de corriente en los que se obtiene una pista de la forma deseada de una lámina de metal (por ejemplo, Pd o NiTi) mediante corte por láser o ataque químico, que luego se adhiere mediante tratamientos térmicos a un sustrato elastomérico; la pista tiene forma de zigzag con esquinas redondeadas, para reducir el riesgo de rotura durante los ciclos de deformación. La Patente US 7.085.605 B2 describe un método de producción de artículos de fabricación elastoméricos conductores en los que se depositan pistas metálicas onduladas, por ejemplo, por deposición electroquímica. Finalmente, las patentes US 7.265.298 B2 y US 7.337.012 B2 y la solicitud de patente internacional WO 2004/095536 A2 describen la producción de artículos manufacturados elastoméricos conductores que comprenden una sola pista o una pluralidad de pistas para cada línea conductora, en la cual las pistas se producen mediante técnicas fotolitográficas con geometría ondulada en el plano de la pista, o con una pista no plana, depositada sobre una superficie corrugada del polímero de sustrato. Sin embargo, estos métodos no son del todo satisfactorios. En primer lugar, son bastante laboriosos y, por lo tanto, inadecuados para ser transferidos a la producción a escala industrial, en particular con respecto al artículo de Gray et al., que requiere la producción de una línea conductora helicoidal, o la de las patentes US 7.265.298 B2 y US 7.337.012 B2 en el caso de la deposición de pistas conductoras sobre superficies no planas (corrugadas). En segundo lugar, los artículos manufacturados obtenidos utilizando estos métodos son resistentes a la tensión solo en la dirección media de la pista (es decir, en la dirección media de la ondulación o corrugación).

[0017] Un enfoque adicional, descrito por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 2009/114689 A1 es depositar (utilizando métodos conocidos) pistas de metal sobre un elastómero pretensado; después de la deposición, se permite que el elastómero vuelva a su dimensión "en reposo" y el depósito metálico se reorganiza geométricamente para seguir la contracción. En este caso, sin embargo, en el elastómero en reposo, el depósito de metal se comprime; esto puede dar como resultado, en primer lugar, un cambio en las propiedades mecánicas de la superficie del elastómero sobre el que se forma el depósito de metal, que puede inducir la fractura de este último en el curso de ciclos repetidos de alargamiento y relajación a los que se someterá el artículo manufacturado. Además, los artículos manufacturados obtenidos por estos métodos también son resistentes a la tensión en la dirección en la que el elastómero había sido pretensado inicialmente, y por una extensión máxima igual a dicha pretensión. Este enfoque también genera problemas notables de escalabilidad del proceso.

[0018] Otro enfoque más es el propuesto por la solicitud de patente. La Patente US 2010/0002402 A1, que describe la producción de artículos manufacturados conductores flexibles constituidos por una capa que comprende pistas conductoras incorporadas en una matriz de elastómero por la interposición de capas intermedias, que tienen la función de absorber la mayor parte del alargamiento de la matriz, transfiriéndola solo mínimamente a la capa con la pista conductora. Este método requiere un procedimiento particularmente complejo para la producción de los artículos manufacturados. Además, este método desplaza el problema pero no lo resuelve; de hecho, dado que en estos artículos manufacturados la longitud de la pista conductora permanece casi sin cambios en los ciclos de alargamiento/relajación, es necesario proporcionar alguna otra forma de llevar los contactos eléctricos de longitud variable desde el exterior a la pista, con el fin de compensar las deformaciones del artículo manufacturado.

[0019] El documento EP1818110 describe el uso de sustratos de polímeros con haz de agregados depositándolos con, por ejemplo, metales. Se puede usar una variedad de precursores de polímeros dependiendo de las propiedades deseadas del producto final, en particular: ácido acrílico, cualquier precursor de amina polimerizable (como las alquilaminas), alcoholes, alquilaldehídos, acetona o alquiltioles. Para aplicaciones relacionadas con la biología, el precursor de polímero se selecciona ventajosamente por su capacidad, como resultado de la polimerización asistida por plasma, de proporcionar funcionalidades de OH, COOH, SH, CO o NH₂.

[0020] Otra limitación de la mayoría de los métodos conocidos adoptados para formar depósitos metálicos (mediante diversas técnicas) sobre la superficie de un polímero es que generalmente es necesario pretratar esta superficie para permitir la adhesión del depósito y evitar su deslaminación. Estos tratamientos pueden ser de tipo físico (por ejemplo, térmicos, tratamientos con plasma, irradiación con partículas o luz UV) o de tipo químico (en particular, deposición de una capa intermedia de cromo con la función de un agente compatibilizante entre el polímero y el metal seleccionado para el depósito); sin embargo, todos estos tratamientos, además de añadir complicaciones al proceso, pueden hacer que el artículo manufacturado no sea biocompatible (en particular en el caso de que haya cromo presente).

Sumario de la invención

[0021] El propósito de la presente invención es proporcionar un método para la producción de artículos manufacturados con elastómeros que estén funcionalizados eléctrica, ópticamente, magnética, químicamente y/o con respecto a las características de interacción con sistemas biológicos, que supere los problemas de la técnica anterior, así como proporcionar artículos manufacturados obtenidos utilizando dicho método.

[0022] Estos objetivos se logran de acuerdo con la presente invención que, en un primer aspecto, consiste en un método para la producción de un artículo manufacturado elastomérico funcionalizado que comprende un depósito de al menos un material funcional seleccionado de un metal, un óxido o algún otro compuesto de un metal, que comprende la operación de formar dicho depósito para implantar agregados neutros de dimensiones nanométricas de dicho material en un material elastomérico.

[0023] Los inventores encontraron que la implantación de agregados de dimensiones nanométricas de los materiales funcionales mencionados anteriormente en un elastómero da lugar a la formación de un material compuesto en una región bien definida dentro del elastómero. Este material compuesto consiste en un nanocompuesto de metal/polímero, es decir, se forma a partir de nanopartículas de los materiales funcionales anteriormente mencionados incrustados en la matriz del polímero.

[0024] Los inventores han verificado que estos materiales mantienen la funcionalidad deseada incluso después de un gran número de deformaciones elásticas intensas, en particular elongaciones de al menos el 50% de las dimensiones del elastómero en reposo.

[0025] Los inventores han verificado además que los materiales obtenidos tienen propiedades de biocompatibilidad o bioinercia, si se utilizan polímeros biocompatibles y materiales funcionales como precursores, y que en algunos casos dan lugar a mejores propiedades de bioactividad en comparación con el elastómero del sustrato.

Breve descripción de los dibujos

[0026] La invención se ilustrará en detalle a continuación, con referencia a las figuras, en las que:

- La Figura 1 muestra, esquemáticamente, un posible sistema para la producción e implantación de nanoagregados para llevar a cabo el método de la invención;
- La Figura 2 muestra, esquemáticamente y en sección, un artículo manufacturado elastomérico en diferentes etapas de ejecución del método de la invención;
- La Figura 3 muestra, en una vista similar a la de la Figura 2, un artículo manufacturado elastomérico en varias etapas de una realización preferida del método de la invención;
- La Figura 4 muestra, en una vista similar a la de la Figura 3, un artículo manufacturado elastomérico en varias etapas de una realización preferida del método de la invención;
- La Figura 5 muestra, esquemáticamente, el crecimiento de un depósito de nanoagregados obtenidos según la invención en función del tiempo de deposición;
- La Figura 6 muestra, en una vista desde arriba, un posible artículo manufacturado de la invención;
- La Figura 7 muestra microfotografías de dos artículos manufacturados producidos de acuerdo con la invención;
- La Figura 8 muestra micrografías tomadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) en dos muestras de artículos manufacturados de la invención;
- La Figura 9 muestra el artículo manufacturado de la Figura 6, al que se le han conectado pinzas para pruebas de resistencia eléctrica durante la deformación del artículo manufacturado;
- La Figura 10 muestra el resultado de las mediciones de resistencia del artículo manufacturado de la Figura 9 en diversos ciclos de alargamiento/relajación;
- La Figura 11 muestra el resultado de una medición de resistencia de un artículo manufacturado de la invención en función del alargamiento, hasta su rotura;
- La Figura 12 muestra una comparación de los datos de deformación máxima antes de la rotura eléctrica en función de la resistencia a tensión cero para un artículo de la invención y para muestras preparadas de acuerdo con la técnica anterior; y
- Las Figuras 13 y 14 muestran microfotografías de muestras de la invención y de muestras comparativas, en las que se han crecido cultivos celulares;
- La Figura 15 muestra imágenes de microscopía de fuerza atómica de dos muestras de la invención, mostrando su morfología de superficie.

Descripción detallada de la invención

[0027] Los agregados de dimensiones nanométricas se conocen comúnmente en este sector por el término "nanoagregados", que se utilizará en el resto del texto. Los nanoagregados pueden ser producidos por varias técnicas. Las fuentes de nanoagregados que se usan más comúnmente se pueden dividir en dos clases, aquellas en las que los nanoagregados abandonan la fuente, difundiéndose libremente después de su formación, y aquellas en las que los nanoagregados son expulsados de la fuente por la expansión de un gas (generalmente inerte, denominado "gas portador") para formar un haz de gas insemñado de nanoagregados. Esta segunda clase de fuentes, denominadas "fuentes con haz insemñado de nanoagregados", se prefiere para la presente invención. Cuando, en este segundo caso, la expansión de la mezcla de gas y nanoagregados tiene lugar en condiciones supersónicas, como sabe un experto en la materia, se utilizan los términos "haz insemñado supersónico de nanoagregados" y "fuentes con haz insemñado supersónico de nanoagregados". La técnica que utiliza dichas fuentes, tanto con un haz no supersónico como en el caso supersónico, para depositar los nanoagregados en un

sustrato, se denomina deposición de grupos por un haz insemñado, mejor conocido por el término "Deposición de haz de agregados" o su abreviatura CBD, que se utilizará a continuación.

[0028] Existen muchas variantes de la fuente de los nanoagregados, que a menudo difieren entre sí solo en los detalles de diseño o en los procesos utilizados para vaporizar los materiales funcionales utilizados para la síntesis de los nanoagregados (como, por ejemplo, el proceso de pulverización catódica, la evaporación por láser o la evaporación por haz de electrones). A continuación, se describe un posible tipo de fuente, puramente como ejemplo, pero la invención también puede llevarse a cabo con cualquier otra fuente conocida capaz de generar nanoagregados.

[0029] La Figura 1 muestra un posible sistema para la producción de depósitos de nanocompuestos. La fuente de nanoagregados, 100, está compuesta por un cuerpo cerámico hueco 101 dentro del cual hay una cavidad cilíndrica 102 (denominada "cavidad de la fuente"), que generalmente tiene un volumen de unos pocos centímetros cúbicos. En un extremo de la cavidad de la fuente se encuentra la boquilla de salida 103 (por ejemplo, con un diámetro de 100 μm) de una válvula de solenoide 104 que controla la entrada del gas portador en dicha cavidad. Una línea para gases técnicos de alta presión 105, preferiblemente de alta pureza (igual a al menos el 99,9999%), está conectada a la válvula. Dentro de la cavidad de la fuente, ortogonal al eje de esta última, hay una varilla cilíndrica 106 (generalmente de unos pocos milímetros de diámetro) que constituye su cátodo, hecho del material del cual se formarán los nanoagregados. Durante el funcionamiento de la fuente, la varilla preferiblemente se mantiene girando alrededor de su eje de simetría, a una velocidad de algunas revoluciones por minuto (rpm); esta condición ayuda a estabilizar el funcionamiento de dicha fuente. Por su parte, el ánodo de la fuente está constituido por un disco de metal perforado 107 (por ejemplo, de cobre) conectado a tierra y ubicado cerca de la boquilla de salida de la válvula (posicionada de manera que no obstruya dicha boquilla). El extremo opuesto de la cavidad de la fuente (denominado "extremo de salida de la cavidad") está conectado a una cámara de vacío denominada "cámara de expansión", 110, a través de un orificio 111 (denominado "boquilla" en la industria) y un colimador 112 con lentes aerodinámicas. La boquilla es un disco de metal (por ejemplo, acero) de unos pocos centímetros de diámetro con un orificio de aproximadamente 2 mm de diámetro en el centro. La boquilla cierra el extremo de salida de la cavidad cilíndrica de la fuente, de tal manera que dicha cavidad se conecta al colimador con lentes aerodinámicas a través del orificio en la boquilla. El colimador con lentes aerodinámicas puede estar compuesto de cuatro etapas sucesivas (113, 113', 113", 113'''), cada una de las cuales se compone a su vez de un cilindro metálico hueco con un diámetro interior de aproximadamente 10 mm y una altura normalmente de unos pocos centímetros. Las etapas están interconectadas entre sí por lentes aerodinámicas constituidas por discos de acero con un diámetro igual al de los cilindros huecos y con un orificio en el centro con un diámetro de aproximadamente 2 mm. La última etapa a su vez está conectada a la cámara de expansión por otra lente aerodinámica 114 con un orificio con un diámetro de aproximadamente 1 mm.

[0030] La cámara de expansión se mantiene al vacío mediante un sistema de bombeo 115 (por ejemplo, un sistema típico adoptado para estas fuentes está constituido por una serie de bombas en "cascada", una bomba rotativa o de dos etapas "Roots" y una bomba turbomolecular), capaz de llevar la presión en la cámara, antes del comienzo de la implantación, a valores entre aproximadamente 1×10^{-5} y $1,5 \times 10^{-4}$ pascal (Pa). Antes de que comience el proceso de implantación, la presión es aproximadamente uniforme en todo el sistema, ya que la cavidad de la fuente se evacúa, a través de los orificios de la boquilla y del colimador, por el sistema de bombeo de la cámara de expansión; por el contrario, durante el proceso de implantación, la entrada de gas desde la válvula solenoide aumenta la presión en la cavidad de la fuente, que se controla a un valor de equilibrio debido al flujo de entrada de gas y la tasa de bombeo del sistema de bombas. La cavidad cilíndrica de la fuente, el orificio en la boquilla y los orificios en todas las lentes aerodinámicas están alineados en el mismo eje de simetría (denominado "eje del haz"); para poder fluir desde la cavidad de la fuente a la cámara de expansión, un gas necesariamente debe pasar sucesivamente a través del orificio en la boquilla y los orificios en todas las lentes aerodinámicas.

[0031] La fuente tiene un régimen pulsado, con una frecuencia de los ciclos de funcionamiento de la fuente normalmente igual a varios hercios. En cada ciclo, la válvula solenoide se abre durante un período de tiempo (denominado "tiempo de apertura de la válvula"), normalmente del orden de cientos de microsegundos (μs). En cada ciclo, después de un tiempo de entre 0,3 y 1,0 milisegundos (ms) desde la apertura de la válvula, denominado "tiempo de retardo", se aplica un voltaje de aproximadamente 850 V (denominado "voltaje de descarga") entre el ánodo y el cátodo de la fuente durante un período de tiempo (denominado "tiempo de descarga") entre 60 μs y 100 μs . El tiempo de apertura de la válvula, el tiempo de retardo, la tensión de descarga y el tiempo de descarga son los parámetros de control del proceso; estos parámetros son definidos por el operador antes y durante el tiempo que la fuente está operativa, con el fin de estabilizar su funcionamiento y optimizar la cantidad de nanoagregados producidos por segundo (esta cantidad se denomina "tasa de deposición" de la fuente); estos parámetros, y en particular el tiempo de apertura de la válvula, no pueden seleccionarse completamente a priori, y necesariamente deben regularse durante el funcionamiento de la fuente.

[0032] Dado que los nanoagregados continúan creciendo en tamaño por agregación hasta el momento de su salida a través de la boquilla o el colimador, es posible controlar el tamaño de los nanoagregados antes de la implantación controlando el tiempo que transcurre entre la formación de los vapores en la cavidad de la fuente y la salida por la boquilla o el colimador para formar el haz. A su vez, este momento se puede controlar mediante la regulación de las características geométricas de la fuente (por ejemplo, el volumen de la cavidad de la fuente, el

diámetro del orificio en la boquilla, el número de etapas del colimador, el tamaño de dichas etapas, y el diámetro de los orificios en las lentes aerodinámicas) y variando los parámetros operativos de la fuente. Estos últimos influyen en el tiempo de residencia de la mezcla en la cavidad de la fuente, ya que determinan la presión y la temperatura del gas portador en la cavidad (controlable variando el tiempo de apertura de la válvula, la presión de entrada de la válvula, la tensión de descarga y el tiempo de descarga). Además, la naturaleza del gas portador (es decir, el gas o la mezcla de gases utilizados) y la diferencia de presión entre la cavidad y la cámara de expansión (controlable actuando sobre el sistema de bombeo de la cámara de expansión) también influyen en dicho tiempo de residencia. Todos los parámetros mencionados finalmente también determinan la velocidad de los nanoagregados en el haz.

[0033] La aplicación de la tensión de descarga entre el cátodo y el ánodo provoca una descarga eléctrica entre el extremo de la varilla dentro de la fuente y el ánodo. Esta descarga ioniza los átomos de argón que, impulsados hacia el cátodo por el potencial aplicado, forman un penacho de plasma que erosiona el metal por "pulverización iónica". Los átomos del material del cátodo se vaporizan y, al establecer el equilibrio térmico con el argón, se agregan, formando los nanoagregados. La mezcla formada a partir de argón y nanoagregados, normalmente a una presión de algunos cientos de hectopascales (hPa), puede salir, a través de la boquilla y el colimador con lentes aerodinámicas, desde la cámara de la fuente hasta la cámara de expansión. El alto gradiente de presión entre la cámara de la fuente y la cámara de expansión, además de impulsar dicha mezcla a través de la boquilla y el colimador a la cámara de expansión, causa su rápida expansión adiabática que da lugar a la formación de un haz supersónico. Además, como es conocido por un experto en la materia, la configuración geométrica del colimador con lentes aerodinámicas induce efectos de dinámica de fluidos capaces de concentrar los nanoagregados en el eje del haz. Gracias a esto, el haz del nanoagregado tiene divergencias del orden de 1° y la velocidad media de los nanoagregados en el haz es de aproximadamente 1000 m/s (estos dos parámetros se pueden modular en relación con los parámetros operativos de la fuente).

[0034] La cámara de expansión se comunica con una tercera cámara 120 (denominada "cámara de deposición") por medio de un cono hueco 121 (denominado "espumadera") con un orificio de 3 mm en el vértice. El eje de este orificio está alineado con el eje del haz, para permitir el paso de la parte central del haz del nanoagregado y dispersar la porción no colimada del haz de argón y los nanoagregados. La cámara de deposición está conectada a un segundo sistema de bombeo, 122, similar al descrito anteriormente, que mantiene una presión promedio de aproximadamente 5×10^{-3} Pa dentro de la cámara durante el funcionamiento de la fuente.

[0035] Se coloca un portamuestras 123 en la cámara de deposición, girado hacia el haz del nanoagregado para interceptarlo; el elastómero 124, en el que se van a implantar los nanoagregados, se coloca en dicho portamuestras antes de la evacuación de la cámara de deposición. En algunas configuraciones, el eje del haz del nanoagregado puede no ser ortogonal a la superficie del elastómero expuesta al haz. Los nanoagregados se pueden depositar en solo una porción de la superficie del polímero, delimitándolo con "máscaras", como se describe a continuación; la figura muestra esta realización preferida: el elemento 125 es la máscara. Además, el portamuestras se puede conectar a un sistema motorizado a control remoto, que puede mover dicho portamuestras (y la máscara si está presente) en dos direcciones ortogonales al eje del haz del grupo. Este movimiento, denominado "rasterizado", hace posible exponer un área arbitrariamente grande de la película de polímero al haz del nanoagregado, aunque la proyección del haz del nanoagregado sobre el portamuestras tiene un diámetro de aproximadamente 3 cm. Finalmente, el portamuestras está equipado con una microbalanza de cuarzo (conocida por un experto en la materia por la abreviatura QCM, que no se muestra en la figura) que, antes del inicio del proceso de implantación de los nanoagregados en la película de polímero, se expone al haz del nanoagregado siempre por el sistema de accionamiento motorizado del portamuestras. De este modo, es posible medir la tasa de deposición de la fuente y optimizar sus parámetros operativos.

[0036] Después de la optimización, comienza el proceso de exposición del polímero al haz del nanoagregado. Durante este proceso, los nanoagregados se implantan en el polímero y forman una capa de nanocompuestos en su interior. Antes y durante la exposición, la película de polímero se mantiene a temperatura ambiente (igual a aproximadamente 20°C). El tiempo de exposición depende del área cubierta por el rasterizado y de la densidad deseada del nanoagregado en el nanocompuesto, y generalmente varía entre algunas decenas de minutos y algunas horas. Además, generalmente se pone un "blanco" en el portamuestras, cerca del elastómero y en un área cubierta por el proceso de rasterización, dicho blanco que comprende un sustrato de silicio de algunos milímetros cuadrados expuestos al haz con su cara pulida, y parcialmente enmascarado por papel de aluminio. La parte descubierta de dicho sustrato se somete, por tanto, a la deposición de los nanoagregados de la misma manera que la película de polímero, excepto por que en dicho sustrato la inercia de los nanoagregados no es tal que permita su implantación. Por lo tanto, se forma una película superficial de nanoagregados, cuyo espesor (denominado "espesor equivalente") se puede medir al final de la deposición de los nanoagregados usando un perfilómetro de lápiz (midiendo la altura del escalón formado entre el área del "espacio en blanco" en el que se produjo el depósito y en el que no se produjo el depósito debido al enmascaramiento por el papel de aluminio); el propósito de este procedimiento es proporcionar un control independiente de la cantidad de material depositado y, por lo tanto, también de la cantidad implantada en el elastómero. Al final de la exposición, la fuente de los nanoagregados y los sistemas de bombeo de la cámara de expansión y la cámara de deposición se apagan, y esta última se abre para eliminar la muestra de elastómero en la que se ha realizado la implantación de los nanoagregados.

[0037] Las variantes de la técnica descrita anteriormente pueden contemplar, por ejemplo, el uso de un gas inerte diferente del argón (por ejemplo, helio), o de un gas reactivo cuando se desea formar nanoagregados de un material derivado de la reacción entre dicho gas reactivo y otro elemento; el uso del material de partida para la formación de nanoagregados en una forma física distinta del sólido, es decir, líquido o también en forma de gas y/o vapor; o, en el caso de que el material con el que se formarán los nanoagregados se encuentre en forma sólida, el uso de un método diferente al de la aplicación de una diferencia de potencial para extraer átomos de dicho material sólido (por ejemplo, ablación por láser o similar).

[0038] Naturalmente, dada la naturaleza estadística de los procesos en los que se basa esta técnica, tanto el tamaño de los nanoagregados como su velocidad deben entenderse como valores medios de una distribución de dichos valores. Los nanoagregados así producidos son partículas eléctricamente neutras y, por lo tanto, pueden implantarse sin problemas de acumulación de carga eléctrica en los elastómeros, que normalmente son aislantes eléctricos. Además, la energía liberada al sustrato es muy baja (debido a la energía cinética reducida de los nanoagregados, generalmente entre unos pocos meV por átomo y unos pocos eV por átomo) y, por lo tanto, no induce un calentamiento apreciable del polímero, y en particular evita daños a esta última o a otras funcionalizaciones previas de la misma, en contraste con lo que ocurre en técnicas como la implantación de iones o similares, como se ha descrito anteriormente.

[0039] Los nanoagregados utilizables para los fines de la invención están constituidos por un número de átomos que varían entre unas pocas unidades y algunos miles, y tienen dimensiones entre unos pocos angstroms (Å) y algunos cientos de nanómetros (nm); preferiblemente, estos nanoagregados tienen dimensiones inferiores a 50 nm, y más preferiblemente entre aproximadamente 1 y 10 nm.

[0040] Los nanoagregados se pueden producir esencialmente a partir de todos los metales o semimetales, por ejemplo, Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Ti, Fe, Ni, Cr, Co, Nb, Zr, Al, C, V, Zn, Mo, W, Pb, Sn, Hf, Ir, sus aleaciones u óxidos; en el caso de depósitos destinados a la producción de dispositivos para la implantación en organismos vivos (por ejemplo, en el cuerpo humano), estos metales o compuestos deben limitarse a aquellos que son biocompatibles y no tóxicos, de modo que, por ejemplo, se deben excluir metales como el Cr o el Pb. Los metales preciosos, en particular el oro, platino, plata y titanio o sus óxidos, se prefieren para los fines de la invención. El oro y el platino se prefieren debido a su alta conductividad eléctrica, estabilidad química y biocompatibilidad. La plata se prefiere debido a sus propiedades bioactivas particulares, como agente antiespumante y antimicrobiano, y sus propiedades dieléctricas. Los óxidos de titanio (que deben entenderse como compuestos estequiométricos o no estequiométricos de fórmula general TiO_x , con $0 < x \leq 2$) se utilizan a menudo para aplicaciones biológicas, debido a sus características dieléctricas, transparencia, biocompatibilidad y capacidad para promover el crecimiento celular.

[0041] Todos los materiales elastoméricos conocidos (tanto naturales como sintéticos) se pueden usar para fabricar los artículos manufacturados de la presente invención; puramente como ejemplos, podemos mencionar polisiloxanos (más comúnmente conocidos como siliconas), elastómeros de poliuretano, fluoropolímeros elastoméricos, elastómeros basados en poliolefinas, polibutadieno (BR), cauchos de estireno-butadieno (SBR), cauchos de etileno-propileno (EPR), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), cauchos de nitrilo (NBR), cauchos acrílicos (ACM) y aquellos basados en isobutileno e isopreno (IIR). Incluso si esto no está incluido entre los objetos de la presente invención, naturalmente la técnica puede aplicarse a otros polímeros, como por ejemplo poliuretanos, poliamidas (PA), parileno (poli-paraxileno), fluoropolímeros, poliolefinas, colágenos, quitina, alginatos, polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG), óxido de polietileno (PEO), alcohol polivinílico (PVA), polímeros o copolímeros de los ácidos láctico y glicólico, policaprolactona, poliaminoácidos e hidrogeles. Los polisiloxanos, polímeros de fórmula general $(\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2})_n$, en la que R es un radical orgánico tal como metilo, etilo o fenilo, y x es un número entero entre 1 y 3, se prefieren para los fines de la invención, especialmente cuando se fabrican artículos manufacturados biocompatibles. Dentro de esta clase, el polidimetilsiloxano (PDMS) es particularmente preferido, por el conjunto de características que muestra; de hecho, este polímero tiene una notable resistencia a la temperatura, al ataque químico y a la oxidación, es impermeable al agua, es un excelente aislante eléctrico, es resistente al envejecimiento, es transparente, inerte, no tóxico y no inflamable.

[0042] El elastómero puede tener cualquier forma o espesor; en la mayoría de las aplicaciones prácticas, sin embargo, los artículos manufacturados se prefieren en forma de láminas o películas de espesor pequeño o muy pequeño para el requisito, común en la producción de dispositivos electrónicos, de reducir su tamaño y la integración del mismo; este requisito es aún más aplicable en el campo de los dispositivos para implantar en el cuerpo, en el que el dispositivo debe tener las dimensiones más pequeñas posibles para aumentar la comodidad del paciente y minimizar la posible interferencia del dispositivo con la funcionalidad de la parte del cuerpo en la que se inserta y las partes circundantes. Los sustratos elastoméricos usados en la invención normalmente tienen un espesor entre aproximadamente 500 nm y 1 mm, y preferiblemente entre aproximadamente 5 y 300 μm . Para los espesores más grandes en estos rangos, el elastómero se puede utilizar en forma de lámina producida de antemano y dispuesta en un portamuestras del aparato. Para espesores reducidos, como los del intervalo preferido definido anteriormente, la capa elastomérica preferiblemente se produce directamente sobre un sustrato rígido (por ejemplo, un disco de silicio plano) depositando los precursores del polímero, por ejemplo, en forma de solución, sobre dicho sustrato; formando una película de la solución sobre el sustrato, por ejemplo girando el sustrato (una técnica conocida como "recubrimiento por rotación"); por evaporación del disolvente; y sometiendo la película de precursores así obtenida a

tratamientos (definidos como "curado") que provocan su polimerización o reticulación, como tratamientos térmicos o irradiación, normalmente con radiación de longitud de onda en el rango UV. El sustrato sobre el que se ha formado la película se puede utilizar directamente como portamuestras en la fase de implantación. En el resto de la descripción, se hará referencia a esta realización preferida del método de la invención, que sin embargo sigue siendo de aplicación general también a los elastómeros en forma de artículos preformados (por ejemplo, láminas o estructuras tridimensionales complejas).

[0043] La implantación de los nanoagregados en el elastómero da lugar a la formación, en una capa superficial de este último, de un nanocompuesto, es decir, un volumen del material constituido por una dispersión de nanopartículas de un primer material (metal u óxido) en la matriz de un segundo material (el elastómero).

[0044] El espesor de esta capa superficial está determinado por la "profundidad de penetración" de los nanoagregados, es decir, la distancia máxima desde la superficie que alcanzan las partículas en las condiciones operativas seleccionadas; la profundidad de penetración depende de varios factores, y principalmente de la velocidad promedio de los nanoagregados en el momento del impacto sobre la superficie del elastómero (definida como "velocidad de implantación", medida desde su componente paralelo al eje del haz) y su masa promedio, que determinan la inercia de los nanoagregados, la temperatura del elastómero durante el depósito y, en menor medida, su naturaleza química (por ejemplo, el tipo de polímero, su grado de polimerización y el grado de reticulación, que en conjunto determinan una mayor o menor resistencia a la penetración). A los efectos de la invención, los valores típicos para estas cantidades son: una temperatura de deposición que puede variar en un amplio rango, y por ejemplo puede estar entre -210 y 150 °C, preferiblemente entre 20 y 90 °C, y más preferiblemente a temperatura ambiente; una velocidad de implantación entre aproximadamente 100 y 10.000 m/s, preferiblemente entre aproximadamente 500 y 2000 m/s, y más preferiblemente a aproximadamente 1000 m/s. En la ejecución práctica del método, para un par dado de materiales (material funcional y elastómero) y determinadas características del aparato de implantación, la profundidad de penetración se puede determinar fácilmente y, opcionalmente, se puede optimizar a un valor deseado con unas pocas pruebas preliminares. Normalmente, el espesor de la capa de nanocompuestos está entre 5 nm y 10 µm, preferiblemente entre aproximadamente 50 nm y 1 µm, y más preferiblemente se controla a valores de aproximadamente 100 nm.

[0045] La Figura 2 muestra las fases esenciales de ejecución del método. En esta figura, los elementos no se muestran a escala, y en particular los espesores de la película y las dimensiones de las nanopartículas están muy agrandados para mayor claridad. La Figura 2 (A) muestra esquemáticamente, en sección, un sustrato, 21, sobre el cual hay una película, 22, de un elastómero obtenido, por ejemplo, por deposición de una solución de precursores sobre el sustrato y polimerización in situ. La Figura 2 (B) muestra la fase de implantación del nanoagregado: el número 23 identifica el haz del nanoagregado que incide sobre la superficie superior de la película 22; los nanoagregados penetran en el elastómero hasta la profundidad de penetración (que se muestra en la figura como PP), dando lugar a la capa de nanocompuesto. La Figura 2 (C) muestra el resultado final de la fase de implantación, que consiste en el artículo manufacturado 20 en el que se produce un material de nanocompuesto 25 en la parte superior 24 de la película 22, mientras que la parte inferior, 26, de la misma película, permanece libre de nanopartículas. Finalmente, la Figura 2 (D) muestra el artículo manufacturado final, obtenido mediante la eliminación de la película 22 con el material de nanocompuesto 25 formado en el mismo a partir del sustrato 21, por ejemplo mediante "desprendimiento".

[0046] Como se muestra claramente en la Figura 2 (C), el material nanocompuesto se produce de tal manera que no se forma una interfaz física entre el material nanocompuesto 25 y la parte inferior 26 de la película 22, es decir, no se forma una interfaz física clara entre el material nanocompuesto 25 en la parte superior 24 de la película 22 y el polímero elastomérico en la parte inferior 26 de la misma película después del proceso de implantación. La ausencia de una interfaz física es muy importante para garantizar una buena adherencia entre el material nanocompuesto 25 y la parte inferior 26 de la película 22 y, en particular, para garantizar la resistencia mecánica de todo el artículo manufacturado 20; como saben los expertos en la materia, la presencia de una interfaz física podría representar una región débil del artículo manufacturado, eso podría dar lugar a la rotura del sistema cuando se aplica una tensión mecánica. Otro beneficio del método descrito en la presente invención es que, debido al proceso físico particular utilizado, no se utilizan otros compuestos químicos, aparte del polímero y el material de los nanoagregados. Por ejemplo, no se utilizan disolventes químicos o tensioactivos, que podrían comprometer la biocompatibilidad del artículo manufacturado final, durante el proceso de formación de nanocompuestos descrito en la presente invención. En particular, la parte polimérica del material nanocompuesto está compuesta exclusivamente por los mismos monómeros de la película elastomérica, es decir, es químicamente idéntica al polímero que compone la película elastomérica.

[0047] Otro parámetro importante para controlar las propiedades finales de la capa de nanocompuestos es la "densidad del nanoagregado". Para los fines de la presente invención, este valor se define como el número de nanoagregados implantados (el número de nanoagregados implantados en la matriz del polímero al final del proceso de implantación) por unidad de área de implantación medida en nanómetros cuadrados, nm^2 , dividida por el espesor del nanocompuesto en nanómetros; esta cantidad se expresa en dimensiones de "número de partículas/ nm^3 ". Debe señalarse que después del proceso de implantación, durante los tratamientos posteriores del artículo manufacturado, el número de nanoagregados incluidos en la matriz polimérica puede variar debido a los procesos

de coalescencia y agregación: los nanoagregados pueden sufrir agregación, dando lugar a partículas de mayores dimensiones, presentes en un menor número que el obtenido como resultado directo de la implantación. En este sentido, "el número de nanoagregados implantados" se refiere al número de nanoagregados implantados al final del proceso de implantación. Sin embargo, debido a la movilidad reducida de los nanoagregados en el cuerpo del elastómero en comparación con los átomos e iones, este fenómeno es una entidad muy reducida en comparación con lo que sucede, por ejemplo, con la implantación de iones. De manera similar, debido a la agregación, el tamaño promedio de los nanoagregados finales también puede ser ligeramente mayor que el de los grupos neutros del haz del nanoagregado (23 en la Figura 2 (B)), pero la magnitud de este aumento en las dimensiones es mucho menor que en el caso de la implantación de iones, y los nanoagregados en el artículo manufacturado final tienen dimensiones en un rango mucho más estrecho que los obtenidos con dicha técnica de la técnica anterior. Además, el tamaño promedio de los nanoagregados presentes en la capa de nanocompuestos es uniforme en todo el material del nanocompuesto, no presentando un gradiente en la distribución de tamaño en la dirección ortogonal a la superficie de la capa de nanocompuestos, típico, por ejemplo, de la implantación de iones. Los valores de densidad del nanoagregado útiles para los fines de la invención normalmente están entre 1×10^{-5} y 1×10^{-1} agregados/nm³.

[0048] Además, los inventores han encontrado que el tamaño promedio de los nanoagregados presentes en el material nanocompuesto al final del proceso de implantación está comprendido en todos los casos entre el tamaño promedio de los grupos neutros del haz del nanoagregado y diez veces dicho tamaño, y depende débilmente de la densidad de los nanoagregados de la capa de nanocompuestos. Por lo tanto, es posible controlar la densidad de los nanoagregados en el nanocompuesto (o, el espesor equivalente del depósito) de forma casi independiente mediante el tamaño promedio de los nanoagregados en el nanocompuesto. Esto, por ejemplo, no es posible mediante otros enfoques de síntesis, como, por ejemplo, la implantación de iones. Dado que, como saben los expertos en la materia, el tamaño promedio de los nanoagregados es un parámetro que influye en muchas propiedades físicas del artículo fabricado, el control casi independiente del tamaño promedio y de la densidad de los nanoagregados presentes en el nanocompuesto representa otro beneficio del método descrito en la presente invención.

[0049] Finalmente, los presentes inventores han encontrado que la superficie superior del material nanocompuesto 25 tiene una "rugosidad superficial" comprendida entre 0,1 nm y 100 nm, y generalmente comprendida entre 1 nm y 10 nm, donde "rugosidad superficial" significa la raíz cuadrada media de la rugosidad superficial adoptada normalmente en mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) y definida como es conocido por los expertos en la materia. Esta rugosidad superficial, influenciada por el tamaño promedio de los nanoagregados en el nanocompuesto, está estrictamente relacionada con el método de producción descrito en la presente invención; esta rugosidad probablemente es responsable, al menos en parte, de la buena biocompatibilidad de los artículos manufacturados de la invención, ya que, como saben los expertos en la materia, la rugosidad superficial puede mejorar, por ejemplo, la adhesión de las células sobre la superficie. Después de la formación del nanocompuesto, el polímero se "recuece" preferiblemente para promover su reordenamiento estructural y morfológico; en el caso de que el polímero esté en forma de película obtenida depositando los precursores del polímero sobre un sustrato como ya se ha descrito, y el proceso de curado solo se haya llevado a cabo parcialmente (es decir, durante un período de tiempo más corto que el estipulado), el recocido también puede promover su polimerización y/o reticulación completas, consolidando finalmente el elastómero y produciendo un artículo manufacturado con características que son estables a lo largo del tiempo. El recocido se puede llevar a cabo a temperaturas entre 40 y 120°C aproximadamente durante tiempos entre aproximadamente 15-20 minutos y 48 horas; las condiciones de recocido preferidas son una temperatura de aproximadamente 90°C y un tratamiento de aproximadamente 10 horas.

[0050] Para fabricar dispositivos con funcionalidad eléctrica, es necesario que los depósitos obtenidos de acuerdo con el método de la invención tengan una geometría definida, por ejemplo, en forma de pistas lineales que conectan dos puntos del dispositivo. En estos dos puntos puede haber, por ejemplo, dos contactos eléctricos para detectar la resistencia eléctrica en la pista, para fabricar sensores de temperatura; sin embargo, normalmente los dispositivos son más complejos, y las pistas obtenidas de acuerdo con la invención conectan componentes funcionales del dispositivo, tales como resistencias, condensadores e inductancias o antenas de RF; estos componentes del dispositivo a su vez pueden producirse usando el método de la presente invención en al menos una o incluso todas las etapas de un proceso para la deposición de varias capas funcionales, como sabe un experto en materia de circuitos integrados de estado sólido.

[0051] La producción de pistas, o de depósitos con geometrías particulares, se describe a continuación con referencia a dos realizaciones alternativas.

[0052] En la primera realización, la definición de las zonas de implantación se obtiene mediante máscaras físicas (más conocidas en este sector como "máscaras de plantilla"), es decir, generalmente láminas de metal pero también placas de vidrio, plástico, silicona o cerámica, con espesores generalmente entre aproximadamente 100 µm y 1 mm, que tienen aberturas con formas y dimensiones correspondientes a la geometría de implante deseada. Esta posibilidad se muestra en la Figura 3: la película de elastómero, 32, se produce sobre el sustrato 31; a una cierta distancia de la superficie superior del elastómero, a lo largo de la dirección del haz del nanoagregado 33, se coloca una máscara 34, que intercepta parte de dicho haz y permite que otra parte del mismo, 33', pase a través, correspondiente a su abertura 35. El producto es el artículo manufacturado 30 en el cual, en una porción 36 (identificada en la figura por las líneas discontinuas) de la capa 32, se produce un material nanocompuesto 37. Las

máscaras de plantilla son bien conocidas en la industria microelectrónica y no requieren una descripción más detallada. En esta realización, la máscara de plantilla se mantiene a una distancia de la superficie del elastómero, normalmente entre aproximadamente 50 y 500 μm ; puesto que el haz del nanoagregado es altamente direccional, estas condiciones operativas proporcionan un depósito que reproduce la forma y las dimensiones de la abertura en la máscara con una precisión de aproximadamente 0,5 μm . Es importante subrayar que la porción de superficie 36 en la que está presente el material nanocompuesto 37 puede estar localizada espacialmente en el cuerpo elastomérico, tanto lateralmente, con una resolución mejor que 10 micrómetros, como en dirección ortogonal a la superficie del cuerpo elastomérico, con una resolución mejor que 100 nm.

[0053] En la segunda realización, la máscara se produce directamente sobre la superficie del elastómero en el que se va a producir el depósito, y se elimina por disolución al final de las operaciones de producción. Esta realización también es bien conocida en el sector de la microelectrónica y se conoce como técnica de "despegue", y no requiere una descripción detallada. Brevemente, el método consiste en depositar, sobre la superficie del elastómero, una película continua de un precursor, denominada "fotorresistente" o simplemente "resistente", de un material polimérico; la película se endurece entonces selectivamente, por irradiación, por ejemplo, con radiación UV, solo en algunas zonas correspondientes a la abertura que se obtiene o su negativo, dependiendo del tipo de resistente utilizado; con un resistente de tipo positivo, la zona irradiada se vuelve soluble en un disolvente adecuado, de modo que el uso de este disolvente en el resistente expuesto selectivamente a la irradiación elimina la porción irradiada, exponiendo el elastómero subyacente, mientras que la porción no irradiada aún cubre este último; con un resistente de tipo negativo, la zona irradiada se vuelve insoluble en el disolvente, de modo que el tratamiento posterior con el disolvente elimina la porción no irradiada, exponiendo el elastómero en un área correspondiente al negativo de la zona irradiada. En ambos casos, con una combinación adecuada de irradiación y lavados selectivos, es posible exponer solo la porción (o porciones) de la superficie del elastómero donde se va a producir el depósito, protegiendo las otras zonas. Al final del procedimiento, también se elimina la parte enmascarada no eliminada por el primer disolvente, generalmente con un segundo disolvente, liberando la superficie del elastómero. El uso de una máscara "resistente" se muestra en la Fig. 4: la película de elastómero, 42, se produce sobre el sustrato 41; se produjo una máscara 44 sobre la superficie superior del elastómero, con una de las dos realizaciones alternativas descritas anteriormente; una porción, 43', de los nanoagregados del haz 43, correspondiente a la abertura en la máscara, llega a la superficie del elastómero y forma, en la porción 45 (identificada en la figura con líneas discontinuas) de la película 42, el material nanocompuesto 46; la porción de los nanoagregados que llega a la máscara 44 se implanta en el material de este último y se retira durante su disolución.

[0054] Naturalmente, es posible que las operaciones descritas anteriormente se repitan varias veces (incluso, en el caso de la película de elastómero producida directamente sobre el sustrato, por ejemplo, mediante recubrimiento por rotación, las operaciones de deposición y curado de otras capas de polímero), en condiciones o con realizaciones que son idénticas o diferentes en las diversas operaciones sucesivas, para obtener "arquitecturas" complejas de capas sucesivas, con funcionalidad idéntica o diferente, con el fin de producir dispositivos con funcionalidades eléctricas particulares; también es posible, al final de una operación o de una serie de operaciones como se describe anteriormente, realizar una o más operaciones similares en la cara opuesta del artículo semiacabado (simplemente girándolo cuando se utiliza una lámina de elastómero), o desprendiéndolo del sustrato y exponiendo la cara originalmente en contacto con este último en el caso de una película de elastómero producida directamente sobre el sustrato). Como ejemplo simple, manteniendo las mismas máscaras, es posible producir una capa de nanocompuestos constituida por tres niveles, un primer nivel que sea conductor de la electricidad, un segundo nivel que sea un aislante y un tercer nivel que sea nuevamente un conductor, constituyendo así un condensador. Varios niveles pueden comunicarse eléctricamente entre sí, por ejemplo, utilizando el método bien conocido de "vías", es decir, aberturas hechas a través de la altura completa de una capa y a continuación rellenas con un metal, para proporcionar continuidad eléctrica entre dos pistas ubicadas en diferentes niveles del dispositivo. Otros métodos y otras arquitecturas que pueden usarse para obtener las funcionalidades requeridas para la producción de dispositivos electrónicos flexibles serán evidentes para una persona experta en la técnica de microelectrónica.

[0055] Se pueden obtener diferentes partes del nanocompuesto con diferentes funcionalidades ya sea modificando el material funcional de las operaciones individuales, o modificando algunas condiciones operativas de las mismas. Por ejemplo, es posible ajustar las características de conducción en el nanocompuesto, mientras se sigue utilizando un material conductor (por ejemplo, oro), actuando sobre la "densidad del nanoagregado" descrita anteriormente. Los inventores han observado que hay un valor crítico de este parámetro (denominado "densidad crítica", o d_c), por debajo del cual un nanocompuesto producido con partículas de un material conductor es, con todo, un aislante, mientras que por encima de este valor, la capa de nanocompuesto adquiere propiedades de conductividad eléctrica; las definiciones de aislante y conductor son aquellas que normalmente se aplican a estos términos, es decir, aislante significa en el presente documento una pista de nanocompuesto que no permite el paso de una corriente medible (utilizando instrumentos de medición de un equipo electrónico convencional) al aplicar una diferencia de potencial a sus dos extremos, mientras que conductor significa una pista de nanocompuesto en el cual, al aplicar una diferencia de potencial, V , a los dos extremos, fluye una corriente I que es proporcional a la diferencia de potencial, de acuerdo con la conocida ley de Ohm $I = V/R$, en la que R es la resistencia del conductor. El valor de la densidad crítica es específico para el polímero usado, y puede ser identificado fácilmente por un experto en la materia con unas pocas pruebas preliminares.

[0056] Por ejemplo, en el caso de una película de PDMS, los inventores identificaron que el valor de d_c puede variar desde aproximadamente 3×10^{-4} a aproximadamente 1×10^{-3} agregados/nm³. Se pueden producir pistas aislantes en la película de elastómero con valores de densidad de nanoagregados por debajo de la densidad crítica, mientras que para la producción de pistas conductoras es preferible trabajar con densidades superiores a 1,5 veces la densidad crítica.

[0057] Los inventores han descubierto, además, que es posible diferenciar aún más el comportamiento de las pistas conductoras. Trabajando con densidades de nanoagregados por encima de d_c e inferiores a aproximadamente tres veces d_c , se obtienen pistas conductoras cuya resistencia cambia considerablemente como resultado del alargamiento de dichas pistas, que se definen a continuación como "conductores estirables piezorresistivos". Por ejemplo, en el caso de pistas de PDMS, se obtienen conductores estirables piezorresistivos para densidades superiores a aproximadamente 1×10^{-3} agregados/nm³ pero inferiores a aproximadamente 5×10^{-3} agregados/nm³, y preferiblemente entre aproximadamente $1,5 \times 10^{-3}$ agregados/nm³ y 4×10^{-3} agregados/nm³ (obteniendo, por ejemplo, cambios en el valor de la resistencia de la pista superior al 500% para extensiones del artículo manufacturado igual al 40%). Por el contrario, trabajando con densidades de nanoagregados superiores a aproximadamente tres veces d_c , se obtienen pistas, definidas a continuación como "conductores estirables elásticos", cuya conductividad varía poco después del alargamiento. Por ejemplo, en el caso de pistas de PDMS, para densidades superiores a aproximadamente 5×10^{-3} agregados/nm³ se observaron cambios en el valor de resistencia de la pista de menos del 250% para extensiones del artículo manufacturado igual al 40%. Las pistas elásticas pueden producirse cuando es deseable que la propia pista tenga características eléctricas constantes, incluso después de alargamientos del artículo o dispositivo manufacturado en el que está presente; por el contrario, las pistas piezorresistivas se pueden explotar beneficiosamente en la producción de sensores de deformación.

[0058] Los inventores han observado que, al usar películas de elastómero transparente y para valores de densidad de nanoagregados de menos de aproximadamente diez veces d_c , el material nanocompuesto obtenido es semitransparente, es decir, permite la transmisión de luz visible.

[0059] Como se ha indicado anteriormente, la profundidad de penetración representa la profundidad máxima debajo de la superficie del polímero que alcanzan los nanoagregados; con el aumento de la densidad del nanoagregado en la matriz polimérica del nanocompuesto a medida que se prolonga el proceso de implantación, los nanoagregados encuentran cada vez más dificultades para penetrar en el polímero y, en consecuencia, se detienen a distancias cada vez menores desde dicha superficie. El crecimiento de la capa de nanocompuestos se produce cada vez más hacia la superficie del propio polímero, hasta que, si se continúa con la implantación durante un tiempo suficiente, los nanoagregados comienzan a emerger sobre la superficie del nanocompuesto. Esta situación está representada en la Figura 5, que muestra el desarrollo del depósito de nanopartículas a medida que aumenta el tiempo de implantación. En esta figura, las líneas verticales y la línea ondulada superior representan los contornos de la película de elastómero vista en sección; la coordenada horizontal representa el tiempo de deposición. Al comienzo del proceso (tiempos cortos, parte izquierda de la figura) los nanoagregados son pequeños y están aislados dentro de la matriz del polímero; en un tiempo intermedio (parte central de la figura), los nanoagregados han comenzado a crecer en tamaño por agregación entre sí, y comienzan a estar en contacto mutuo, creando, en el caso de partículas conductoras, una trayectoria de conducción percolativa a través del material nanocompuesto; a tiempos de implantación largos (parte derecha de la figura) la capa de nanoagregado crece hacia la parte superior de la capa de nanocompuesto, hasta que emerge sobre la superficie de esta última. El estado de los nanoagregados emergentes así obtenidos presenta una adhesión intrínsecamente alta al elastómero, y puede pasar la prueba convencional de adhesión conocida como "prueba de adhesión de cinta Scotch" o puede soportar el tratamiento con ultrasonidos en disolventes acuosos u orgánicos (por ejemplo, etanol) durante al menos 60 minutos sin desprenderse del polímero. Esta capa emergente también puede constituir un excelente sustrato para el crecimiento de una capa metálica más compacta (del mismo metal de los nanoagregados o diferentes), por ejemplo, por electrodeposición. El método de la invención, por lo tanto, proporciona un método alternativo a los métodos conocidos para fabricar depósitos metálicos compatibles con una superficie de elastómero, haciendo innecesario el uso de metales que no son biocompatibles (como Cr) o técnicas como los tratamientos con plasma, al mismo tiempo que proporcionan una mejor adhesión de la pista metálica. De acuerdo con esta realización, la capa de nanocompuestos también puede funcionar como "capa conductora de emergencia" para el conductor principal constituido por la pista metálica continua que la recubre, en la cual el nanocompuesto asegura la continuidad eléctrica de la pista en caso de rotura en el conductor principal.

[0060] Las capas de nanocompuestos obtenidas de acuerdo con la invención, opcionalmente cubiertas con capas metálicas continuas, pueden dejarse expuestas en el dispositivo final, pero en la mayoría de las aplicaciones, por ejemplo en dispositivos para implantar en el cuerpo humano, se pueden cubrir partes de éstas con capas adicionales de elastómero para que estén encapsuladas y, por lo tanto, aisladas del contacto con el exterior; el aislamiento desde el exterior tiene el propósito, por un lado, de prevenir, por ejemplo, el contacto con soluciones salinas (normalmente presentes en el cuerpo humano) que podrían alterar el funcionamiento del dispositivo, ya sea por cortocircuito o por modificación de la naturaleza química de los nanoagregados a lo largo del tiempo y, por otro lado, de evitar fugas eléctricas en el cuerpo. Sin embargo, se pueden mantener porciones de las capas de nanocompuestos, opcionalmente cubiertas con capas metálicas continuas, a medida que emergen, por medio de vías en las capas de polímero de encapsulación, con el fin de utilizar estas porciones como electrodos (o

microelectrodos, si son de dimensiones micrométricas) y/o contactos. En el caso de los electrodos, estos pueden utilizarse para suministrar señales eléctricas al entorno en el que se inserta el dispositivo final (por ejemplo, un tejido de un organismo o de células individuales), o para detectar señales eléctricas en un entorno similar. En el caso de los contactos, estos se pueden utilizar para interconectar el dispositivo final con otros dispositivos, por ejemplo, unidades para la alimentación eléctrica o para la adquisición y procesamiento de señales. Dentro de dicho dispositivo, puede haber electrodos utilizados tanto para suministrar como para detectar estímulos eléctricos y contactos. Se debe enfatizar que, especialmente en el caso de que el dispositivo se vaya a implantar en un organismo vivo o se use para investigar sistemas biológicos in vitro, la biocompatibilidad de estos electrodos y/o contactos es una condición esencial. Las porciones emergentes de capas de nanocompuestos (opcionalmente cubiertas con capas metálicas continuas) también se pueden usar, en algunas configuraciones, como sitios de crecimiento celular.

[0061] Las capas de elastómero de encapsulación se pueden producir de la misma manera que las películas de elastómero en las que se obtiene el nanocompuesto, es decir, por ejemplo, por deposición de una solución de precursores sobre la superficie a cubrir y a continuación polimerización y/o reticulación in situ, durante la eliminación del disolvente.

[0062] El método de la invención hace posible producir, además, tanto dispositivos que son implantables en organismos vivos como dispositivos para su uso fuera de organismos, por ejemplo para análisis in vitro. En este último caso, el método propuesto puede usarse, por ejemplo, para fabricar series de microelectrodos (usados, por ejemplo, para electroforesis o estimulación de células), elementos de circuito (por ejemplo, resistencias, sensores de temperatura, sensores químicos, sensores de pH o sensores capacitivos) y/o para funcionalizar bases poliméricas con el fin de aumentar su biocompatibilidad o suministrar estímulos al sistema biológico (por ejemplo, promoviendo el crecimiento celular o la diferenciación celular).

[0063] La invención se ilustrará adicionalmente con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

[0064] Este ejemplo se refiere a la producción de un artículo manufacturado constituido por una capa de nanocompuesto en la parte superficial de una película de elastómero.

[0065] Una película de PDMS elastomérica se produce por separado para ser utilizada como sustrato para la deposición. Se prepara una dosis de aproximadamente 5 gramos de PDMS mezclando una base polimérica de Sylgard 184 (Dow Corning) con el agente de curado apropiado en una proporción de 10:1. La mezcla, contenida en un vaso de precipitados, se pone en una cámara evacuada por medio de una bomba de vacío de membrana y se mantiene a una presión de aproximadamente 13 Pa durante 30 minutos, para expulsar las burbujas de aire de la mezcla. El producto así obtenido se deposita entonces sobre un sustrato de silicio comercial de dimensiones 2 cm × 6 cm (obtenido por escisión de una oblea de silicio cristalino, con un diámetro de 10,2 cm (= 4 pulgadas) de un espesor de aproximadamente 300 μm, pulido sobre la superficie donde se realiza la deposición del polímero) por "recubrimiento por rotación", una técnica convencional conocida por un experto en la materia. Los parámetros del recubridor por rotación utilizados en este ejemplo son una velocidad igual a 1000 rpm y un tiempo de giro igual a aproximadamente un minuto. A continuación, la película se calienta a una temperatura de 100°C durante aproximadamente 45 minutos (proceso de curado). La película obtenida tiene un espesor de aproximadamente 100 μm y las mismas dimensiones del sustrato.

[0066] A continuación se configura un sistema para la producción y deposición de los nanoagregados que comprenden una fuente con un haz de gas insemidado de los nanoagregados, del tipo descrito anteriormente con referencia a la Figura 1. En este sistema, la cavidad de la fuente tiene un volumen de aproximadamente 2,5 cm³; dentro de la cavidad, y ortogonalmente a ella, hay una varilla de oro del 99,99% de pureza con un diámetro de 2 mm, que se hace girar a 4 rpm; la válvula solenoide inyecta Ar del 99,9999% de pureza en la cavidad, a una presión de entrada igual a 40 bar (4 MPa). El ánodo de la fuente está constituido por un disco de cobre perforado con un diámetro de 2 cm con un orificio de 1 mm en el centro. La boquilla utilizada tiene un orificio de 2 mm y aguas abajo hay un colimador con lentes aerodinámicas, compuesto de cuatro etapas en secuencia, cada una de las cuales está compuesta a su vez por un cilindro de metal hueco con un diámetro interior de 10 mm y una altura de 28 mm; las etapas están interconectadas entre sí por lentes aerodinámicas constituidas por discos de acero con un diámetro igual al de los cilindros huecos y con un orificio central de 2 mm de diámetro. La última etapa a su vez está conectada a la cámara de expansión a través de otra lente aerodinámica con un orificio con un diámetro de 1 mm.

[0067] Se establece una presión de $9,3 \times 10^{-5}$ Pa en la cámara de expansión mediante un sistema de bombeo que comprende una bomba "Roots" y una bomba turbomolecular.

[0068] El procedimiento para la producción y deposición de los nanoagregados se inicia, operando en régimen pulsado con una frecuencia de 5 Hz. En cada ciclo, la válvula solenoide se abre durante 300 μs y, después de un tiempo de retraso de 0,43 ms desde la apertura de la válvula, se aplica una tensión de 850 V entre el ánodo y el cátodo de la fuente durante un tiempo de 80 μs. Se genera una mezcla de nanoagregados de argón y oro, que tiene

una presión de aproximadamente 0,27 bar (2,7 kPa). Debido a la diferencia de presión entre la cavidad de la fuente y la cámara de expansión, la mezcla se acelera hacia esta última y a continuación hacia la película de PDMS, produciendo así un haz de nanoagregados de oro con una velocidad promedio de aproximadamente 1000 m/s.

[0069] La cámara de expansión se comunica con la cámara de deposición a través de una espumadera con un orificio de 3 mm en el vértice. La cámara de deposición está conectada a un segundo sistema de bombeo, similar al anterior, que mantiene una presión promedio de aproximadamente $6,7 \times 10^{-3}$ Pa dentro de la cámara durante el funcionamiento de la fuente.

[0070] En la cámara de deposición, ortogonalmente al eje del haz y girado hacia el haz del nanoagregado, hay un portamuestras de aproximadamente 10 cm × 10 cm sobre el cual, antes de evacuar la cámara de deposición, se pone la película de polímero (soportada por el sustrato de silicio) producida anteriormente. Además, se interpone una máscara de plantilla entre la superficie del polímero y el haz del nanoagregado. Esta máscara está compuesta por una lámina de acero (con un espesor de aproximadamente 300 μm) en la que se han realizado ranuras mediante corte con láser. Estas ranuras están formadas por un canal central, con una longitud de 10 mm y una anchura de 500 μm, con dos zonas cuadradas de 1 mm × 1 mm en sus extremos. La máscara, producida por un experto en la materia, se pone a una distancia de aproximadamente 300 μm de la superficie del polímero, y es integral con dicho polímero y con el portamuestras. Al interponer la máscara de la plantilla sobre la película de polímero, solo las áreas de la película de polímero correspondientes a las ranuras de la máscara se expondrán al haz del nanoagregado. El portamuestras además está conectado a un sistema motorizado a control remoto, que puede mover dicho portamuestras (y, en consecuencia, la película de polímero y la máscara de la plantilla) en las dos direcciones ortogonales al eje del haz del agregado y permitir realizar el "rasterizado" sobre un área de 3 × 8 cm², para exponer al haz del nanoagregado la región completa del portamuestras donde se colocan la película polimérica y la máscara de plantilla.

[0071] Antes y durante la exposición, la película de polímero se mantiene a temperatura ambiente (igual a aproximadamente 20 °C). El tiempo de exposición es de 90 minutos. Se obtiene un depósito con espesor equivalente, medido por medio de un perfilómetro (como es conocido por los expertos en la materia) en una muestra de silicio (el "blanco") colocada en el portamuestras y expuesta a "rasterizado", de 50 nm.

[0072] Al final de la implantación del nanoagregado, la muestra se saca de la cámara de deposición y se pone en un evaporador (cuyo funcionamiento es conocido por el experto en la materia), después de colocar una segunda máscara de plantilla que puede enmascarar los canales centrales, con una longitud de 10 mm y una anchura de 500 μm, de la máscara de plantilla anterior. La combinación de las dos máscaras mantiene expuestas únicamente las porciones cuadradas de las ranuras (de 1 mm × 1 mm) en los extremos del canal central. Por lo tanto, se deposita una película superficial de oro, de 50 nm de espesor, en las porciones cuadradas anteriormente mencionadas.

[0073] El artículo manufacturado (es decir, la película de polímero PDMS con las pistas metalizadas que lo recubren) se separa entonces del sustrato de silicio mediante "desprendimiento" (un proceso conocido por un experto en la materia), utilizando etanol para facilitar la operación.

[0074] El artículo manufacturado así obtenido se representa en una vista superior esquemática en la Figura 6; el artículo manufacturado 60 tiene, en su superficie superior, un canal de nanocompuestos 61 (compuesto de nanopartículas de oro implantadas en la matriz de polímero PDMS) de dimensiones 10 mm (longitud) × 500 μm (anchura) × un espesor efectivo correspondiente a 50 nm de espesor equivalente, y en los extremos de este canal, dos zonas metalizadas cuadradas ("almohadillas" 62 y 62') con un área de 1 mm², compuestas de una capa de nanocompuestos (también de nanopartículas de oro implantadas en la matriz de polímero PDMS y con el mismo espesor efectivo) cubierta por una película superficial de oro con un espesor de 50 nm. Estas almohadillas están destinadas para el contacto eléctrico con el exterior.

Ejemplo 2

[0075] Este ejemplo se refiere a la producción de dos artículos manufacturados, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero con diferentes metales.

[0076] El primer artículo manufacturado se produce repitiendo el procedimiento del ejemplo 1, utilizando plata (Ag) en lugar de oro como material metálico de partida para el proceso de implantación. En este caso, la película se expone al haz del nanoagregado de plata mediante rasterización (como se describe en el ejemplo 1) durante un tiempo suficiente (180 minutos) para obtener un espesor equivalente depositado de aproximadamente 150 nm (medido, como se hizo anteriormente, con un perfilómetro en una muestra de silicio "en blanco").

[0077] El segundo artículo manufacturado se produce repitiendo el procedimiento del ejemplo 1, utilizando titanio (Ti) en lugar de oro como material metálico de partida para el proceso de implantación. En este caso, se establece un tiempo de retardo de 0,68 ms y la válvula solenoide se abre durante 200 μs en cada ciclo. La película se expone al haz de nanoagregado de titanio mediante rasterización (como se describe en el ejemplo 1) durante un tiempo suficiente (180 minutos) para obtener un espesor equivalente depositado de aproximadamente 200 nm (medido,

como se hizo anteriormente, con un perfilómetro en una muestra de silicio "en blanco").

[0078] Los resultados obtenidos con estos dos artículos manufacturados son similares a los obtenidos con el artículo manufacturado en el ejemplo 1 y confirman, en general, que es posible utilizar el método descrito en la presente invención también con otros materiales como material metálico de partida para el proceso de implantación.

Ejemplo 3

[0079] Este ejemplo demuestra la posibilidad de producir, con el método de la invención, artículos manufacturados constituidos por pistas de dimensiones micrométricas compuestas por una capa de nanocompuesto en la parte superficial de una película de elastómero.

[0080] Un primer artículo manufacturado se produce repitiendo el procedimiento del ejemplo 1, utilizando, como máscara de plantilla, una rejilla G2760N de Agar Scientific Ltd. (Essex, GB) con una rejilla de aberturas hexagonales; las condiciones de deposición son tales que los depósitos de nanocompuestos producidos tienen un espesor efectivo correspondiente a 50 nm de espesor equivalente depositado (medido como en el ejemplo 1, con un perfilómetro en una muestra de silicio "en blanco"). La Figura 7 (A) es la fotografía obtenida por microscopía óptica de parte del artículo manufacturado (a 50 aumentos): las partes brillantes son aquellas en las que se formó el nanocompuesto de oro, mientras que las partes más oscuras alrededor de los depósitos de nanocompuesto representan las partes de PDMS en las que no tuvo lugar la implantación del nanoagregado.

[0081] Un segundo artículo manufacturado se produce utilizando una rejilla G2786N de Agar Scientific Ltd. (Essex, GB) con una red de aberturas cuadradas como máscara de plantilla, con el mismo procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Figura 7 (B), que es la fotografía obtenida por la misma microscopía óptica de parte del artículo manufacturado (a 50 aumentos). También en este caso, las partes brillantes son aquellas en las que se formó el nanocompuesto de oro, mientras que las partes más oscuras alrededor de los depósitos de nanocompuestos representan las partes de PDMS en las que no tuvo lugar la implantación del nanoagregado.

[0082] Como se muestra claramente en las imágenes de esta figura, con el método de la invención es posible producir depósitos de nanocompuestos de dimensiones micrométricas con alta precisión.

Ejemplo 4

[0083] Este ejemplo se refiere a la técnica de análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la estructura interna y las características morfológicas de un artículo manufacturado de la invención.

[0084] Una película elastomérica gruesa de PDMS se produce por separado para ser utilizada como sustrato para la deposición. Se prepara una dosis de aproximadamente 1 gramo de PDMS mezclando una base polimérica de Sylgard 184 (Dow Corning) con el agente de curado apropiado en una proporción de 10:1. La mezcla, contenida en un vaso cilíndrico con un radio de base de aproximadamente 18 mm, se pone en una cámara evacuada por medio de una bomba de vacío de membrana y se mantiene a una presión de aproximadamente 13 Pa durante 30 minutos, para expulsar las burbujas de aire de la mezcla.

[0085] El vaso cilíndrico, que contiene la mezcla liberada por burbujas de aire, se calienta a una temperatura de 100°C durante aproximadamente 45 minutos (proceso de curado). La película gruesa de polímero PDMS se separa del vaso por "desprendimiento", utilizando etanol para facilitar la operación. La película obtenida tiene un espesor de aproximadamente 1 mm. Una porción con dimensiones de 5 mm (longitud) × 1 mm (anchura) se recorta de la película así obtenida, y se pone en un sustrato de silicio comercial de dimensiones 1 cm × 1 cm × 300 µm aproximadamente.

[0086] A continuación se produce un artículo manufacturado repitiendo el procedimiento de implantación del ejemplo 1, realizando la "rasterización" en un área de 2 × 2 cm², sin usar una máscara de plantilla y colocando la parte de PDMS soportada por el sustrato de silicio en el portamuestras 123 de la Figura 1, de manera que el haz del nanoagregado incide sobre la superficie superior de la película gruesa de PDMS. El tiempo de exposición (10 minutos) es suficiente para obtener un depósito de nanopartículas de oro en la parte superior de la película de PDMS, formando una capa de nanocompuesto, con un espesor equivalente de 35 nm. El espesor equivalente se mide con un perfilómetro en una muestra de silicio desnuda "en blanco" colocada en el portamuestras junto a la película de PDMS y expuesta a "rasterizado". El artículo manufacturado se separa entonces del sustrato de silicio mediante "desprendimiento", utilizando etanol para facilitar la operación.

[0087] La muestra así obtenida se prepara entonces para el análisis de TEM. Las láminas de TEM se preparan utilizando un crioultramicrotomo a -120 ± 5°C, siguiendo los procedimientos operativos convencionales. Después de que la muestra se haya fijado al portador de crioultramicrotomo y alcance el equilibrio térmico con la cuchilla y la cámara, las láminas se cortan con una cuchilla de vidrio a una velocidad de corte de 1,0 mm/s. Se utiliza un bucle perfecto (como es conocido por los expertos en la materia) para transferir las rebanadas de la cuchilla a una rejilla de TEM recubierta de formvar (malla 300). El espesor de la sección de las rebanadas es de aproximadamente 300

nm.

[0088] La rejilla con los cortes se analiza con un microscopio TEM. Una micrografía de TEM de la capa de nanocompuestos se muestra en la Figura 8 (A). La micrografía en la Figura 8 (A) muestra claramente que el procedimiento de implantación del nanoagregado descrito anteriormente ha producido una capa de nanocompuesto con un espesor de aproximadamente 90 nm.

[0089] A continuación se produce un segundo artículo manufacturado siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero adoptando un tiempo de exposición (35 minutos) suficiente para obtener un espesor equivalente de 120 nm (medido por medio de un perfilómetro). Posteriormente, se prepara una rejilla de TEM con cortes de esta muestra siguiendo el mismo método anterior y a continuación se analiza con un TEM. La micrografía de TEM de esta segunda capa de nanocompuestos se muestra en la Figura 8 (B). La micrografía en la Figura 8 (B) muestra claramente que el procedimiento de implantación del nanoagregado descrito anteriormente ha producido una capa de nanocompuesto con un espesor de aproximadamente 136 nm.

Ejemplo 5

[0090] Este ejemplo se refiere a la evaluación de las características eléctricas de un artículo manufacturado de la invención después de los ciclos de alargamiento y relajación.

[0091] Un artículo manufacturado (mostrado en una vista superior esquemática en la Figura 9) se produce repitiendo el procedimiento del ejemplo 1, usando una máscara de plantilla tal que el canal de nanocompuestos producido (91, 91', 91'') tenga unas dimensiones de 10 mm (longitud) × 5 mm (anchura), realizando el "rasterizado" sobre un área de 2 × 2 cm² centrada en la región de interés y un espesor efectivo correspondiente a 400 nm de espesor equivalente (como se explica en el ejemplo 1), y las dos almohadillas metalizadas (92 y 92'), que se superponen a los extremos 91 y 91" del canal de nanocompuestos, tienen dimensiones de 5 mm × 5 mm (el espesor efectivo del nanocompuesto en estos corresponde a un espesor equivalente de 400 nm, mientras que el de la película de oro depositada con vapor suprayacente es de 50 nm). En este caso, el tiempo de exposición a los nanoagregados (2 horas) es tal que permite la exposición del área cubierta mediante rasterización a un espesor equivalente de aproximadamente 400 nm (medido, como se hizo anteriormente, con un perfilómetro en una muestra de silicio "en blanco"). La película de polímero 90 tiene unas dimensiones de 2 cm (anchura) × 4 cm (largo) × 100 μm (espesor), y la pista metalizada (es decir, el canal y las dos almohadillas) se produce de tal manera que el centro de simetría de la pista corresponde al centro de simetría de la película de polímero, y de modo que el eje de simetría de la pista es paralelo al borde más largo de la película (es decir, de longitud igual a 4 cm).

[0092] Para evaluar las características eléctricas del artículo manufacturado de la invención en ciclos de alargamiento y relajación, el artículo manufacturado se fija en un bastidor. Este bastidor está provisto de abrazaderas aisladas eléctricamente (93 y 93') que permiten anclar la película de polímero en dos regiones como se muestra en la Figura 9. Las dos abrazaderas se ajustan para garantizar una fijación segura (que evita el deslizamiento de la película durante la extensión) y para que la zona 91 de la película no quede retenida por las abrazaderas. En este ejemplo, el área de la zona 91 que puede extenderse y no está limitada por las abrazaderas tiene dimensiones de 8 mm (longitud) × 5 mm (anchura). Una de las dos abrazaderas es integral con un deslizamiento micrométrico, controlado por un motor gradual, que causa un movimiento alterno en la dirección paralela al eje de simetría de la pista; este movimiento consiste en ciclos de alargamiento de la pista en un 40% con respecto a su valor inicial, y volver a las dimensiones iniciales (contracción); cada ciclo de extensión/contracción dura aproximadamente 30 segundos. Las dos almohadillas (92 y 92') están conectadas a los electrodos de un multímetro que registra la resistencia de la pista del nanocompuesto durante la prueba, que se realiza de forma continua durante 50.000 ciclos. En particular, a intervalos regulares (inicialmente aproximadamente una vez cada 10 ciclos, luego comenzando desde el ciclo número 500 una vez cada 100 ciclos), se llevan a cabo ciclos de extensión/contracción que duran aproximadamente 1200 segundos; durante estos ciclos más lentos, es posible tomar mediciones más precisas del valor de la resistencia del artículo manufacturado en función del porcentaje de alargamiento. Los resultados de la prueba se presentan en la Figura 10. La Figura 10 (A) muestra curvas de la variación de la resistencia eléctrica de la pista del nanocompuesto (91 en la Figura 9) en función del alargamiento del espécimen; la resistencia (R, medida en Ω) durante la prueba se muestra en la ordenada, y el porcentaje de alargamiento (% de ε) se muestra en la abscisa; la abscisa tiene una parte izquierda que muestra un alargamiento que aumenta del 0 al 40%, mientras que la parte derecha muestra la relajación de la película, es decir, su retorno desde el alargamiento máximo (40%) a la dimensión en reposo (0%). Se muestran tres curvas (obtenidas durante tres de los ciclos con una duración de 1200 segundos): la curva sólida corresponde a la medición de la resistencia eléctrica durante el décimo ciclo de alargamiento/relajación, la curva discontinua corresponde a la misma medición en el ciclo número 1000 y la curva de puntos corresponde a la misma medida en el ciclo número 50.000. La Figura 10 (B), en cambio, muestra los valores de resistencia máxima (curva superior) y resistencia mínima (curva inferior) en cada ciclo en función del número de ciclos (N).

[0093] Los resultados de este ensayo muestran que la pista de nanocompuesto conductor obtenida según el método de la presente invención permanece conductora incluso después de un alargamiento del 40%, aunque con un aumento de la resistencia en el momento del alargamiento máximo de la muestra (curvas en la Figura 10 (A)).

Esta característica ya es en sí misma una mejora notable con respecto a las posibilidades ofrecidas por los sistemas de la técnica anterior, en particular en el caso de pistas rectilíneas (no onduladas o en zigzag). Además de esta primera ventaja, se debe tener en cuenta que la muestra presenta una resistencia notable a las tensiones y deformaciones, manteniendo sus características durante 50.000 ciclos. Lo que es aún más sorprendente, sin embargo, es la variación de la resistencia eléctrica de la muestra en ciclos sucesivos; en lugar de aumentar como resultado del deterioro gradual del dispositivo, como ocurre con los dispositivos de la técnica anterior, la resistencia eléctrica muestra una tendencia a mejorar con el aumento de dichos ciclos, con curvas de resistencia eléctrica en los ciclos individuales que tienden a volverse más planas (Figura 10 (A)); esta variación se ve claramente en el gráfico de la Figura 10 (B), lo que demuestra que, con el aumento en el número de ciclos de alargamiento/relajación, hay un ligero aumento en la resistencia en reposo y una reducción considerable en el valor de la resistencia en el alargamiento máximo. Un dispositivo que comprende una pista conductora realizada según la invención tiene, por lo tanto, una fiabilidad que aumenta con el tiempo, en lugar de sufrir el "envejecimiento" que es típico de los dispositivos de la técnica anterior.

Ejemplo 6

[0094] Este ejemplo se refiere a la evaluación de los rendimientos mecánicos y eléctricos de un artículo manufacturado de la invención durante una prueba de alargamiento máximo.

[0095] Un artículo manufacturado se produce repitiendo exactamente el procedimiento del ejemplo 5; se obtiene un artículo que tiene una geometría de depósitos de nanoagregados que se muestra en una vista superior esquemática en la Figura 9, con una pista de nanocompuesto 91 adecuadamente conformada para mediciones de resistencia.

[0096] El artículo manufacturado se fija entonces en un bastidor como se describe en el ejemplo 5, para evaluar sus rendimientos eléctricos al alargarse. En este caso, el artículo manufacturado se alarga hasta que se produce una falla eléctrica o una ruptura de la película de polímero; cualquiera de estos eventos determina la "deformación máxima" que puede soportar el artículo manufacturado. Durante el ciclo de alargamiento, que termina una vez que se alcanza la deformación máxima, se registra la resistencia eléctrica del artículo manufacturado en función del alargamiento de la muestra.

[0097] Los resultados de la prueba se presentan en la Figura 11: la curva en el gráfico representa la variación de la resistencia eléctrica de la pista 91 (R , medida en Ω), en la ordenada, y el porcentaje de alargamiento (% de ϵ), en la abscisa. La muestra tiene una resistencia inicial, R_0 (a tensión cero), igual a 29 Ω ; la resistencia aumenta progresivamente con la deformación, alcanzando un valor máximo de 1057 Ω a un alargamiento del 97%.

[0098] El mantenimiento de la conductividad hasta un alargamiento del 97% ya es en sí mismo un logro notable en comparación con las posibilidades que ofrecen la mayoría de los sistemas de la técnica anterior. Además, debe señalarse que, a este valor de alargamiento, el artículo manufacturado de este ejemplo pierde su conductividad debido a una ruptura de la película de polímero y no a una falla eléctrica intrínseca (debido a una ruptura de la pista del nanocompuesto).

[0099] Para fines de comparación, el resultado obtenido con la muestra de la invención se informa en el gráfico en la Figura 12, junto con los resultados obtenidos para especímenes similares producidos de acuerdo con técnicas de la técnica anterior. En la figura, se informa del valor de la deformación máxima antes de la ruptura eléctrica de una muestra determinada (eje de ordenadas) en función de la resistencia a deformación cero, R_0 , de la misma muestra. En este gráfico, los valores encontrados para la muestra de la invención están representados por el punto 1 (círculo completo). Los datos de la técnica anterior son los presentados en la Figura 6 del artículo "Metal Ion Implantation for the fabrication of stretchable electrodes on elastomers" por S. Rosset et al., citado anteriormente; estos datos representan los valores para una muestra preparada mediante pulverización catódica (punto 2) y para cinco muestras preparadas según la técnica de dicho artículo (puntos 3 a 7). Como será evidente para los expertos en la materia, es importante comparar especímenes con valores de R_0 similares, ya que, en primer lugar, R_0 está directamente relacionado con la cantidad de depósito del material metálico en un espécimen dado (valores más altos de R_0 son indicativos de pistas conductoras de sección transversal inferior y, en particular, de espesor inferior); y, debido a que la cantidad del depósito metálico influye en la formación de grietas en las capas conductoras.

[0100] Como se puede ver en el gráfico de la Figura 12, el artículo manufacturado producido de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la deformación mucho mayor en comparación con muestras de resistencia inicial similar (muestras representadas por el punto 2, producidas por pulverización catódica y puntos 3 y 4, producidas por implantación de iones); una resistencia a la deformación comparable a la de la muestra de la invención solo se obtiene mediante una muestra de la técnica anterior (producida por implantación de iones) que tiene $R_0 = 237 \Omega$, es decir, una muestra que tiene una resistencia inicial mucho mayor (casi un orden de magnitud) que la resistencia inicial del artículo manufacturado de la presente invención, y que por lo tanto tiene un espesor mucho menor de la capa conductora en comparación con el artículo de la presente invención. La línea de tendencia reportada en la Figura 12 se ha obtenido con las cinco muestras obtenidas mediante la implantación de iones, y esto también deja claro que la muestra de la invención tiene un valor de deformación máxima mucho mejor a la misma R_0 . De esta

comparación se puede concluir que el método de la invención hace posible producir dispositivos con una mejor combinación de propiedades.

Ejemplo 7

[0101] Este ejemplo se refiere a la evaluación de las características de biocompatibilidad de un artículo manufacturado de la invención.

[0102] El procedimiento del ejemplo 1 se repite, con la única diferencia de que la película de polímero PDMS se deposita en un cubreobjetos de microscopio con un diámetro de 13 mm, en lugar de sobre un sustrato de silicio. Se usa una máscara de plantilla para enmascarar la mitad de la superficie de la película de polímero, y la película se expone al haz del nanoagregado de oro mediante rasterización (como se describe en el ejemplo 1) durante un tiempo suficiente (60 minutos) para obtener un espesor equivalente depositado de aproximadamente 35 nm (medido, como se ha descrito anteriormente, con un perfilómetro en una muestra de silicona "en blanco"). Esta dosis de nanoagregados implantados en la película de polímero PDMS es suficiente para permitir el surgimiento de una proporción de dichos nanoagregados de oro sobre la superficie del polímero. En contraste con el ejemplo 1, al final del proceso de implantación, no se realiza el desprendimiento de la película. La película funcionalizada de este modo, junto con el cubreobjetos, primero se esteriliza por inmersión en una solución de etanol al 70% y a continuación se sumerge en una solución que contiene células del tipo neuronal de la línea PC12 desarrolladas por los procedimientos convencionales utilizados por una persona experta en la materia. Las células en la solución se suspenden en solución tampón RPMI 1640 (Sigma-Aldrich), a la que se han añadido el 10% de suero de caballo inactivado térmicamente (HS) y el 5% de suero fetal bovino (FBS). La concentración de células en la solución es tal que hay una concentración de 2000 células por centímetro cuadrado en la película. El cultivo se incuba durante 24 horas a 37 °C en una atmósfera controlada, compuesta del 95% de aire y el 5% de dióxido de carbono (CO₂). Al final del procedimiento, la película se retira de la solución, se lava con PBS para eliminar las células no adherentes, se trata con calceína AM a una concentración de 2,5 µmol/l durante una hora para identificar las células neuronales que aún están vivas, y se pone en el portamuestras de un microscopio de fluorescencia. Como saben los expertos en la materia, las moléculas de calceína AM penetran en la membrana celular por difusión y en el presente documento, si la célula está viva, se degradan por las enzimas esterases producidas por dicha célula.

[0103] La consecuencia de esta degradación es que las moléculas modificadas de calceína AM permanecen atrapadas dentro de la membrana celular y se vuelven altamente fluorescentes (emitiendo luz verde, a aproximadamente 520 nm, si se exponen a la luz con una longitud de onda de aproximadamente 490 nm). Por lo tanto, este método permite distinguir las células vivas de las células muertas en un cultivo celular, ya que después de la exposición a calceína AM, las células vivas emiten una fluorescencia verde, en contraste con las células muertas.

[0104] Para fines de comparación, un cultivo de células PC12 se cultiva en una placa de cultivo de múltiples pocillos TCPS convencional (es decir, poliestireno de cultivo tisular), siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

[0105] La muestra de la invención y la muestra basada en TCPS se observan luego mediante microscopía óptica (a 10 aumentos), tomando fotografías que se reproducen en la Figura 13; en particular, la Figura 13 (A) muestra la parte de la película de PDMS en la que no se realizó la implantación de nanoagregados, la Figura 13 (B) muestra la parte de la película de PDMS en la que se formó el nanocompuesto de oro, y la Figura 13 (C) muestra la fotografía del cultivo celular obtenido con TCPS.

[0106] La fotografía muestra claramente que en la parte de la película de elastómero en la que está presente el nanocompuesto, hay presencia de células neuronales fluorescentes (y, por lo tanto, vivas), mucho mayores que en el elastómero no funcionalizado. Además, la forma alargada de las células neuronales fluorescentes presentes en la película de PDMS funcionalizada también demuestra, además de la vitalidad de dichas células, su excelente adherencia al nanocompuesto. Además, los resultados obtenidos en la parte de la película de elastómero en la que está presente el nanocompuesto son comparables con los obtenidos con una placa de cultivo de TCPS convencional.

[0107] Sobre la base de estas dos observaciones (mayor presencia de células vivas y alto nivel de adherencia al nanocompuesto), se demuestra que los nanocompuestos de acuerdo con la invención tienen mejor bioactividad en comparación con un elastómero, PDMS, que ya es altamente biocompatible y se utiliza para dispositivos que son implantables en el cuerpo humano.

Ejemplo 8

[0108] El procedimiento del Ejemplo 7 se repite, utilizando en este caso la línea celular epitelial de riñón canino Madin-Darby (MDCK) en lugar de la línea celular PC12. Los resultados de la microscopía óptica (a 10 aumentos) se reproducen en la Figura 14; la Figura 14 (A) muestra la parte de la película de PDMS en la que no se realizó la implantación de nanoagregados, la Figura 14 (B) muestra la parte de la película de PDMS en la que se formó el

nanocompuesto de oro, y la Figura 14 (C) muestra la fotografía de los resultados obtenidos con TCPS.

[0109] Estas fotografías muestran claramente que en la parte de la película de elastómero en la que está presente el nanocompuesto, hay presencia de células epiteliales fluorescentes (y, por lo tanto, vivas), mucho mayores que en el elastómero no funcionalizado. En este caso, la adhesión celular en la parte del elastómero funcionalizado de acuerdo con la invención parece bastante mejor que la observada en TCPS.

[0110] Sobre la base de estas observaciones (mayor presencia de células vivas y alto nivel de adherencia al nanocompuesto), se demuestra que los nanocompuestos de acuerdo con la invención tienen mejor bioactividad en comparación con un elastómero, PDMS, que ya es altamente biocompatible y se utiliza para dispositivos que son implantables en el cuerpo humano.

Ejemplo 9

[0111] Este ejemplo se refiere al análisis mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica de las características morfológicas de la superficie de un artículo manufacturado de la invención.

[0112] Un artículo manufacturado se produce repitiendo exactamente el procedimiento del ejemplo 7, con la única diferencia de que la película está expuesta al haz del nanoagregado de oro mediante rasterización (como se describe en el ejemplo 1) durante un tiempo suficiente (40 minutos) para obtener un espesor equivalente depositado de aproximadamente 20 nm. Al final del proceso de implantación, la película funcionalizada de este modo se analiza (en las zonas seleccionadas, donde está presente la pista del nanocompuesto) con un microscopio de fuerza atómica (AFM), siguiendo procedimientos y protocolos convencionales para el análisis de la morfología de la superficie con la técnica de AFM. La Figura 15 (A) muestra la imagen de AFM resultante (tamaño de imagen: 1 μm $\times$ 2 μm). Como puede verse por la imagen en la Figura 15 (A), la pista de nanocompuesto del artículo manufacturado de la presente invención tiene una morfología superficial característica. En particular, la rugosidad superficial de la pista de nanocompuesto de la película obtenida en este ejemplo tiene un valor de aproximadamente 3,7 nm.

[0113] A continuación se produce un segundo artículo manufacturado siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero adoptando un tiempo de exposición de 10 minutos, lo que lleva a un espesor equivalente de aproximadamente 5 nm. Posteriormente, la película funcionalizada se analiza con AFM como en el caso anterior. La imagen de AFM (tamaño de imagen: 1 μm $\times$ 2 μm) se reporta en la Figura 15 (B). También en este caso, se puede ver claramente la morfología de la superficie característica de la pista del nanocompuesto producida con el método de la presente invención. En este caso, las medidas de AFM indican que la rugosidad superficial de la pista del nanocompuesto es de aproximadamente 2,98 nm.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un artículo manufacturado elastomérico funcionalizado eléctrica, químicamente o con respecto a las características de interacción con sistemas biológicos, que comprende un depósito de al menos un material funcional seleccionado de un metal, un óxido u otro compuesto metálico, que comprende la operación de formar dicho depósito mediante la implantación de agregados neutros de dimensiones nanométricas de dicho material funcional en una capa superficial de un material elastomérico, en el que dicha operación de implantación se realiza mediante una técnica de deposición de haz de agregados.
2. Método según la reivindicación 1, que comprende las fases de:
 - crear un haz de agregados neutros de dimensiones nanométricas de dicho material funcional, en el que dichos agregados tienen una velocidad media entre 100 y 10.000 m/s y dimensiones inferiores a 50 nm;
 - dirigir dicho haz sobre dicha superficie de un material elastomérico.
3. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos agregados neutros tienen dimensiones entre 1 y 10 nm.
4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos agregados neutros están constituidos por Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Ti, Fe, Ni, Cr, Co, Nb, Zr, Al, C, V, Zn, Mo, W, Pb, Sn, Hf, Ir, sus aleaciones u óxidos.
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material elastomérico se selecciona entre polisiloxanos, elastómeros de poliuretano, fluoropolímeros elastoméricos, elastómeros basados en poliolefinas, polibutadieno (BR), cauchos de estireno-butadieno (SBR), cauchos de etileno-propileno (EPR), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), cauchos de nitrilo (NBR), cauchos acrílicos (ACM) y aquellos basados en isobutileno e isopreno (IIR).
6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho material elastomérico es polidimetilsiloxano (PDMS).
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante dicha operación de implantación, el material elastomérico se mantiene a una temperatura entre -210 y 150 °C.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que durante dicha operación de implantación el material elastomérico se mantiene a temperatura ambiente.
9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho depósito solo se forma en porciones seleccionadas de dicha capa superficial usando máscaras físicas independientemente de que estén o no soportadas sobre dicha superficie, o usando máscaras poliméricas formadas sobre dicha superficie.
10. El artículo manufacturado (20; 30) obtenido de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores constituido por un cuerpo elastomérico (22; 32; 42) en una parte superficial (24; 36; 45) del cual está presente un material nanocompuesto (25; 37; 46) formado por agregados neutros de dimensiones nanométricas compuestos por al menos un material funcional seleccionado entre un metal, un óxido u otro compuesto metálico incrustado en una matriz de un material elastomérico.
11. Artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el espesor de dicha parte superficial está entre 5 nm y 10 µm.
12. Artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho espesor está entre 50 nm y 1 µm.
13. Artículo manufacturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 con una densidad de nanoagregados entre 1×10^{-5} y 1×10^{-1} nanoagregados/nm³, donde nanoagregados significa agregados nanométricos neutros y la densidad de los nanoagregados se mide como el número de nanoagregados por unidad de área de implantación, dividida por el espesor de dicha parte superficial.
14. Artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el material elastomérico es polidimetilsiloxano, la densidad de los nanoagregados es inferior a 1×10^{-3} nanoagregados/nm³ y dicha parte tiene características de un aislante eléctrico.
15. Artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el material elastomérico es polidimetilsiloxano, la densidad de los nanoagregados está entre 1×10^{-3} y 5×10^{-3} nanoagregados/nm³ y dicha parte tiene características de un conductor eléctrico piezorresistivo, tal que para el alargamiento de dicha parte igual al 40%, su resistencia eléctrica aumenta en un valor entre el 250% y el 500% con respecto a la resistencia de dicha parte en reposo.

- 5 **16.** Artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el material elastomérico es polidimetilsiloxano, la densidad de los nanoagregados es superior a 5×10^{-3} nanoagregados/nm³ y dicha parte tiene características de un conductor eléctrico resistente, de manera que para el alargamiento de dicha parte igual al 40%, su resistencia eléctrica aumenta en un valor inferior al 250% con respecto a la resistencia de dicha parte en reposo.
- 17.** Artículo manufacturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en el que los agregados nanométricos neutros emergen sobre la superficie de dicha parte del cuerpo elastomérico.
- 10 **18.** Artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 17, en el que hay presente un depósito metálico continuo sobre dichos agregados nanométricos neutros que emergen sobre la superficie del cuerpo elastomérico.
- 19.** Artículo manufacturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, en el que dicha parte está en forma de una o más pistas situadas sobre la superficie del cuerpo elastomérico.
- 15 **20.** Artículo manufacturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 19, en el que los materiales utilizados para fabricar dicha parte y el material elastomérico son biocompatibles.
- 21.** Dispositivo elastomérico que comprende un artículo manufacturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 20, en el que dicha parte superficial del artículo manufacturado está aislada del contacto con el exterior mediante una matriz polimérica, opcionalmente aparte de aberturas para formar electrodos en dicha parte, para conectar conductores eléctricos a dicha parte o para constituir sitios de crecimiento celular.
- 20 **22.** Uso de un artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 20 para producir un dispositivo biocompatible o bioinerte, o como sustrato para el crecimiento celular de bioactividad incrementada.
- 25

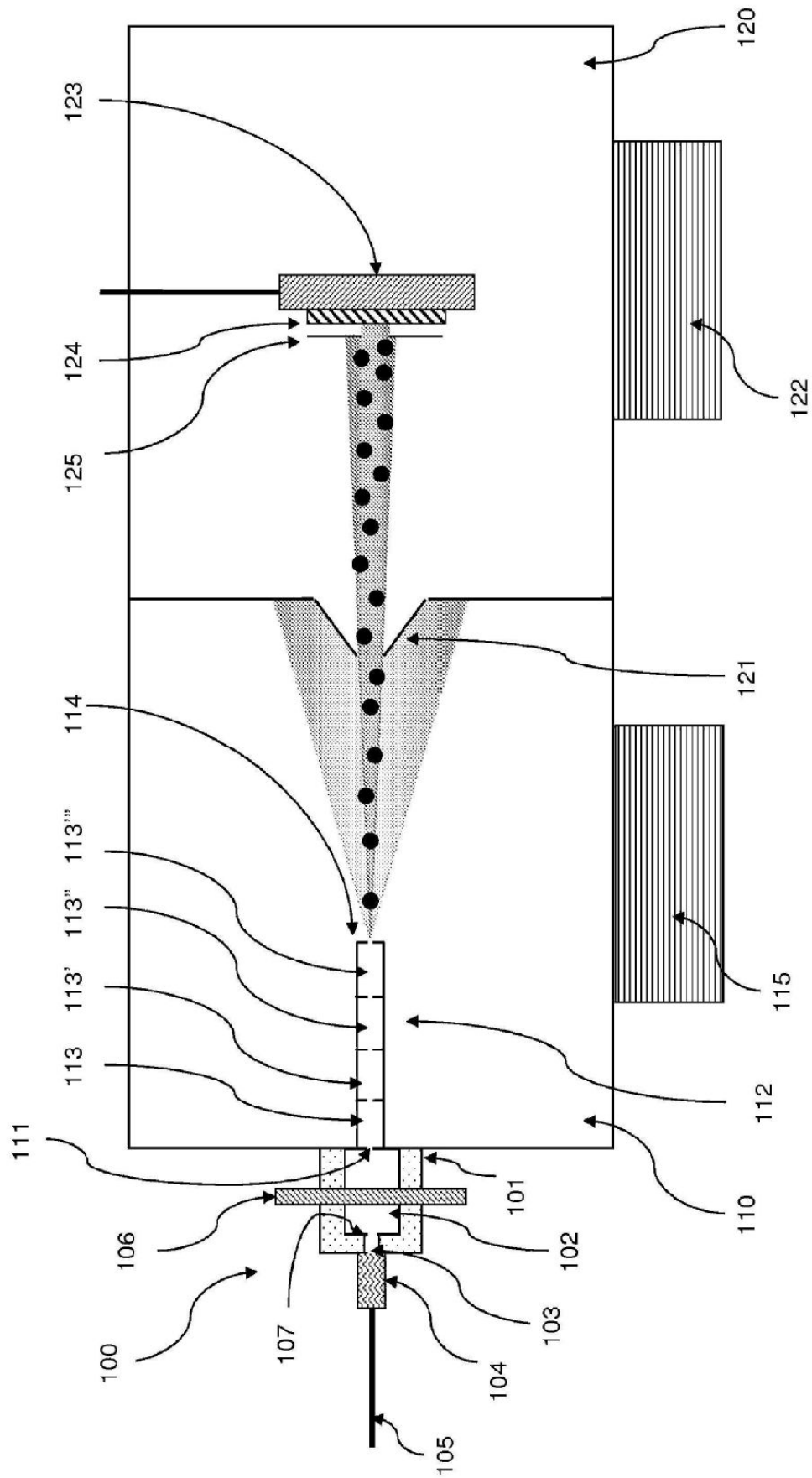


Fig. 1

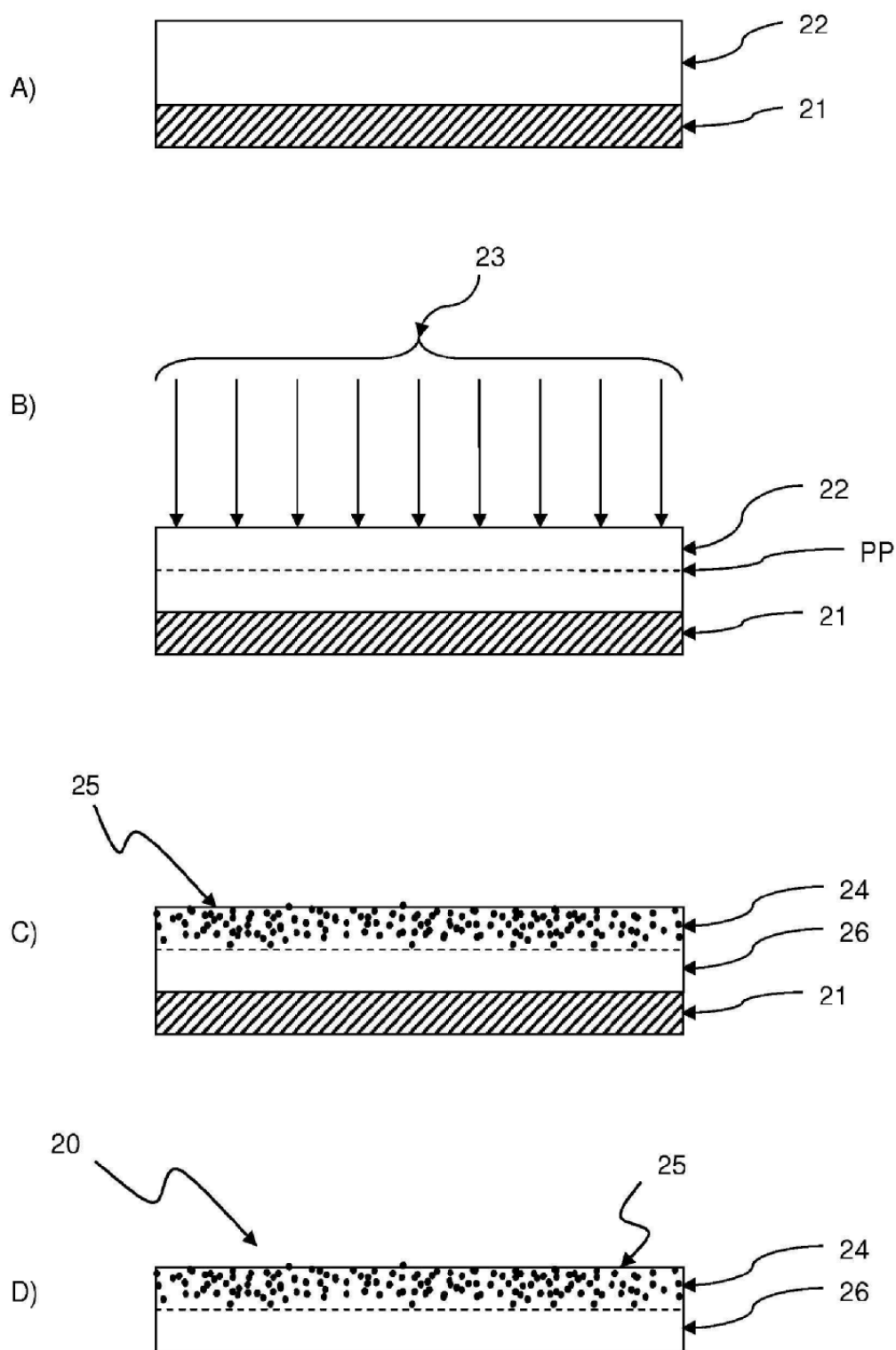


Fig. 2

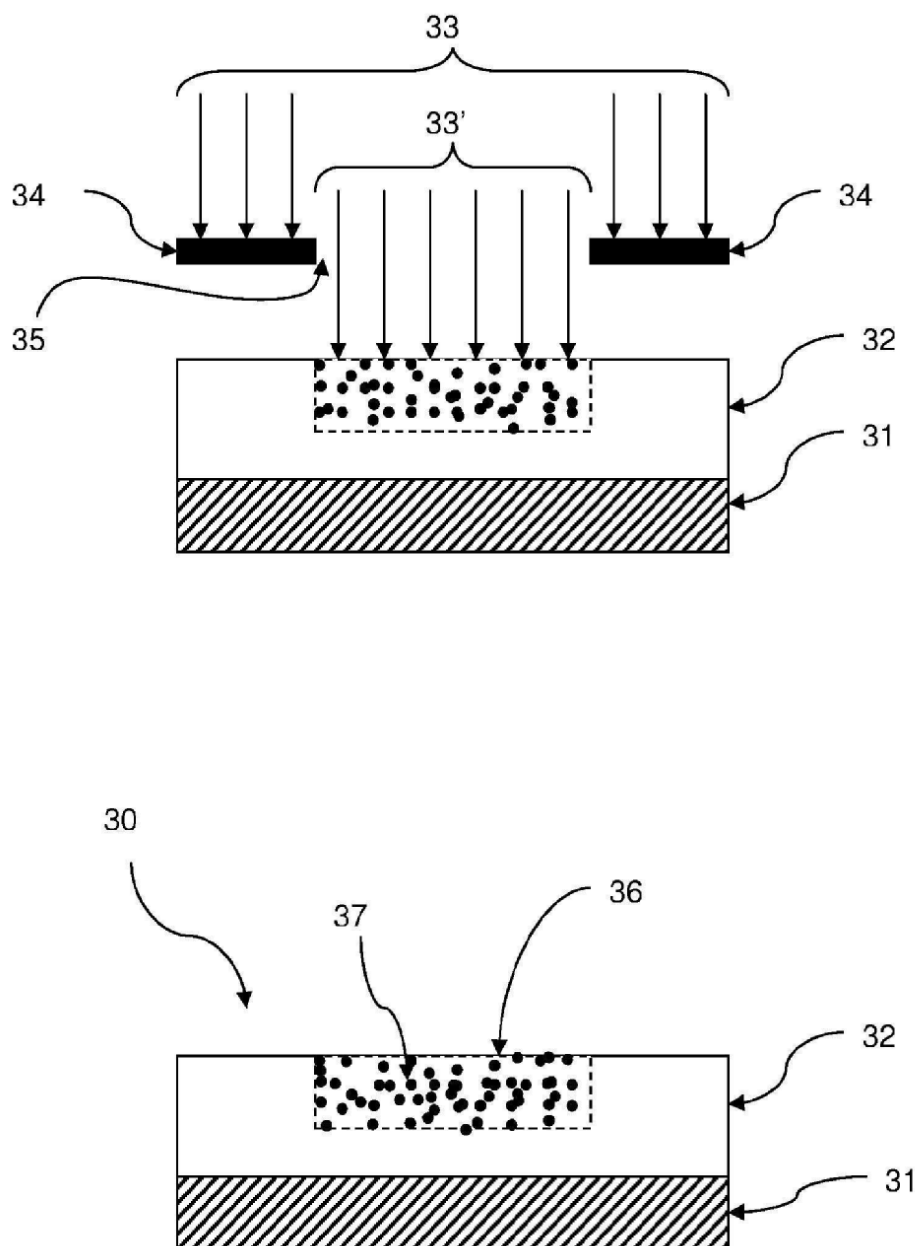


Fig. 3

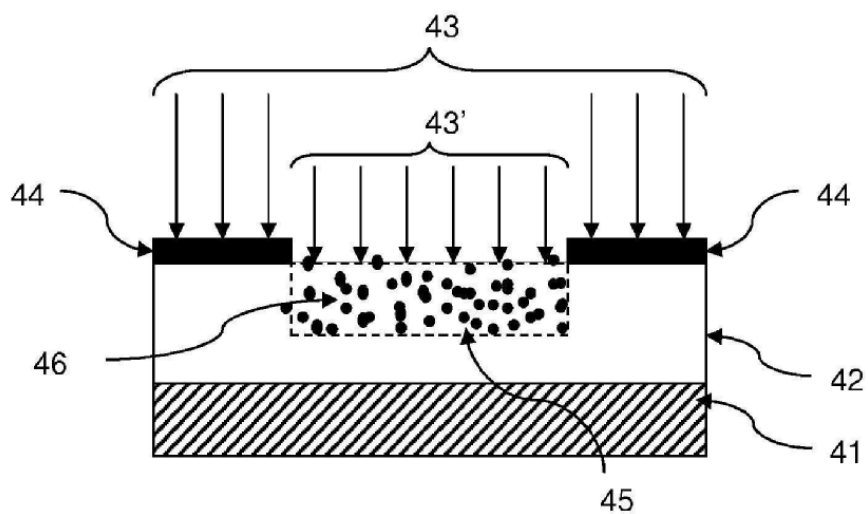


Fig. 4

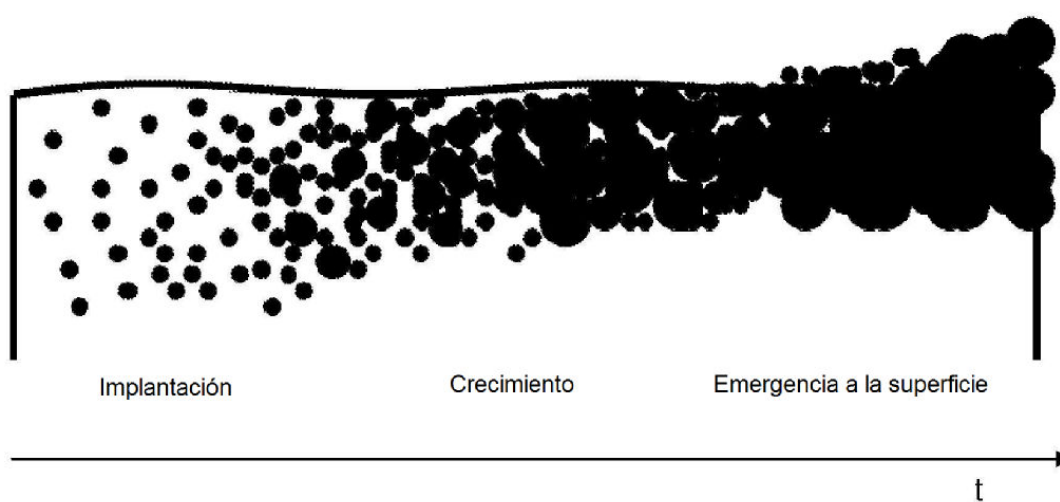


Fig. 5

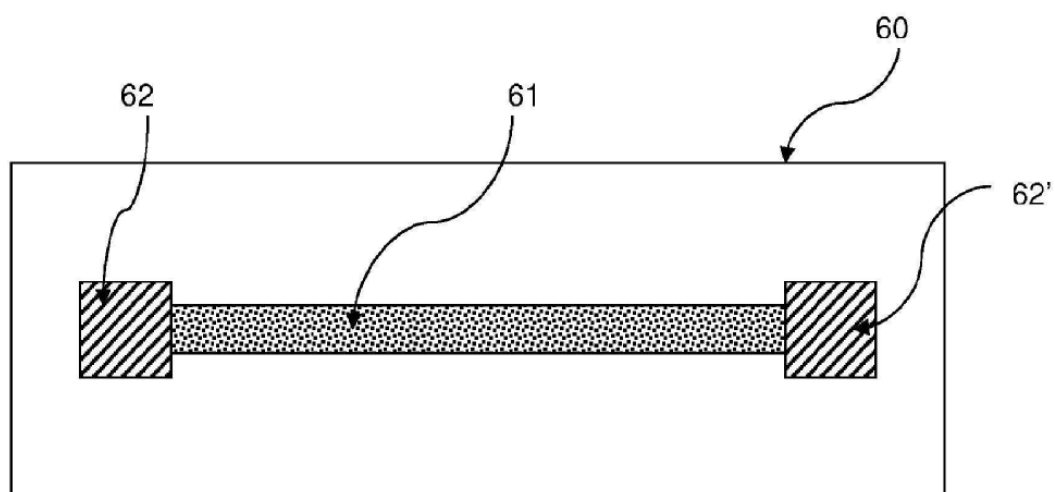


Fig. 6

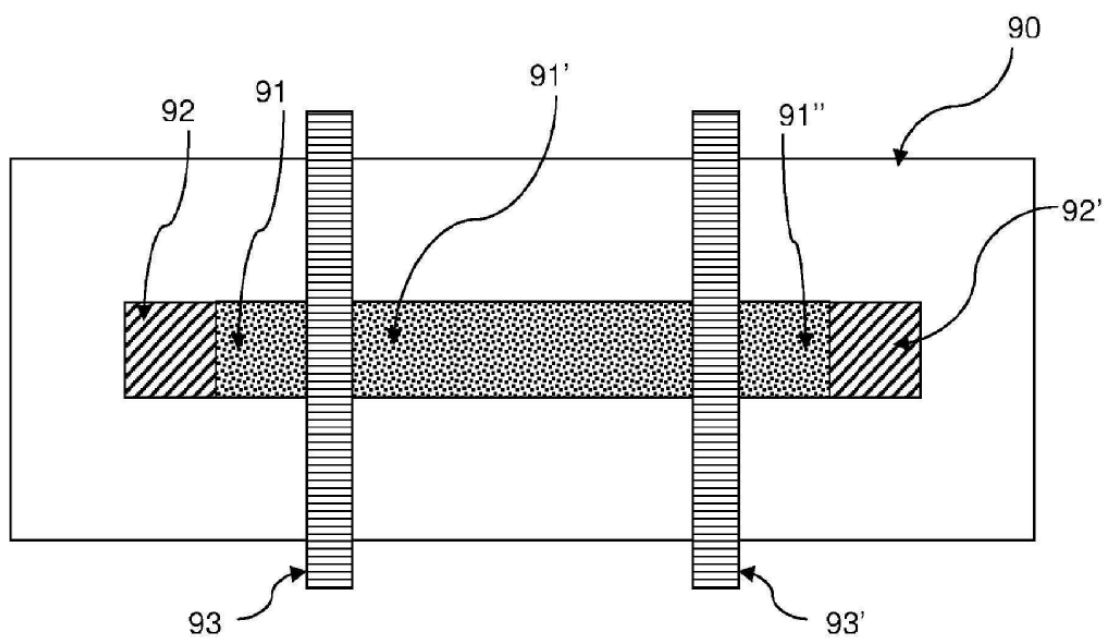


Fig. 9

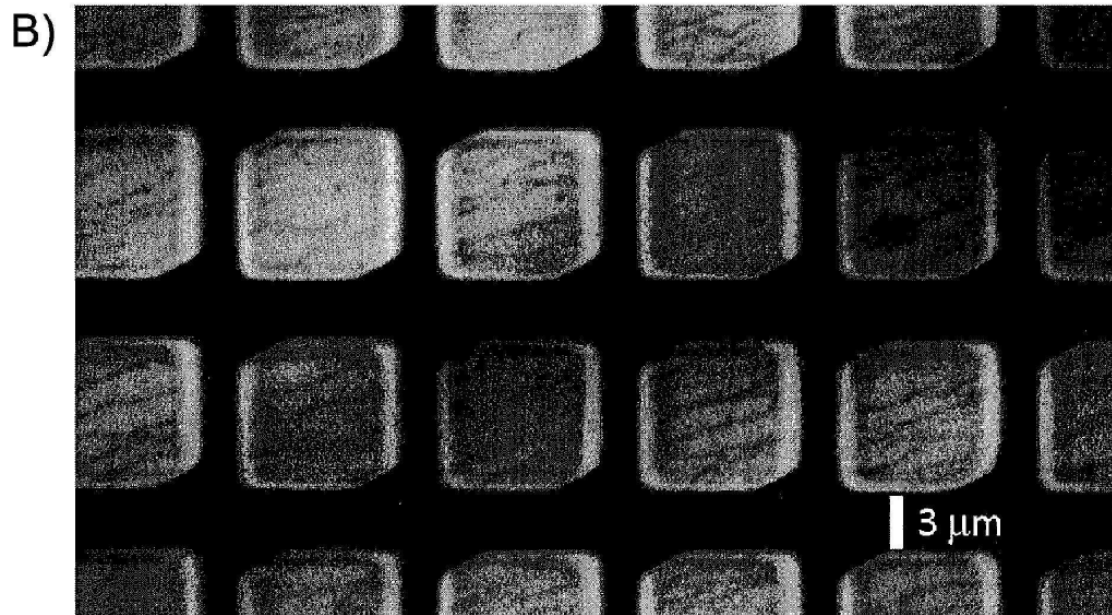
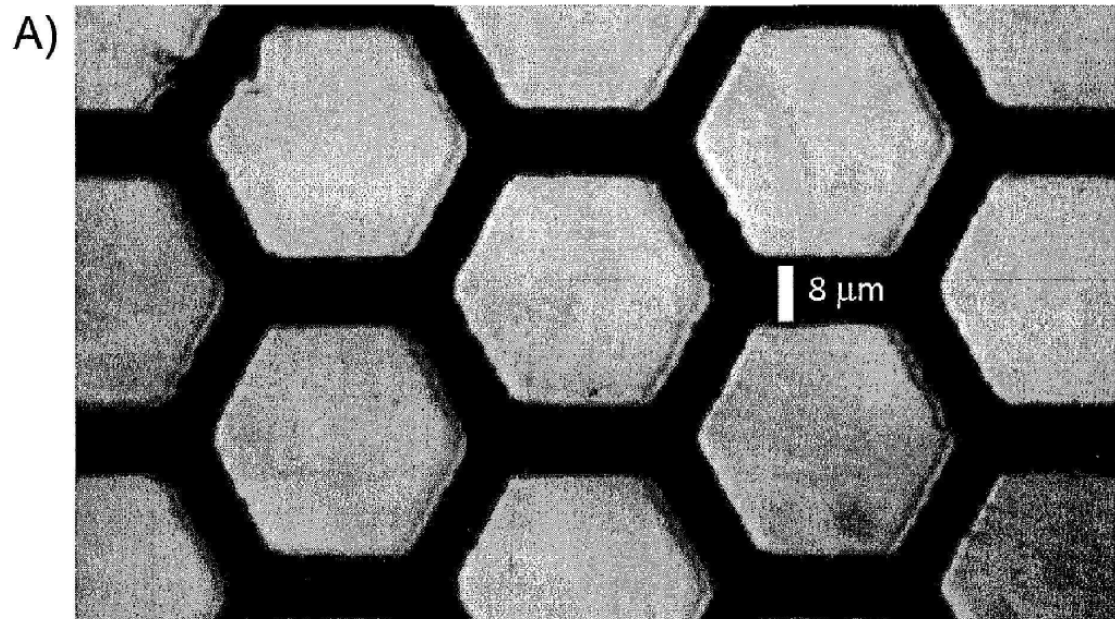
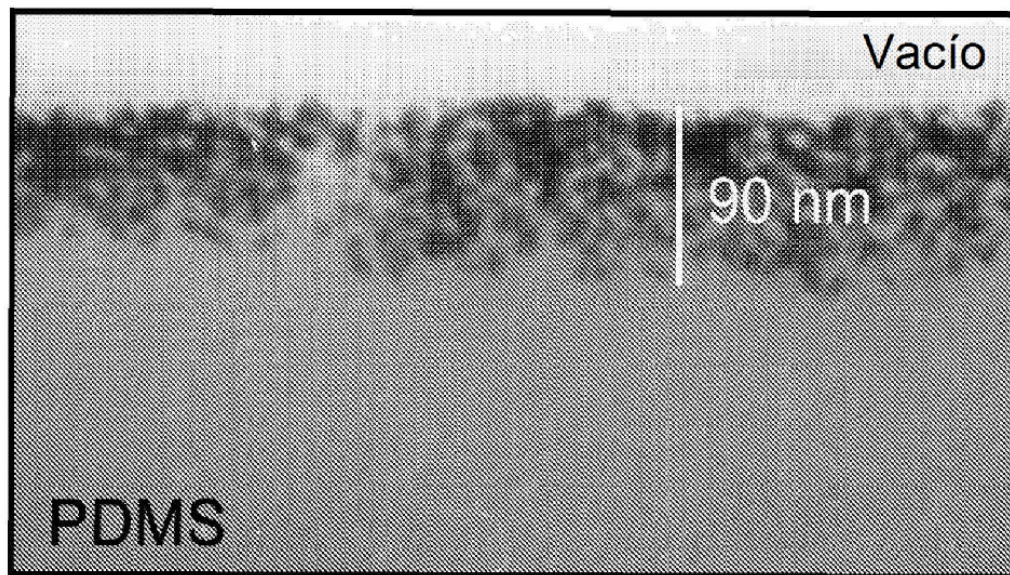


Fig. 7

A)



B)

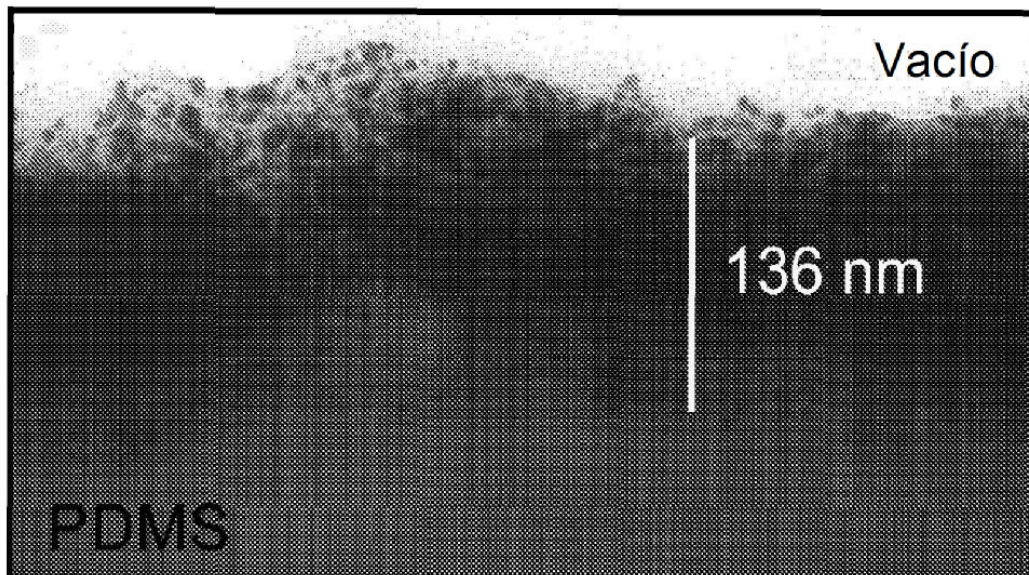


Fig. 8

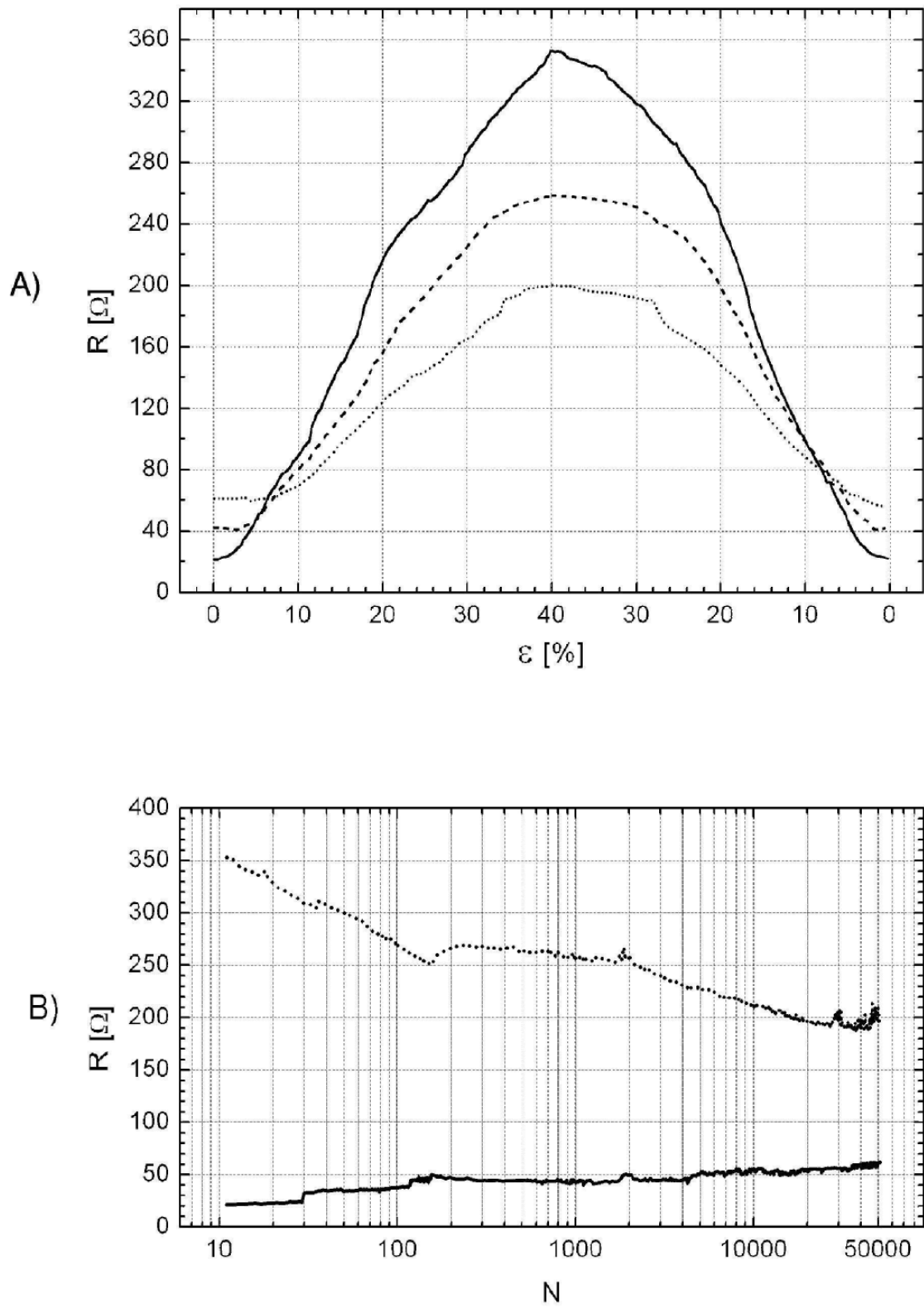


Fig. 10

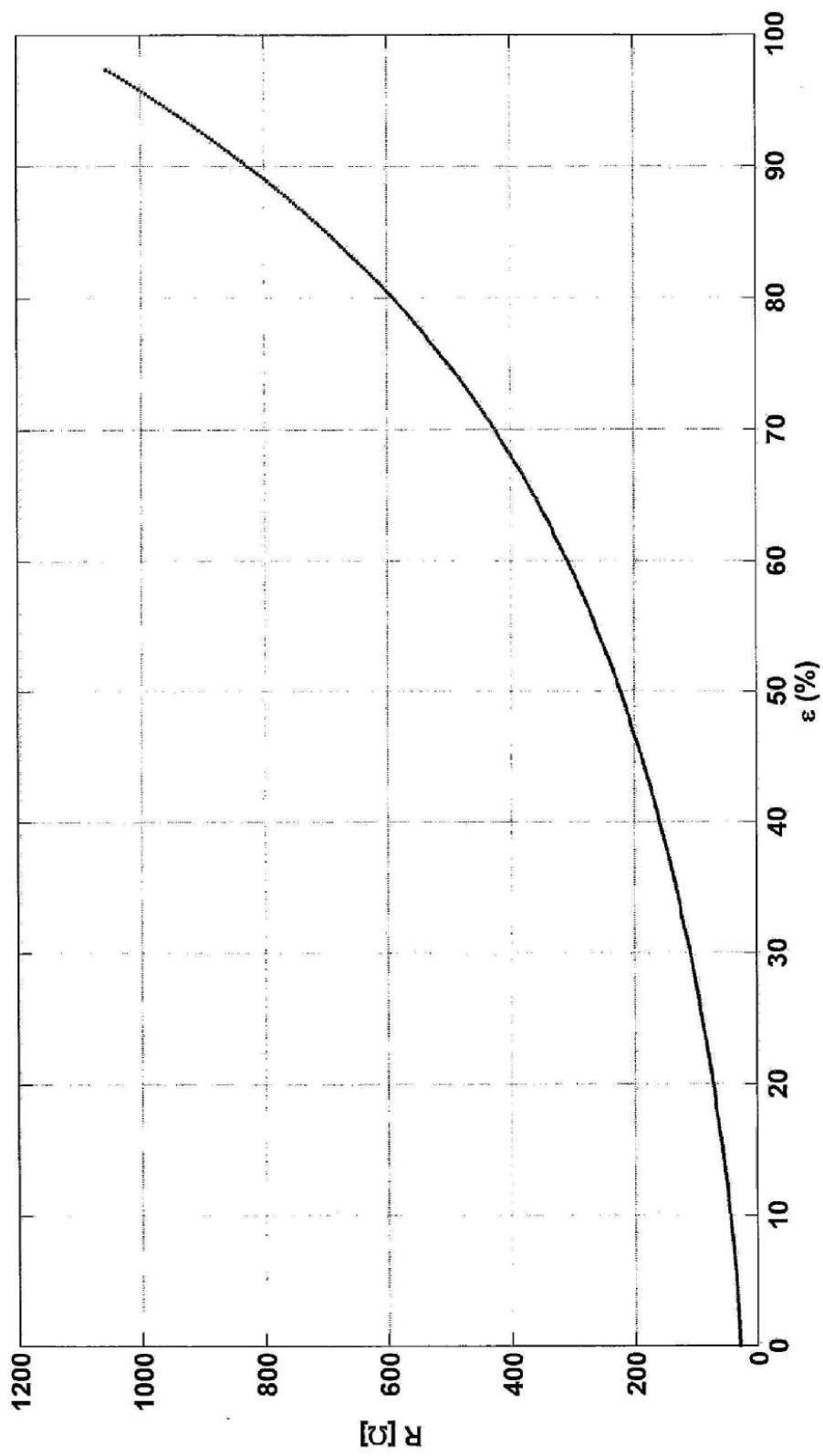


Fig. 11

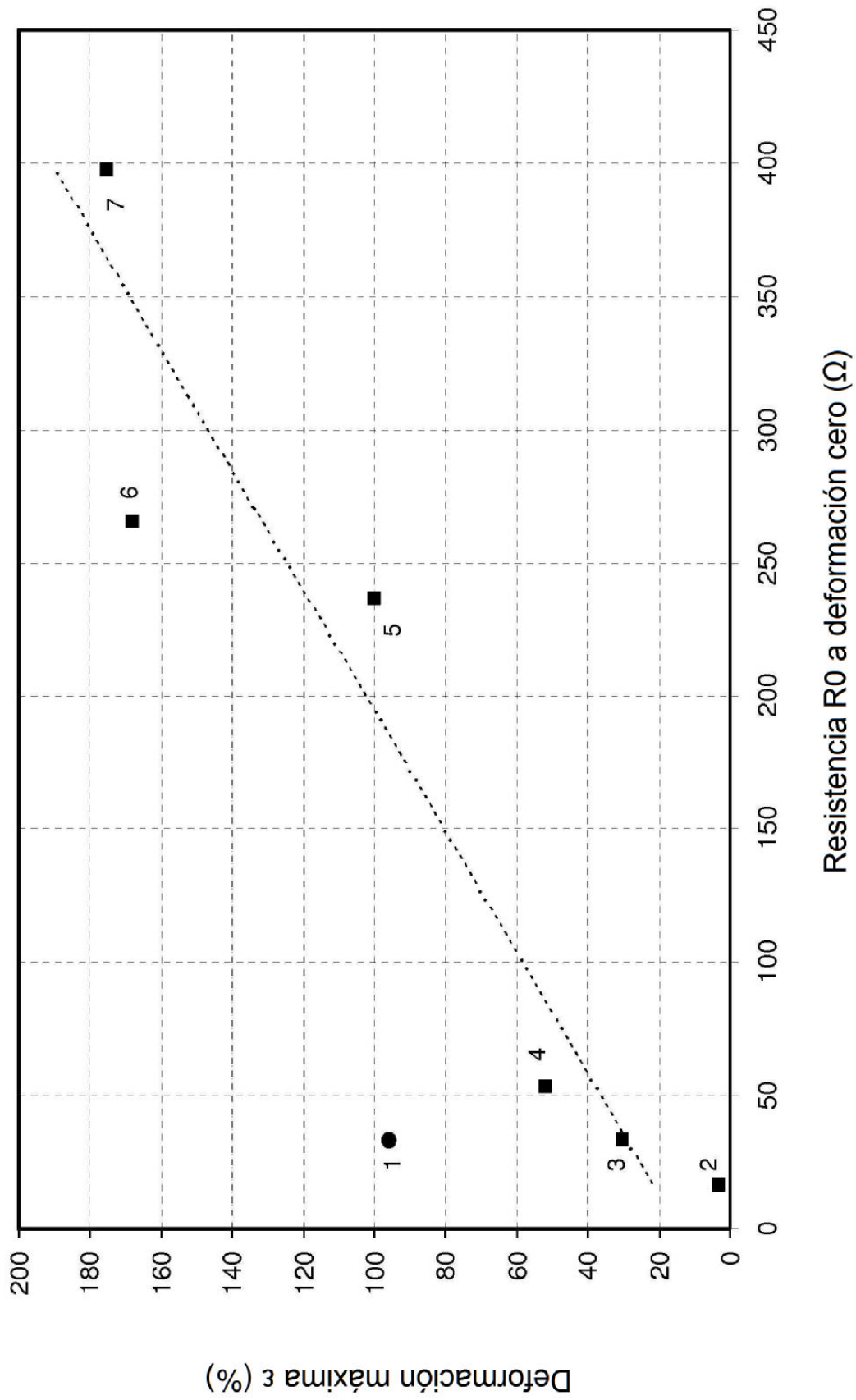


Fig. 12

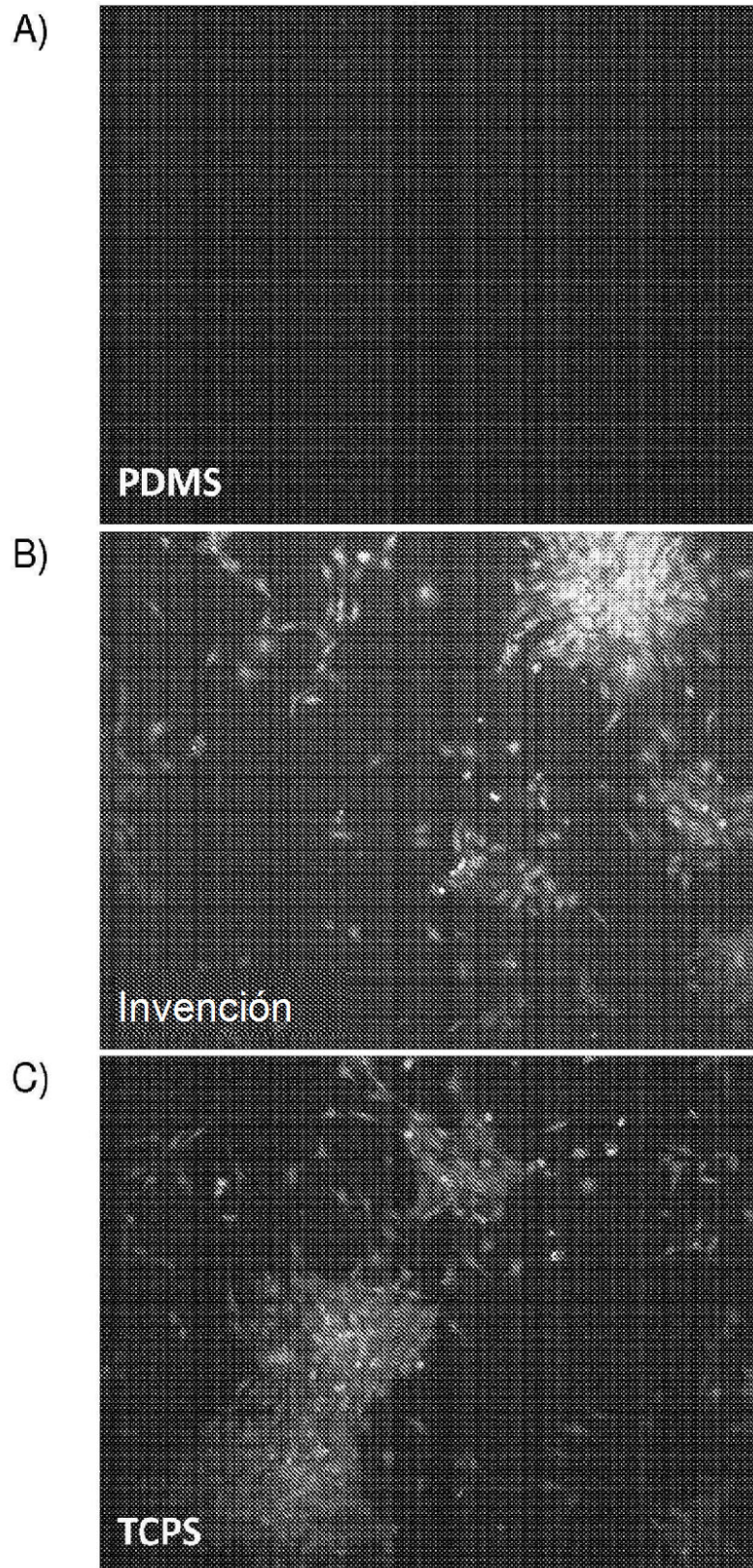


Fig. 13

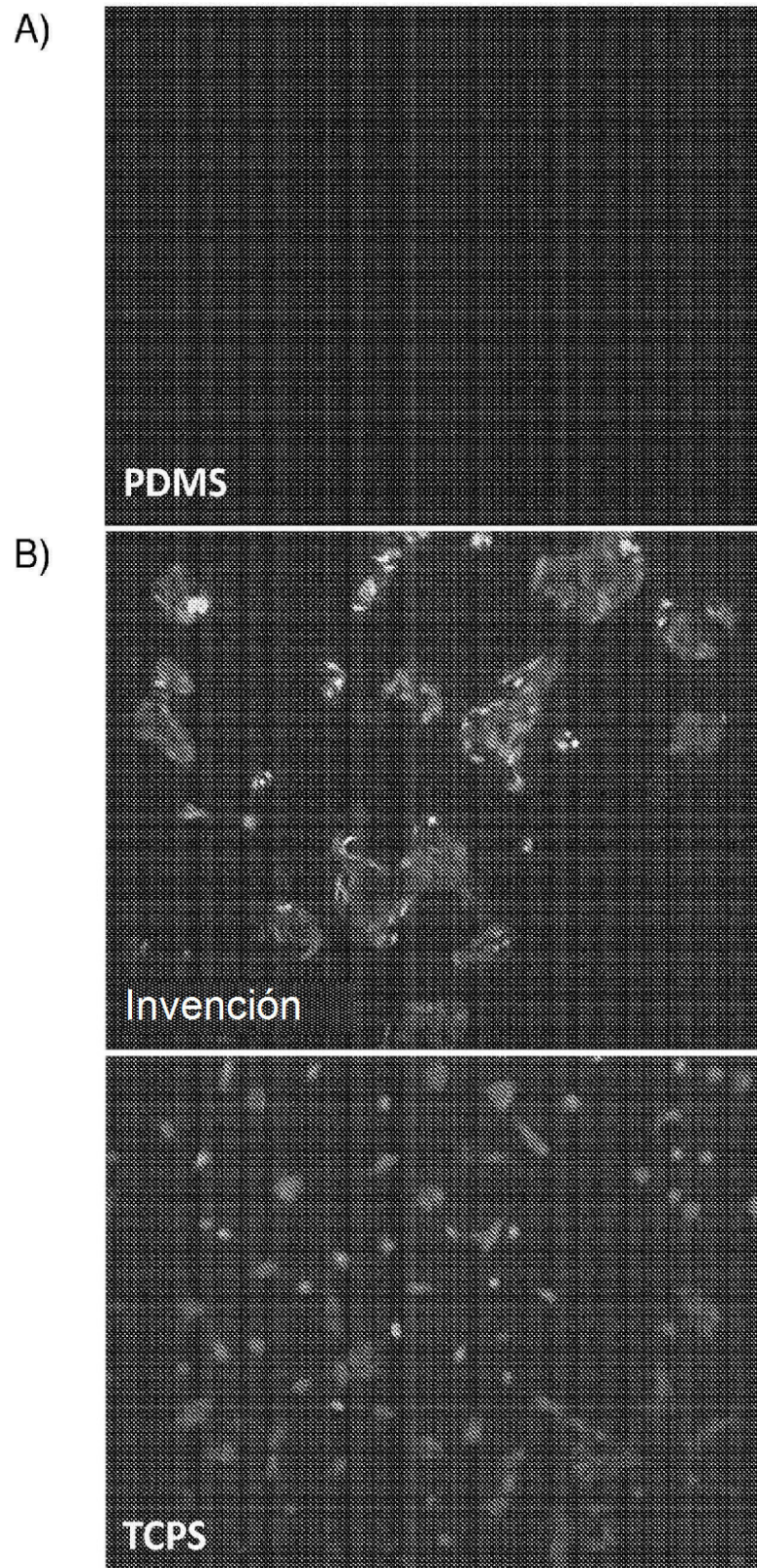


Fig. 14

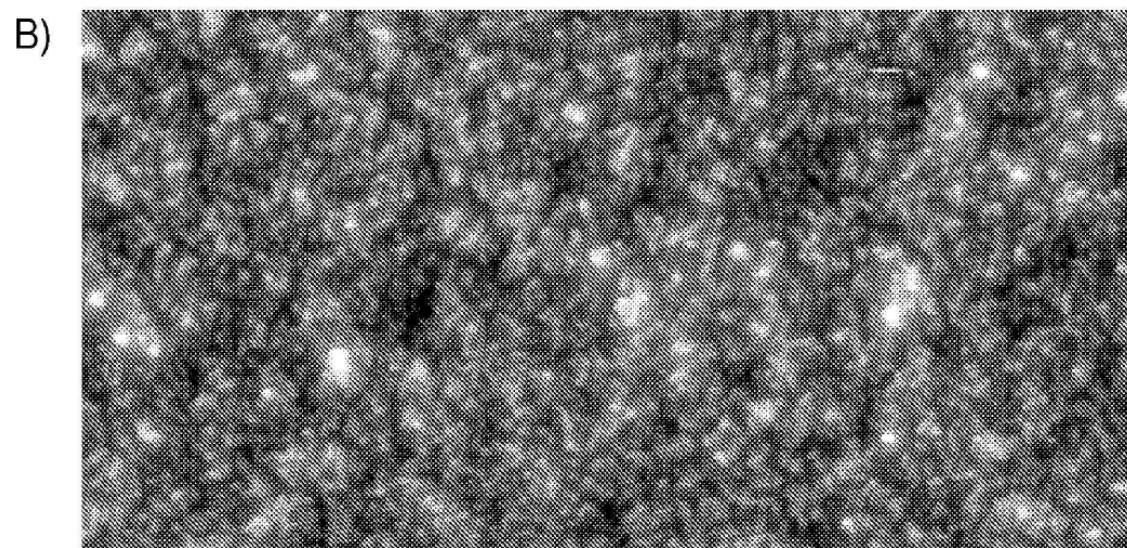
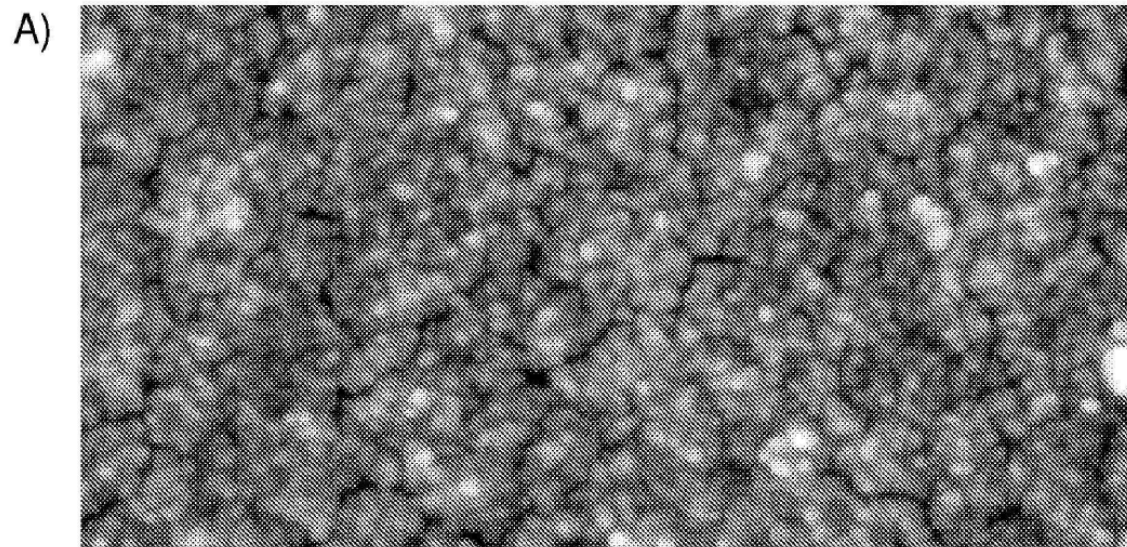


Fig. 15