

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 964**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

G02B 6/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2009 PCT/US2009/002603**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2009 WO09134367**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2009 E 09739170 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2271490**

54 Título: **Superficies resistentes al ensuciamiento para esferas reflectivas**

30 Prioridad:

30.04.2008 US 71477 P

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

05.06.2020

73 Titular/es:

**NANOSYS, INC. (100.0%)
2625 Hanover Street
Palo Alto, CA 94304, US**

72 Inventor/es:

**ENZERINK, ROBERT y
DANIELS, R., HUGH**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 764 964 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

Superficies resistentes al ensuciamiento para esferas reflectivas

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere al tratamiento de superficies reflectantes para evitar ensuciamiento. La presente invención también se refiere a materiales reflectantes tratados para evitar ensuciamiento, así como a métodos para usar dichos materiales reflectantes.

Antecedentes de la invención

15 Los materiales reflectantes o retrorreflectantes a menudo no logran un rendimiento óptimo cuando la superficie de dichos materiales está manchada o ensuciada por contaminantes aplicados externamente, tales como fluidos (incluidos fluidos biológicos) o suciedad soluble. El ensuciamiento de dichas superficies reduce las propiedades reflectantes de estos materiales. Por lo tanto, el uso de materiales reflectantes en entornos donde puede producirse ensuciamiento, por ejemplo, en entornos "sucios" (por ejemplo, aplicaciones industriales, lluvia, alta humedad) o en el cuerpo (o en contacto con fluidos corporales, por ejemplo, Durante procedimientos quirúrgicos) está muy impedido por la pérdida de características reflectantes.

20 Por lo tanto, lo que se necesitan son métodos para prevenir o limitar el ensuciamiento de las superficies reflectantes, manteniendo así sus propiedades reflectantes.

25 Breve resumen de la invención

Los aspectos y realizaciones de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

30 La presente invención satisface las necesidades indicadas anteriormente al proporcionar métodos para disponer una estructura liquidofóbica sobre la superficie de un material reflectante para limitar o evitar el ensuciamiento del material reflectante, manteniendo al mismo tiempo sus características reflectantes. También se proporcionan materiales reflectantes que comprenden dichos materiales liquidofóbicos.

35 En una realización, la presente invención proporciona sustratos reflectantes que comprenden una estructura liquidofóbica sobre una superficie del sustrato. Adecuadamente, el sustrato mantiene sustancialmente sus propiedades reflectantes después de que el sustrato se pone en contacto con un líquido (por ejemplo, un fluido biológico). Los sustratos reflectantes ejemplares incluyen películas reflectantes, puntos marcadores reflectantes, cintas reflectantes, telas reflectantes, materiales retrorreflectantes, esferas reflectantes y cubos reflectantes.

40 En algunos ejemplos, la estructura liquidofóbica comprende un recubrimiento hidrófobo, que incluye un recubrimiento hidrófobo que contacta directamente con la superficie del sustrato. En realizaciones, el recubrimiento hidrófobo está dispuesto sobre una superficie estructurada submicrométrica del sustrato. Los revestimientos hidrófobos para usar en la práctica de la presente invención incluyen compuestos orgánicos perfluorados. Adecuadamente, el sustrato mantiene al menos el 70% de sus propiedades reflectantes después del contacto con un líquido.

45 En otras realizaciones, la presente invención proporciona métodos para mantener sustancialmente las propiedades reflectantes (adecuadamente se mantienen al menos el 70% de las propiedades reflectantes) de un sustrato reflectante. Adecuadamente, dichos métodos comprenden disponer una estructura liquidofóbica sobre una superficie del sustrato, en donde las propiedades reflectantes se mantienen sustancialmente después de que el sustrato se pone en contacto con un líquido (por ejemplo, un fluido biológico).

50 Adecuadamente, los métodos comprenden disponer un revestimiento hidrófobo sobre el sustrato reflectante, por ejemplo, disponer un revestimiento hidrófobo directamente sobre la superficie del sustrato. En realizaciones, los métodos comprenden generar una superficie estructurada submicrométrica en la superficie del sustrato y disponer un revestimiento hidrófobo (un revestimiento orgánico perfluorado) sobre la superficie estructurada submicrométrica. Por ejemplo, los métodos comprenden generar una superficie estructurada submicrométrica mediante la disposición de una capa de partículas de sílice (adecuadamente partículas de sílice submicrométricas) sobre el sustrato reflectante. Un recubrimiento hidrófobo que comprende un recubrimiento de silano perfluorado se puede disponer sobre las partículas de sílice.

55 En otras realizaciones, la presente invención proporciona métodos para disponer una estructura liquidofóbica sobre un sustrato reflectante, que comprende generar una superficie estructurada submicrométrica (por ejemplo, una capa de partículas de sílice submicrométrica) sobre el sustrato reflectante y disponer un estructura liquidofóbica (por ejemplo, un recubrimiento de silano perfluorado) en la superficie estructurada submicrométrica.

60

La presente invención proporciona esferas reflectantes que comprenden un revestimiento hidrófobo (orgánico perfluorado) sobre una superficie de la esfera, en el que la esfera mantiene sustancialmente sus propiedades reflectantes (adecuadamente al menos el 70% de sus propiedades reflectantes) después de que la esfera se pone en contacto con un líquido (por ejemplo, un fluido biológico). En realizaciones adecuadas, la superficie de la esfera comprende además una capa subestructurada de partículas de sílice y un recubrimiento hidrófobo de silano perfluorado.

También se hace referencia a métodos para realizar un procedimiento médico usando un sistema de navegación quirúrgico en un paciente.

Las características y ventajas adicionales de la invención se expondrán en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes a partir de la descripción, o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención. Las ventajas de la invención se realizarán y alcanzarán mediante la estructura y se destacarán particularmente en la descripción escrita y las reivindicaciones de la misma, así como en los dibujos adjuntos.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicativas y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la invención como se reivindica.

Breve descripción de los dibujos/figuras

Los dibujos adjuntos, que se incorporan en el presente documento y forman parte de la especificación, ilustran la presente invención y, junto con la descripción, sirven además para explicar los principios de la invención y para permitir a una persona experta en la técnica pertinente hacer y usar la invención.

Las figuras 1A-1C muestran materiales reflectantes que comprenden estructuras liquidofóbica de acuerdo con algunos ejemplos.

Las figuras 2A-2B muestran el efecto del ensuciamiento (2A) sobre un sustrato reflectante, y el uso de una estructura liquidofóbica (2B) para evitar el ensuciamiento y mantener las características reflectantes de un material.

Las figuras 3A-3B muestran esferas reflectantes de acuerdo con una realización de la presente invención.

La presente invención se describirá ahora con referencia a los dibujos adjuntos. En los dibujos, los números de referencia similares indican elementos idénticos o funcionalmente similares.

Descripción detallada de la invención

Debe apreciarse que las implementaciones particulares mostradas y descritas en el presente documento son ejemplos de la invención y no pretenden limitar de ninguna otra manera el alcance de la presente invención. De hecho, en aras de la brevedad, la electrónica convencional, la fabricación, los dispositivos semiconductores y las tecnologías de nanocristales, nanopartículas, nanocables (NW), nanobarras, nanotubos y nanocintas y otros aspectos funcionales de los sistemas (y componentes de los componentes operativos individuales de los sistemas) no se pueden describir en detalle en este documento.

La Solicitud de Patente de EE. UU. Pub. 20050181195 y la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 11/869.508, presentada el 9 de octubre de 2007, se refieren en parte a varios métodos para formar superficies liquidofóbicas.

Como se utiliza en el presente documento, el término "nanoestructura" se refiere a una estructura que tiene al menos una región o dimensión característica con una dimensión de menos de aproximadamente 500 nm, que incluye del orden de menos de aproximadamente 1 nm. Como se utiliza en el presente documento, los términos "estructura submicrométrica" y "estructura submicrométrica" se refieren a una estructura que tiene al menos una región o dimensión característica con una dimensión de menos de aproximadamente 1 μm . Como se utiliza en este documento, cuando se refiere a cualquier valor numérico, "aproximadamente" significa un valor del $\pm 10\%$ del valor establecido (por ejemplo, "aproximadamente 100 nm" abarca un rango de tamaños de 90 nm a 110 nm, inclusive). El término "nanoestructura", como se utiliza en este documento, abarca nanopartículas, puntos cuánticos, nanocristales, nanocables, nanobarras, nanocintas, nanofibras, nanotubos, nanotetrapodos y otras nanoestructuras similares conocidas por los expertos en la materia. Como se describe en su totalidad, las nanoestructuras (incluidas nanopartículas, nanocristales, nanofibras, puntos cuánticos, nanocables, etc.) tienen al menos una dimensión característica de menos de aproximadamente 500 nm. Adecuadamente, las nanoestructuras son menos de aproximadamente 500 nm, menos de aproximadamente 300 nm, menos de aproximadamente 200 nm, menos de aproximadamente 100 nm, menos de aproximadamente 50 nm, menos de aproximadamente 20 nm, menos de aproximadamente 15 nm, menos de aproximadamente 10 nm o menos de aproximadamente 5 nm en al menos una dimensión característica (por ejemplo, la dimensión a lo ancho o largo de la nanoestructura).

En una realización, la presente invención proporciona sustratos reflectantes que comprenden una estructura liquidofóbica sobre una superficie del sustrato, en la que el sustrato mantiene sustancialmente sus propiedades reflectantes después de ponerse en contacto con un líquido.

5 Como se muestra en las Figs. 1A, el sustrato reflectante adecuado 102 comprende una estructura 104 liquidofóbica en al menos una superficie del sustrato 102. Como se utiliza en el presente documento, el término "sustrato reflectante" se refiere a un material que tiene al menos una superficie que refleja la luz. Los sustratos reflectantes también incluyen "sustratos retrorreflectantes" que envían luz u otra radiación de vuelta en la misma dirección desde la que inició, independientemente del ángulo de incidencia. La luz que puede ser reflejada por los diversos sustratos reflectantes incluye luz visible, así como luz no visible que incluye, pero no se limita a, longitudes de onda infrarroja y ultravioleta. Los sustratos reflectantes incluyen varias películas, pinturas, puntos marcadores reflectantes, cintas, telas y recubrimientos, así como diversas estructuras, como objetos reflectantes, incluidas esferas reflectantes. Los cubos (o cualquier otra forma) podrían utilizarse en algunos ejemplos. Los sustratos reflectantes también incluyen materiales que tienen una capa o capa reflectante en su superficie. Los términos "sustrato reflectante" y "material reflectante" se usan indistintamente en todas partes.

Como se utiliza en el presente documento, el término "estructura liquidofóbica" incluye recubrimientos liquidofóbicos, películas, capas y porciones de tales recubrimientos, películas y capas. Es decir, una estructura liquidofóbica no necesita cubrir completamente la superficie de un sustrato reflectante, y en realizaciones adecuadas, puede cubrir solo una parte de la superficie. Sin embargo, adecuadamente, al menos una mayoría, si no toda, la superficie del material reflectante que reflejará la luz estará cubierta con una estructura liquidofóbica. En realizaciones adicionales, se puede generar una superficie estampada en la que porciones o secciones de la superficie comprenden una estructura liquidofóbica, mientras que otras porciones no lo hacen (por ejemplo, secciones hidrófobas y no hidrófobas).

25 Como se utiliza en este documento, las estructuras "liquidofóbicas" o "super-liquidofóbicas" describen, en un sentido general, cualquier material que muestre propiedades antilíquidas, por ejemplo, un material que sea uno o más hidrofóbico (repele el agua), lipóforo (repele aceites y lípidos), anfíforo (un material que es tanto hidróforo como lipóforo), hemóforo (repele sangre o componentes sanguíneos) o similares. Dichos materiales repelen los líquidos, por ejemplo, haciendo que el líquido se acumule en la superficie del material y no se extienda ni humedezca la superficie del material. Por lo tanto, como se utiliza en el presente documento, un sustrato que se describe como que comprende una estructura liquidofóbica incluye sustratos que comprenden un sustrato liquidofóbico, súper liquidofóbico, hidróforo, súper hidróforo, anfíforo y/o súper anfíforo.

35 Cuando una gota de un líquido (por ejemplo, a base de agua, a base de lípidos, etc.) descansa sobre una superficie, se extenderá sobre la superficie en un grado basado en factores tales como las tensiones superficiales del líquido y el sustrato, la suavidad o aspereza de la superficie, etc. Por ejemplo, la liquidofobicidad de un sustrato puede incrementarse mediante diversos recubrimientos que disminuyen la energía superficial del sustrato. La cuantificación de la liquidofobicidad se puede expresar como el grado de ángulo de la superficie de contacto (o ángulo de contacto) de la gota del líquido en la superficie.

40 Por ejemplo, para una superficie que tiene una energía superficial alta (es decir, más alta que la tensión superficial de la gota de líquido), una gota de líquido se extenderá "humedeciendo" la superficie del sustrato. Dicha superficie presenta liquidofilia, en oposición al liquidofobo. Cuando disminuye la energía superficial de un sustrato, aumenta la liquidofobicidad (y viceversa). Liquidofóbico, incluye hidróforo, lipóforo y/o anfíforo se refiere a las propiedades de un sustrato que hace que una gota de líquido en su superficie tenga un ángulo de contacto de 90° o mayor. "Superhidrofobicidad", "superanfíforicidad" y "super liquidofobicidad" se refieren a las propiedades de las sustancias que hacen que una gota de líquido en su superficie tenga un ángulo de contacto de 150° o más.

50 La estructura liquidofóbica sobre el sustrato reflectante es una estructura hidrófoba, tal como un recubrimiento o película hidrófoba (por ejemplo, un recubrimiento que repele el agua). Como se muestra en el ejemplo de la FIG. 1A, la estructura 104 liquidofóbica adecuada (por ejemplo, un recubrimiento hidrófobo) está directamente en contacto con la superficie del material 102 reflectante. En realizaciones adecuadas, la superficie del sustrato 102 reflectante comprenderá una superficie 106 estructurada submicrométrica, por ejemplo, si el sustrato reflectante comprende microesferas reflectantes o una estructura similar en su superficie como en la FIG. 1B, sobre el cual está dispuesta una estructura 104 liquidofóbica.

60 Las estructuras liquidofóbicas ejemplares que incluyen las que se usan en la práctica de la presente invención incluyen diversos recubrimientos y películas químicas, incluidos los que se muestran a continuación en la Tabla 1. La estructura liquidofóbica genera adecuadamente un recubrimiento o capa ópticamente transparente sobre el sustrato reflectante para no impedir ni perjudicar el paso de la luz hacia y desde la superficie reflectante.

65 Los expertos en la materia conocen bien ejemplos de compuestos que pueden usarse para recubrir los sustratos reflectantes de la presente invención más allá de los enumerados en la Tabla 1. Muchos de los ejemplos de compuestos liquidofóbicos (incluidos, por ejemplo, compuestos hidrófobos, lipóforos, anfíforos, etc.) en la Tabla 1 se pueden encontrar en fuentes comerciales comunes, tales como catálogos químicos de, por ejemplo, United Chemicals, Sigma-Aldrich, etc. En las realizaciones, los sustratos reflectantes pueden estar fluorados, por ejemplo, tratados con

5 un compuesto orgánico perfluorado, tal como un silano perfluorado, por ejemplo, un grupo fluoroalquilsilano, etc. Los ejemplos de compuestos liquidofóbicos incluyen aquellos creados mediante el tratamiento con agentes de silano, heptadecafluorodeciltriclorosilano, perfluorooctiltriclorosilano, heptadecafluorodeciltrimetoxisilano, 10 perfluorododeciltriclorosilano, cadenas de carbono perfluoradas (por ejemplo, perfluorooctil triclorosilano), fluoruro de polivinilideno, acrilato de poliperfluoroalquilo, octadecanotiol, compuestos de flúor (por ejemplo, fluoruro de grafito, monoalquil fosfatos fluorados, C₄F₈, etc.), etc. En otras realizaciones, as estructuras liquidofobas pueden comprender recubrimientos de fluorocarbonos, Teflon®, polímeros de silicio (por ejemplo, Hydrolam 100®), polipropileno, polietileno, cera (por ejemplo, dímeros de alquilceteno, parafina, cera de fluorocarbono, etc.), plástico (por ejemplo, polipropileno isotáctico, etc.), PTFE (politetrafluoroetileno), diamante y superficies similares a diamantes, así como materiales inorgánicos. Ejemplos de estructuras/recubrimientos liquidofóbicos adicionales se enumeran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1.

Liquidofobicidad	Funcionalidad	Nombre químico
Hidrófobo	C2	Etiltriclorosilano
Hidrófobo	C2	Etiltrietoxisilano
Hidrófobo	C3	n-Propiltriclorosilano
Hidrófobo	C3	n-Propiltrimetoxisilano
Hidrófobo	C4	n-Butiltriclorosilano
Hidrófobo	C4	n-Butiltrimetoxisilano
Hidrófobo	C6	n-Hexiltriclorosilano
Hidrófobo	C6	n-Hexiltrimetoxisilano
Hidrófobo	C8	n-Octiltriclorosilano
Hidrófobo	C8	n-Octiltrietoxisilano
Hidrófobo	C10	n-Deciltriclorosilano
Hidrófobo	C12	n-Dodeciltriclorosilano
Hidrófobo	C12	n-Dodeciltrietoxisilano
Hidrófobo	C18	n-Octadeciltriclorosilano
Hidrófobo	C18	n-Octadeciltrietoxisilano
Hidrófobo	C18	n-Octadeciltrimetoxisilano
Hidrófobo	C18	Glassclad-18
Hidrófobo	C20	n-Eicosiltriclorosilano
Hidrófobo	C22	n-Docosiltriclorosilano
Hidrófobo	Fenilo	Feniltriclorosilano
Hidrófobo	Fenilo	Feniltrietoxisilano
Anfifóbico	Tridecafluorooctilo	(Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahidrooctil)-1-triclorosilano
Anfifóbico	Tridecafluorooctilo	(Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahidrooctil)-1-trietoxisilano
Anfifóbico		Alcanos Fluorados
		Compuestos que contienen fluoruro
		Alcoxisilano

		PTFE
		Hexametildisilazano
		Compuestos que contienen hidrocarburos alifáticos
		Compuestos que contienen hidrocarburos aromáticos
		Compuestos que contienen Halógeno
		Paraleno y derivados de paraleno
		Compuestos que contienen Fluorosilano
		Compuestos que contienen Fluoroetano

Como se discutió en su totalidad, el contacto entre un líquido y un material reflectante puede provocar ensuciamiento o contaminación de la superficie de un material reflectante. El ensuciamiento puede ocurrir cuando un material reflectante se pone en contacto con un líquido, que a menudo contiene varios contaminantes no deseados, como suciedad, escombros, aceites, sales, lípidos o fluidos biológicos como sangre, orina, saliva, médula, grasa, etc., que contienen varios elementos que pueden adherirse y, por lo tanto, contaminar la superficie de un material reflectante. Mediante la adición de una estructura liquidofóbica, por ejemplo, un recubrimiento hidrófobo a la superficie de un material reflectante, los líquidos son repelidos desde la superficie y, por lo tanto, los líquidos, incluidos los contaminantes en los líquidos, no pueden alcanzar y/o unirse a la superficie reflectante.

Por ejemplo, el contacto de un sustrato 102 reflectante (en este caso que también comprende una superficie 108 con estructura submicrométrica) con un líquido provoca ensuciamiento en la superficie, como en la FIG. 2A y como se muestra con referencia al marcador esférico 302 en la FIG. 3A, donde los contaminantes/líquidos 206 se adhieren a la superficie. Así, como en la FIG. 2A, la luz que se dirige hacia la superficie reflectante 202 no puede reflejar hacia atrás 204 en todas las porciones de la superficie reflectante, limitando efectivamente las propiedades reflectantes del sustrato. La disposición de una estructura 104 liquidofóbica en la superficie del sustrato reflectante limita o elimina eficazmente este ensuciamiento, como se muestra en la FIG. 2B y con referencia al marcador esférico 304 mostrado en la FIG. 3A. Así, como en la FIG. 2B, la luz que se dirige hacia la superficie puede reflejarse hacia atrás lejos de la superficie del sustrato reflectante.

De manera adecuada, la aplicación de una estructura liquidofóbica a un sustrato reflectante permite que el sustrato mantenga sus propiedades reflectantes después del contacto con un líquido. Como se utiliza en el presente documento, el término "propiedades reflectantes" se refiere a la capacidad de una superficie de recuperar parte o la totalidad de la luz que incide en la superficie. Esto incluye rebotar todas las longitudes de onda de luz que golpea una superficie, así como rebotar al menos algunas de las longitudes de onda de luz que golpean una superficie. Por lo tanto, las propiedades reflectantes se refieren tanto a la eficiencia de la luz de rebote (es decir, la intensidad que se refleja) como a la integridad del espectro que se refleja, es decir, el porcentaje de longitudes de onda que se recuperan. Adecuadamente, la luz se devuelve a un receptor o detector. Por ejemplo, la figura 3B muestra una esfera reflectante 306 que ha sido revestida con un sustrato fóbico líquido y contactada con una muestra de sangre, una esfera 308 que no ha sido tratada con un sustrato fóbico líquido y ha sido contaminada por contaminantes de una muestra de sangre, y una esfera 310 que ha sido tratado con un sustrato fóbico líquido y sin contacto con sangre. Como se muestra, la esfera 306 mantiene sustancialmente sus propiedades reflectantes después de ser contactada con una muestra de sangre similar a la esfera 310 que no ha sido puesta en contacto con sangre, mientras que la esfera 308 muestra una degradación significativa en las propiedades reflectantes después de dicho contacto sanguíneo. En realizaciones ejemplares, al menos aproximadamente el 100% de la luz que golpea una superficie se recupera, o al menos aproximadamente el 95%, al menos aproximadamente el 90%, al menos aproximadamente el 85%, al menos aproximadamente el 80%, al menos aproximadamente el 75%, al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 65%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 55%, al menos aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 45%, al menos aproximadamente 40%, etc., de la luz es se recuperó de un sustrato que comprende una superficie texturizada submicrométrica y un recubrimiento fóbico líquido como se describe aquí.

La adición de una estructura liquidofóbica a la superficie de un sustrato reflectante limita o evita el ensuciamiento en la superficie del sustrato de manera que el sustrato reflectante mantenga al menos aproximadamente el 50% de sus propiedades reflectantes después del contacto con un líquido. Es importante que la estructura liquidofóbica no afecte significativamente las características reflectantes del sustrato reflectante. En realizaciones adecuadas, el sustrato refleja al menos aproximadamente el 50% de la luz que incide en una superficie (es decir, mantiene al menos aproximadamente el 50% de sus propiedades reflectantes). Más adecuadamente, un sustrato mantiene al menos aproximadamente 55%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 65%, al menos

aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 75%, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 90%, al menos aproximadamente 95%, al menos aproximadamente 99% o aproximadamente 100% de sus propiedades reflectantes. Como se utiliza en el presente documento, el término "mantener sustancialmente" como se utiliza para referirse a las características reflectantes de un sustrato reflectante se utiliza para indicar que el sustrato mantiene al menos aproximadamente el 50% de sus propiedades reflectantes después del contacto con un líquido.

En otras realizaciones, la presente invención proporciona métodos para mantener sustancialmente las propiedades reflectantes de un sustrato reflectante que comprende disponer una estructura liquidofóbica sobre una superficie del sustrato, en el que las propiedades reflectantes se mantienen sustancialmente después de que el sustrato se pone en contacto con un líquido.

Como se indicó anteriormente, como en la FIG. 1A, en ejemplos, una estructura liquidofóbica está dispuesta directamente sobre la superficie del sustrato. Los sustratos reflectantes ejemplares se describen en todas partes e incluyen películas reflectantes y puntos marcadores, así como objetos reflectantes tales como esferas o cubos reflectantes. Como se indica en el presente documento, las estructuras liquidofóbicas incluyen estructuras hidrófobas, lipidofobas, homófobas y anfifobas. De acuerdo con la invención, las estructuras liquidofóbicas son recubrimientos hidrófobos, que son recubrimientos orgánicos perfluorados, por ejemplo, recubrimientos de silano perfluorados.

En los ejemplos, una estructura liquidofóbica, por ejemplo, un recubrimiento hidrófobo, se dispone directamente (por ejemplo, como en la figura 1A) sobre la superficie de un sustrato reflectante. Los métodos para desechar tales estructuras y recubrimientos incluyen, pero no se limitan a, pintura, pulverización, estratificación, inmersión, recubrimiento por rotación, aplicación, deposición por evaporación, etc. Como se muestra en la FIG. 1B, adecuadamente una estructura liquidofóbica, por ejemplo, un recubrimiento hidrófobo, está dispuesta sobre una superficie 106 estructurada submicrométrica.

La disposición de estructuras liquidofóbica sobre la superficie del sustrato 102 reflectante requiere adecuadamente que la superficie del sustrato 102 comprenda grupos químicos apropiados para facilitar la difusión y/o unión de las estructuras liquidofóbica al sustrato. Por ejemplo, en aplicaciones donde una capa orgánica perfluorada está dispuesta sobre el sustrato, los grupos químicamente reactivos que se acoplan a la capa a menudo se requieren en el sustrato, como los silanoles en la superficie de un sustrato sobre el cual se va a colocar una capa de silano perfluorado que se va a disponer, para facilitar el acoplamiento de silano.

Se aplica una capa adhesiva a la superficie del material reflectante para facilitar la interacción entre las estructuras liquidofóbica y el material reflectante.

Una superficie estructurada submicrométrica, por ejemplo, una superficie nanoestructurada, se genera primero sobre la superficie de un sustrato reflectante, y luego se puede disponer una estructura liquidofóbica (por ejemplo, revestimiento hidrófobo) sobre la superficie estructurada submicrométrica. Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 1C, donde un sustrato 102 reflectante comprende una superficie estructurada submicrométrica, tal como una superficie 108 nanoestructurada, que se ha generado en la superficie del sustrato. La estructura 104 liquidofóbica se puede disponer directamente sobre la superficie 108 subestructurada/nanoestructurada submicrométricamente usando cualquiera de los métodos descritos en este documento. Los recubrimientos orgánicos perfluorados, como los recubrimientos de silano perfluorados, se disponen sobre sustratos reflectantes, superficie estructurada submicrométrica y superficies nanoestructuradas. En general, cuanto más estructurada sea una superficie, o mayor sea el área de superficie de un sustrato reflectante, es menos probable que la superficie sea propensa a ensuciarse después de la disposición de una estructura liquidofóbica (por ejemplo, un recubrimiento hidrófobo).

Se pueden usar varios métodos para generar una superficie estructurada submicrométrica en el reflectante. Adecuadamente, la superficie submicrométrica o nanoestructurada es ópticamente transparente. Por ejemplo, se puede generar una nanoestructura, como un nanocable, nanofibra, nanocristal, nanobarras, nanopartícula (por ejemplo, una nanopartícula esférica), nanoesfera, nanotubo, etc., en la superficie del material reflectante. En realizaciones ejemplares, se genera una nanofibra en la superficie de un material reflectante.

Como se divulga en la Solicitud de Patente de EE. UU. Pub. 20050181195 y la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 11/869,508, presentada el 9 de octubre de 2007, las nanofibras se refieren a nanoestructuras alargadas, caracterizadas típicamente por al menos una dimensión de sección transversal menor que aproximadamente 1000 nm, por ejemplo, menor que aproximadamente 500 nm, menor que aproximadamente 250 nm, menos de aproximadamente 100 nm, menos de aproximadamente 50 nm, menos de aproximadamente 40 nm, menos de aproximadamente 30 nm, menos de aproximadamente 20 nm, menos de aproximadamente 10 nm, o incluso aproximadamente 5 nm o menos. En muchos casos, la región o dimensión característica estará a lo largo del eje más pequeño de la estructura. Las nanofibras generalmente tienen un eje principal que es más largo que los otros dos ejes principales y, por lo tanto, tienen una relación de aspecto mayor que uno, una relación de aspecto de 2 o mayor, una relación de aspecto mayor que aproximadamente 10, una relación de aspecto mayor que aproximadamente 20 y, a menudo, una relación de aspecto superior a aproximadamente 100, 200, 500, 1000 o 2000.

- Las nanofibras para su uso en la práctica de la presente invención comprenden adecuadamente cualquiera de varios materiales diferentes y pueden fabricarse a partir de esencialmente cualquier material o materiales convenientes. En algunas realizaciones típicas de la presente, las nanofibras de la invención comprenden un material inorgánico o no de carbono. Además, en algunas realizaciones, las nanofibras comprenden silicio o un compuesto que contiene silicio (por ejemplo, un óxido de silicio). En ciertas realizaciones, las nanofibras varían en longitud de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 200 μm , o de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 100 μm , o de aproximadamente 20 nm o 50 nm a aproximadamente 500 nm. Adecuadamente, las nanofibras se recubrirán con un recubrimiento hidrófobo, lipofóbico, anfifóbico u otro liquidofóbico.
- El término nanofibra también puede incluir opcionalmente estructuras tales como, por ejemplo, nanocables, nanoalambres, nanofibras semiconductoras y nanotubos sin carbono (por ejemplo, nanotubos o nanotúbulos de boro) y similares. Además, en algunas realizaciones del presente documento, los nanocristales u otras nanoestructuras similares también se pueden usar en lugar de más nanofibras "típicas" para producir superficies liquidofóbicas. Por ejemplo, las nanoestructuras que tienen relaciones de aspecto más pequeñas (por ejemplo, que las descritas anteriormente), tales como nanobarras, nanotetrapodos, nanopostes (por ejemplo, nanopostes no de silicio), y similares, también se incluyen opcionalmente dentro de la definición de nanofibras aquí. Se pueden encontrar ejemplos de tales otras nanoestructuras opcionalmente incluidas, por ejemplo, en la solicitud PCT publicada No. WO 03/054953 y las referencias discutidas allí.
- De manera adecuada, las nanofibras para uso en la práctica de algunos ejemplos comprenderán materiales semiconductores o elementos semiconductores tales como los descritos en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 10/796.832, e incluirán cualquier tipo de semiconductor, incluido el grupo II-VI, grupo III-V, grupo IV-VI y grupo IV semiconductores. Los materiales semiconductores adecuados incluyen, entre otros, Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C (incluido el diamante), P, BN, BP, BA, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, Ge₃N₄, (Al, Ga, In)₂(S, Se, Te)₃, Al₂CO, y una combinación apropiada de dos o más de tales semiconductores. En otros ejemplos, las nanofibras pueden comprender materiales tales como metales, polisiliconas, polímeros, materiales aislantes, etc. Los metales adecuados incluyen, entre otros, Pd, Pt, Ni, W, Ru, Ta, Co, Mo, Ir, Re, Rh, Hf, Nb, Au, Ag, Fe, Al, WN₂ y TaN. Los materiales aislantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, SiO₂, TiO₂ y Si₃N₄.
- Los métodos comunes para fabricar nanofibras incluyen crecimiento sólido líquido de vapor (VLS), ablación con láser (crecimiento catalítico con láser) y evaporación térmica. Ver, por ejemplo, Morales et al. (1998) "Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires" *Science* 279, 208-211 (1998). En un enfoque ejemplar, se utiliza un proceso híbrido de ablación por láser pulsado/deposición química de vapor (PLA-CVD) para la síntesis de nanofibras semiconductoras con heteroestructuras ordenadas longitudinalmente. Ver, Wu et al. (2002) "Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires", *Nano Letters* 2: 83-86.
- En otro enfoque, se pueden usar sustratos y materiales formadores de monocapa de autoensamblaje (SAM), por ejemplo, junto con técnicas de impresión por microcontacto para fabricar nanofibras, tales como las descritas por Schon, Meng y Bao, "Self-assembled monolayer organic field-effect transistors", *Nature* 413: 713 (2001); Zhou et al. (1997) "Nanoscale Metal/Self-Assembled Monolayer/Metal Heterostructures", *Applied Physics Letters* 71: 611; y WO 96/29629 (Whitesides, et al., publicado el 26 de junio de 1996).
- El crecimiento de nanofibras, tales como nanocables, que tienen diversas relaciones de aspecto, incluidos nanocables con diámetros controlados, se describe, por ejemplo, en Gudixsen et al. (2000) "Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires" *J. Am. Chem Soc.* 122: 8801-8802; Cui et al. (2001) "Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires" *Appl. Phys. Lett.* 78: 2214-2216; Gudixsen et al. (2001) "Synthetic control of the diameter and length of single cristal semiconductor nanowires" *J. Phys. Chem B* 105: 4062-4064; Morales et al. (1998) "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires" *Science* 279: 208-211; Duan et al. (2000) "General synthesis of compound semiconductor nanowires" *Adv. Mater.* 12: 298-302; Cui et al. (2000) "Doping and electrical transport in silicon nanowires" *J. Phys. Chem B* 104: 5213-5216; Peng et al. (2000), *supra*; Puentes et al. (2001), *supra*; USPN 6,225,198 de Alivisatos et al., *Supra*; USPN 6.036.774 de Lieber et al. (14 de marzo de 2000) titulado "Method of producing metal oxide nanorods"; USPN 5.897.945 de Lieber et al. (27 de abril de 1999) titulado "Metal oxide nanorods"; USPN 5.997.832 de Lieber et al. (7 de diciembre de 1999) "Preparation of carbide nanorods"; Urbau et al. (2002) "Synthesis of single-crystalline perovskite nanowires composed of barium titanate and strontium titanate" *J. Am. Chem Soc.*, 124, 1186; Yun et al. (2002) "Fer roelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy" *Nano Letters* 2, 447; y las solicitudes PCT publicadas Nos. WO 02/17362 y WO 02/080280.
- La presente invención también se puede usar opcionalmente con estructuras que pueden estar fuera del rango de tamaño de las nanoestructuras típicas. Por ejemplo, Haraguchi et al. (USPN 5.332.910) describe nanoalambres que se usan opcionalmente aquí. Los bigotes semiconductores también son descritos por Haraguchi et al. (1994) "Polarization Dependence of Light Emitted from GaAs p-n junctions in quantum wire crystals" *J. Appl. Phys.* 75 (8): 4220-4225; Hiruma et al. (1993) "GaAs Free Standing Quantum Sized Wires", *J. Appl. Phys.* 74 (5): 3162-3171; Haraguchi et al. (1996) "Self Organized Fabrication of Planar GaAs Nanowhisker Arrays, and Yazawa (1993)

"Semiconductor Nanowhiskers" Adv. Mater. 5 (78): 577-579. Tales nanoalambres se emplean opcionalmente como componentes de nanofibras de las superficies de algunos ejemplos.

5 En otros ejemplos adicionales, los métodos para generar una superficie estructurada submicrométrica en la superficie de un sustrato reflectante incluyen la disposición de una capa de tamaño micrométrico (por ejemplo, de 1 a 10s de mm) o nanométrica (por ejemplo, de 1 a 100s de nm) partículas, por ejemplo, sílice coloidal o microesferas de sílice submicrométrica (por ejemplo, sílice o, en realizaciones, partículas de sílice pirógena), sobre el sustrato. Dichas partículas pueden disponerse directamente sobre el sustrato reflectante si la superficie comprende la carga superficial adecuada, o la superficie del sustrato reflectante puede tratarse primero para formar una capa de adhesión intermedia de modo que la superficie del sustrato tenga la carga adecuada. Por ejemplo, la superficie de un material reflectante puede tratarse para generar una superficie positiva. Así, en realizaciones adecuadas, la presente invención proporciona métodos para disponer una estructura liquidofóbica sobre un sustrato reflectante que comprende disponer una superficie estructurada submicrométrica sobre el sustrato reflectante y disponer una estructura liquidofóbica sobre la superficie estructurada submicrométrica.

15 Por ejemplo, una superficie de vidrio que se carga negativamente a pH 7 puede recubrirse con polilisina o alúmina soluble (o, por ejemplo, sumergiendo la superficie en tales soluciones) para hacer que la superficie se cargue positivamente a pH 7. Luego, Las micro o nanopartículas, por ejemplo, sílice o partículas de sílice ahumada (cargadas negativamente a pH 7), se pueden disponer en la superficie para adherirse a la superficie cargada positivamente.

20 En algunos ejemplos, se puede disponer una capa delgada de alúmina ópticamente transparente sobre la superficie del material reflectante, seguido de la generación de una superficie estructurada submicrométrica (que incluye una superficie nanoestructurada). Por ejemplo, la capa de alúmina puede simplemente calentarse, por ejemplo, en un líquido hirviendo como el agua, para formar una superficie submicrométrica o nanoestructurada. La generación de una superficie submicrométrica o nanoestructurada por calentamiento también se puede usar directamente en materiales que comprenden alúmina o aluminio, por ejemplo, la superficie de esferas reflectantes (discutido con mayor detalle en este documento).

25 Debe observarse que la superficie del sustrato reflectante puede ser lisa, o puede comprender una superficie submicrométrica (o de tamaño micrométrico), antes de la adición de una superficie estructurada submicrométrica. En realizaciones adicionales, la superficie del material reflectante puede ser rugosa (siempre que la rugosidad no afecte de manera perjudicial las propiedades reflectantes del material) antes de la adición de una estructura liquidofóbica. Los métodos ejemplares de rugosidad de una superficie incluyen rugosidad mecánica, rugosidad química, etc.

30 Después de la generación de una superficie estructurada submicrométrica sobre un sustrato reflectante, se puede disponer una estructura liquidofóbica sobre la superficie. Como se discute aquí, la estructura liquidofóbica es un recubrimiento orgánico perfluorado. Por lo tanto, en los ejemplos, una capa de silano perfluorada puede disponerse en una superficie estructurada submicrométrica que comprende sílice o, en algunas realizaciones, sílice pirógena

35 Como se discute en el presente documento, adecuadamente los métodos de la presente invención proporcionan superficies reflectantes que no se incrustan de manera que al menos el 50% de las propiedades reflectantes del sustrato reflectante se mantienen después del contacto con un líquido (incluyendo fluidos biológicos).

40 La presente invención también proporciona diversos artículos que comprenden sustratos reflectantes que se han recubierto con una estructura liquidofóbica usando los diversos métodos descritos en este documento. Por ejemplo, en una realización, la presente invención proporciona una esfera reflectante que comprende un recubrimiento hidrófobo sobre una superficie de la esfera, en el que la esfera mantiene sustancialmente sus propiedades reflectantes después de que la esfera se pone en contacto con un líquido.

45 En realizaciones adecuadas, las esferas reflectantes comprenden un revestimiento orgánico perfluorado, tal como un silano perfluorado. Tal revestimiento puede, en algunos ejemplos, estar dispuesto directamente sobre la superficie del material reflectante, o puede, en algunas realizaciones, estar dispuesto sobre una capa estructurada submicrométrica (por ejemplo, una capa de partículas de sílice) sobre el material reflectante. Como se discutió en su totalidad, adecuadamente la esfera reflectante mantiene al menos aproximadamente el 50% de sus propiedades reflectantes después del contacto con un líquido, por ejemplo, un fluido biológico.

50 Los métodos, objetos y productos de la presente divulgación tienen aplicaciones en diversas áreas. Por ejemplo, se pueden usar películas reflectantes, cintas reflectantes, telas reflectantes y puntos marcadores en varios métodos para marcar, ubicar y rastrear el movimiento. Las aplicaciones de puntos marcadores reflectantes en telas se pueden usar en trajes ficticios de prueba de choque, en aplicaciones industriales como el seguimiento de estudios de tiempo en movimiento, en puntos o marcadores de detección de movimiento (por ejemplo, marcadores reflectantes en los uniformes de los bomberos), etc.

55 En las realizaciones, las esferas reflectantes de la presente invención pueden usarse en aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, las esferas reflectantes se pueden usar en aplicaciones médicas como en relación con robótica quirúrgica y sistemas de navegación. En tales aplicaciones, se colocan esferas reflectantes (u otros objetos con forma) en un

instrumento o aparato quirúrgico. Diodos emisores de luz que emiten luz (por ejemplo, luz infrarroja), colocados con cámaras, y luego iluminan las esferas reflectantes. La luz reflejada es luego capturada por la cámara y luego alimentada a un ordenador, que traduce la información para formar un mapa anatómico o diagrama posicional del instrumento. La patente de los Estados Unidos No. 6,351,659 describe un sistema de referencia que utiliza tales esferas reflectantes. El sistema de referencia funciona con reflectores pasivos en lugar de emisores de señal activos, este sistema de referencia se emplea para operaciones, incluidos instrumentos y aparatos neuroquirúrgicos empleados en la operación. El sistema implica la aplicación de una fuente de radiación infrarroja preferiblemente, al menos dos cámaras de mapeo o referencia y una unidad de ordenador con un terminal de pantalla gráfica conectado a las cámaras. El sistema de referencia de reflector comprende al menos dos reflectores que pueden aplicarse de manera reemplazable a través de adaptadores a instrumentos o aparatos empleados en la operación, es decir, en una disposición que es exclusivamente característica de este conjunto de reflectores. Cada instrumento quirúrgico refleja una imagen que puede detectarse exclusivamente para el instrumento en cuestión.

Los procedimientos médicos que usan un sistema de navegación quirúrgico en un paciente comprenden adecuadamente colocar una o más esferas reflectantes en un instrumento o aparato quirúrgico. Adecuadamente, las esferas reflectantes comprenden un recubrimiento fóbico líquido (por ejemplo, un recubrimiento hidrófobo) sobre una superficie de las esferas. Como se describe aquí, el uso de un recubrimiento fóbico líquido permite que las esferas mantengan sustancialmente sus propiedades reflectantes después de que las esferas se ponen en contacto con un fluido biológico. Luego se ilumina una luz sobre las esferas reflectantes. La luz reflejada de las esferas se captura con una cámara u otro dispositivo adecuado. La ubicación y/o posición de las esferas se registran y/o rastrean. Adecuadamente, las ubicaciones relativas y/o posiciones de cualquiera de a) las esferas, b) la anatomía del paciente (por ejemplo, ubicación de huesos, piel, órganos, músculos, vasos sanguíneos, etc.) y/o c) el instrumento o los aparatos se registran, rastreando así la ubicación y/o posición del instrumento, y/o el aparato, y/o la anatomía del paciente entre sí. Por lo tanto, las ubicaciones y/o posiciones de los diversos elementos pueden determinarse entre sí de manera que se pueda preparar un mapa anatómico del paciente, o un diagrama de posición/ubicación del instrumento o aparato que muestre el instrumento o aparato en relación con la anatomía de un paciente, y/o en relación a sí mismo.

Como se ha discutido en su totalidad, adecuadamente la esfera reflectante comprende un recubrimiento hidrófobo que comprende una superficie estructurada submicrométrica en la superficie de la esfera y un recubrimiento hidrófobo dispuesto en la superficie estructurada submicrométrica. Los recubrimientos hidrófobos adecuados son recubrimientos orgánicos perfluorados. En realizaciones ejemplares, la esfera reflectante comprende una capa subestructurada de partículas de sílice y un revestimiento de silano perfluorado sobre las partículas de sílice. Como se señala aquí, adecuadamente las esferas reflectantes mantienen sustancialmente sus propiedades reflectantes después del contacto con un fluido biológico de manera que al menos el 70% de la luz reflejada (por ejemplo, al menos el 80% o al menos el 90%) de la esfera es capturada por la cámara u otro dispositivo.

El uso de materiales reflectantes sin ensuciamiento de la presente invención puede eliminar la necesidad de limpiar o reemplazar los materiales reflectantes en las diversas aplicaciones, ahorrando así tiempo, por ejemplo, en un entorno industrial (por ejemplo, reemplazo de máquina) o quirúrgico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sustrato reflectante que comprende una esfera reflectante que está configurada para colocarse en un instrumento quirúrgico para su uso en sistemas quirúrgicos robóticos y de navegación, la esfera reflectante comprende:
- una capa de adhesión en una superficie de la esfera que tiene una primera carga;
- 10 una superficie estructurada submicrométrica que comprende nanopartículas de sílice pirógena adheridas a la capa de adhesión y que tienen una segunda carga opuesta a la primera carga; y
- una estructura liquidofóbica que comprende un recubrimiento orgánico perfluorado en la superficie estructurada submicrométrica de la esfera, en la que la esfera mantiene sustancialmente sus propiedades reflectantes después de que la esfera se pone en contacto con un líquido.
- 15 2. El sustrato reflectante de la reivindicación 1, en el que el sustrato es un sustrato retrorreflectante.
3. El sustrato reflectante de la reivindicación 1, en el que la estructura liquidofóbica comprende un recubrimiento superhidrófobo.
- 20 4. El sustrato reflectante de la reivindicación 1, en el que el sustrato mantiene al menos el 70% de sus propiedades reflectantes después del contacto con un líquido.
5. El sustrato reflectante de la reivindicación 1, en el que el sustrato mantiene sus propiedades reflectantes después del contacto con un fluido biológico.
- 25 6. El sustrato reflectante de la reivindicación 1, en el que el revestimiento orgánico comprende un revestimiento hidrófobo de silano perfluorado.
7. Un método para disponer una estructura liquidofóbica en una esfera reflectante que está configurada para colocarse en un instrumento quirúrgico para su uso en sistemas quirúrgicos robóticos y de navegación, que comprende:
- 30 generar una superficie estructurada submicrométrica adhiriendo nanopartículas de sílice pirógena en una capa de adhesión en una superficie de la esfera reflectante, la capa de adhesión tiene una primera carga opuesta a una segunda carga de la superficie estructurada submicrométrica; y
- 35 disponer una estructura liquidofóbica que comprende un recubrimiento orgánico perfluorado sobre la superficie estructurada submicrométrica.
8. Un método para mantener sustancialmente las propiedades reflectantes de una esfera reflectante, que está configurado para colocarse en un instrumento quirúrgico para su uso en sistemas quirúrgicos robóticos y de navegación, que comprende el método de la reivindicación 7, en el que las propiedades reflectantes se mantienen sustancialmente después que la esfera se pone en contacto con un líquido.
- 40 9. El método de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que la disposición comprende disponer un recubrimiento superhidrófobo sobre la esfera.
- 45 10. El método de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que la disposición de un recubrimiento fóbico líquido comprende la disposición de un recubrimiento de silano perfluorado sobre las partículas de sílice.
- 50 11. El método de la reivindicación 8, en el que se mantienen al menos el 70% de las propiedades reflectantes del sustrato reflectante.
12. El método de la reivindicación 8, en el que las propiedades reflectantes se mantienen sustancialmente después de que la esfera se pone en contacto con un fluido biológico.
- 55 13. El método de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que la disposición de una estructura liquidofóbica comprende la disposición de un recubrimiento de silano perfluorado en la capa de nanopartículas de sílice.

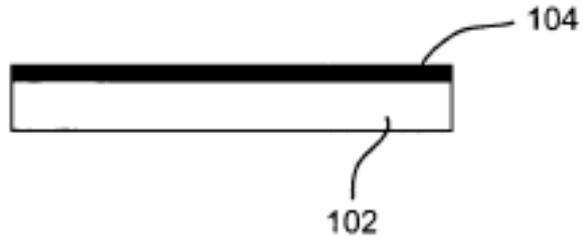


FIG. 1A

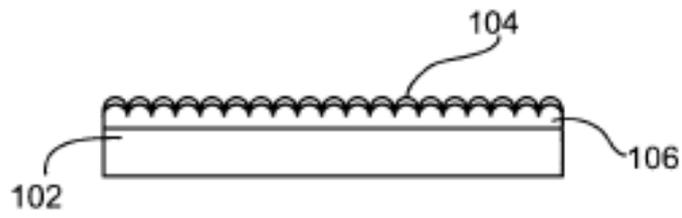


FIG. 1B

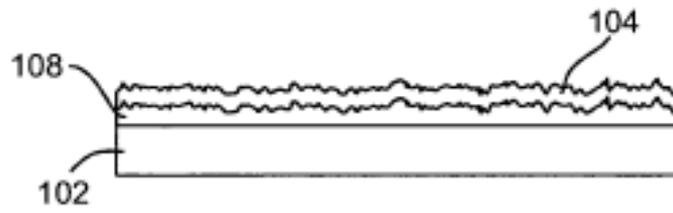


FIG. 1C

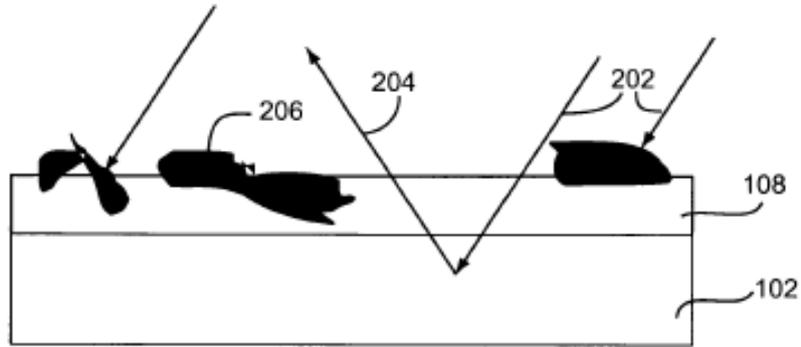


FIG. 2A

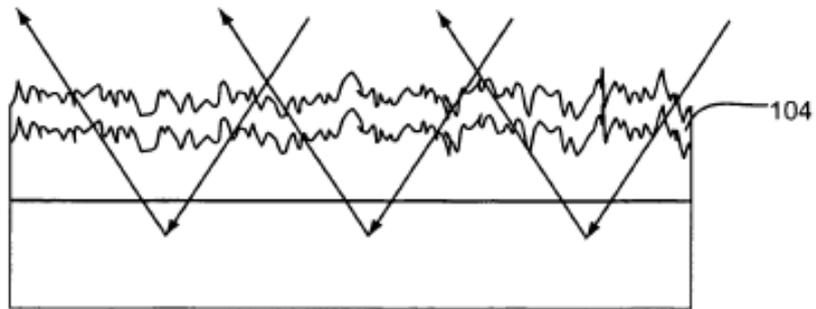


FIG. 2B

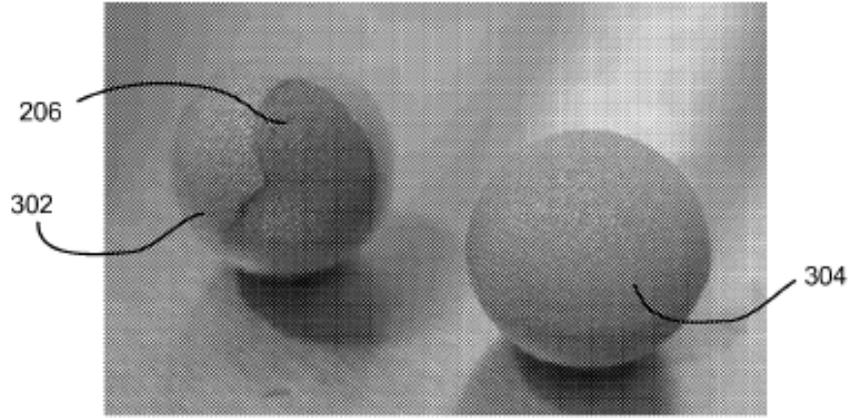


FIG. 3A

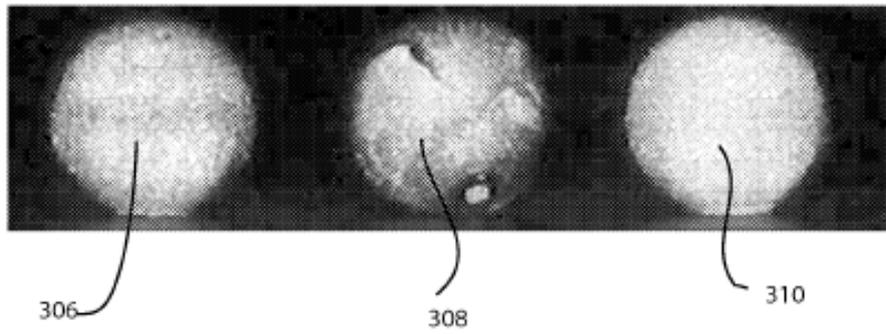


FIG. 3B