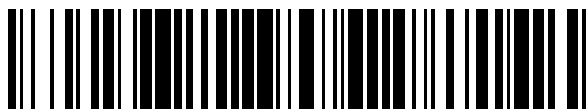


19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 386 885**

21 Número de solicitud: 201130164

51 Int. Cl.:
G01N 33/551 (2006.01)
G01N 33/48 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **08.02.2011**43 Fecha de publicación de la solicitud: **04.09.2012**43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
04.09.201271 Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS
Serrano, 117
28006 MADRID, ES**72 Inventor/es:
**VECIANA MIRÓ, JAUME;
ROVIRA ANGULO, CONCEPCIÓ;
MAS TORRENT, MARTA;
DELGADO SIMAO, CLAUDIA y
VERA SAZ, FRANCISCO**74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier54 Título: **INTERRUPTOR MOLECULAR HIDROFÓBICO-HIDROFÍLICO, DISPOSITIVO QUE LO CONTIENE Y PROCEDIMIENTO PARA EL CONTROL DE LA HIDROFOBICIDAD EN SUPERFICIE.**

57 Resumen:

Interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico, dispositivo que lo contiene y procedimiento para el control de la hidrofobicidad en superficie

El interruptor comprende un sustrato sólido que lleva anclado en su superficie moléculas de policlorotrifenilmetilo (PTM) funcionalizadas y en un estado de oxidación radical o anión, tal que proporcionan una superficie hidrofóbica, una superficie hidrofílica o una superficie con zonas hidrofóbicas y zonas hidrofílicas, y medios para cambiar reversiblemente dicho estado de oxidación de radical a anión o viceversa y localmente en el sustrato.

La invención también se refiere al dispositivo de memoria que contiene dicho interruptor así como un módulo de acondicionamiento de la señal y un módulo de tratamiento de la misma.

El interruptor y dispositivo que lo contiene tienen especial aplicación en el campo de la microfluídica, como dispensadores de biomoléculas o biosensores, en la fabricación de etiquetas o marcadores o en el campo de las superficies autolimpiantes.

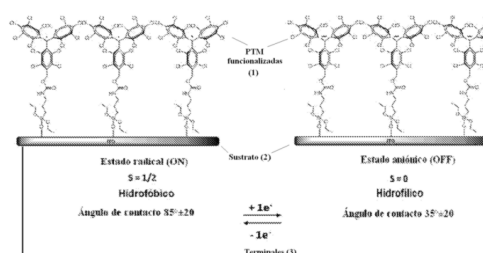


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico, dispositivo que lo contiene y procedimiento para el control de la hidrofobicidad en superficie.

La presente invención se refiere a un interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico de superficie que comprende un sustrato con moléculas de policlorotriifenilmetilo (PTM), y los medios adecuados para cambiar reversiblemente y localmente las propiedades hidrofóbicas en dicho sustrato.

El interruptor y dispositivo que lo contiene son de especial aplicación en el campo de superficies auto-limpiantes o en el campo de la microfluídica, aunque también presentan otras aplicaciones tal y como se describirá más adelante.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se conocen desde hace tiempo moléculas biestables que se comportan como interruptores en solución. En particular, existe un elevado interés en sistemas que puedan convertirse reversiblemente entre dos estados de oxidación que sean estables y que sus propiedades físicas difieran en ambos estados de oxidación con el principal objetivo de desarrollar dispositivos de memoria.

Por otra parte, la ingeniería de superficie molecular tiene como principal objetivo diseñar superficies con propiedades específicas mediante la funcionalización con moléculas seleccionadas adecuadamente. Una propuesta innovadora en este campo es la preparación de superficies que respondan a estímulos externos, también conocidas como superficies inteligentes, que pueden operar como interruptores o bits de memoria que tienen una aplicación potencial como (bio)sensores y dispositivos (opto)electrónicos. Para conseguir este objetivo, se requieren sistemas biestables que puedan transformarse a partir de una señal externa y cuya transformación pueda medirse a través de una lectura no destructiva. Aunque los interruptores moleculares en solución se han estudiado durante mucho tiempo, los interruptores basados en monocapas generadas sobre superficies (SAMs), que son de crucial importancia para la implementación de dichos dispositivos, son todavía escasos y sólo se han descrito algunos pocos ejemplos (Liu, Z., Yasseri, A.A., Lindsey, J.S. & Bocina, D.F. Molecular memories that survive silicon device processing and real-world operation. *Science* 302, 1543-1545 (2003).

De estos sistemas, la mayoría están basados en moléculas que funcionan por reacciones foto- o electro-inducidas asociadas con cambios en su conformación, electroactividad, capacidad sensora química o absorción óptica.

Así pues, todavía no existe en el estado de la técnica un sistema biestable en estado sólido, que pueda transformarse a partir de una señal externa en superficies con carácter hidrofóbico o carácter hidrofílico y cuya transformación pueda medirse a partir de una lectura no destructiva.

No se ha descrito hasta la fecha un interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico o un dispositivo de memoria con elevada reversibilidad que permita generar superficies o zonas de dichas superficies hidrofóbicas o hidrofílicas, cuya hidrofobicidad sea además estable en el tiempo.

35 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Así pues, forma parte del primer aspecto de la presente invención desarrollar un interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico de superficie que comprende:

- un sustrato sólido que lleva anclado en su superficie moléculas de policlorotriifenilmetilo (PTM) funcionalizadas en un estado de oxidación radical o anión tal que proporcionan una superficie hidrofóbica, una superficie hidrofílica o una superficie con zonas hidrofóbicas y zonas hidrofílicas, y

- medios para cambiar reversiblemente dicho estado de oxidación de radical a anión o viceversa y localmente en dicho sustrato.

El interruptor de la invención se basa en un sustrato que lleva anclado radicales orgánicos electroactivos inmovilizados en el mismo, que pueden convertirse reversiblemente y química o electroquímicamente a la forma anión o radical según se desee. Este sistema biestable molecular se comporta como un interruptor redox a partir del cual una entrada eléctrica o química transforma la superficie en hidrofóbica o hidrofílica, en condiciones de presión y temperatura ambiente.

Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado que los dos estados de oxidación radical-anión se mantienen estables en el tiempo sin la necesidad de mantener el estímulo aplicado para cambiar el estado de oxidación. Dicha característica proporciona la base para la obtención de un dispositivo de memoria no volátil.

El sustrato utilizado en el interruptor de la invención puede ser de material conductor o no-conductor.

Cuando el sustrato es conductor los medios utilizados para cambiar el estado de oxidación pueden ser terminales, lo que hace el interruptor más versátil.

También ventajosamente, el interruptor según la invención presenta elevada sensibilidad. Con el interruptor de la invención se consigue un cambio de la hidrofobicidad con una entrada de tensión de tan sólo +0,1V (respecto a un hilo de plata) que convierte dicha molécula de PTM en el radical y la superficie del sustrato en hidrofóbica, y al mismo tiempo con una entrada de tensión de tan sólo -0,1V (respecto a un hilo de plata) se convierte dicha molécula de PTM en el anión y la superficie del sustrato en hidrofílica. Además, es sorprendente la velocidad de respuesta del interruptor que con un tiempo umbral de 1 s consigue cambiar de un estado de oxidación a otro y, en consecuencia, de hidrofóbico a hidrofílico o viceversa.

10 Opcionalmente, el interruptor según la invención puede obtenerse sobre un sustrato no-conductor, en cuyo caso los medios utilizados para cambiar el estado de oxidación son un agente químico oxidante o un agente químico reductor. En esta realización, el contacto de un agente oxidante con el sustrato convierte dicha molécula de PTM en el radical y la superficie en hidrofóbica, y el contacto con un agente reductor convierte dicha molécula de PTM en el anión y la superficie en hidrofílica.

15 Preferiblemente, dichos agentes químicos oxidantes son compuestos que contienen yodo, p-cloroanilo o Ag+. Un ejemplo de un compuesto que contiene Ag+ puede ser el nitrato de plata.

Preferiblemente, dichos agentes químicos reductores son hidróxidos o alcóxidos. Un ejemplo de un hidróxido puede ser el de tetrabutilamonio y un ejemplo de un alcóxido puede ser el ter-butóxido de potasio.

20 También preferiblemente dicho sustrato se selecciona entre óxido de indio-estaño (ITO), oro (Au), grafito, óxido de silicio (SiO₂) o silicio con una capa de su óxido nativa, preferiblemente de ITO. Es sabido que un experto con conocimientos generales en la materia puede utilizar como sustrato otros materiales sin por ello apartarse del alcance de la presente invención. Así, según sea el material del sustrato seleccionado, las moléculas de PTM se funcionalizarán con unos grupos u otros. Por ejemplo, cuando el sustrato es de óxido de indio-estaño o de óxido de silicio, dichas moléculas de PTM se funcionalizan con grupos silano o carboxílico, cuando el sustrato es de oro, dichas moléculas de PTM se funcionalizan con grupos funcionales tiol, disulfuro, tioacetato o tioalquilo y cuando el sustrato es de grafito, dichas moléculas de PTM se funcionalizan con grupos funcionales que comprenden cadenas alquílicas (C₅-C₃₀). Los grupos funcionales a seleccionar según el material del sustrato utilizado pueden encontrarse, por ejemplo, en Xia, Y & Whitesides, G. M. *Soft lithography*, Angewandte Chemical International Edition 37, 550-575 (1998).

30 La funcionalización de las moléculas PTM permite la inmovilización o el anclado de éstas sobre el sustrato y, por lo tanto, la obtención del interruptor según la invención. Cabe destacar que dichas moléculas de PTM funcionalizadas pueden estar ancladas mediante enlaces covalentes, electrostáticas o mediante interacciones moleculares débiles. La versatilidad del interruptor según la presente invención permite la inmovilización de micro- o nanopartículas de agregados de dichas moléculas de PTM funcionalizadas o la inmovilización de dendrit de dichas moléculas de PTM funcionalizadas.

Aunque a priori es preferible la inmovilización de las moléculas de PTM mediante enlaces covalentes que aseguran un anclado más fuerte de las moléculas en la superficie del sustrato, según la aplicación final del interruptor o dispositivo de memoria de acuerdo con la invención puede ser preferible la inmovilización de las moléculas de PTM mediante interacciones moleculares débiles.

40 Ventajosamente, la elevada sensibilidad de la superficie molecular no requiere de sofisticados sistemas para aplicar el estímulo externo al sustrato. Por tanto, el interruptor o dispositivo de memoria que lo contiene puede utilizarse sobre cualquier tipo de superficie que pueda conducir una tensión de tan sólo ±0,1V o que presente mojabilidad cuando se prefiera la utilización de un agente químico. Sorprendentemente, el interruptor y dispositivo que lo contiene no requiere de la aplicación continua de un estímulo externo para mantener su capacidad hidrofóbica o hidrofílica, sino tan sólo el estímulo para activar dicho interruptor a su estado hidrofóbico o hidrofílico. Así, los autores de la invención han determinado que cuando dicha molécula de PTM está inmovilizada sobre el sustrato y activada a su estado de oxidación radical, se obtiene un ángulo de contacto de 85°±20 y cuando su estado de oxidación es aniónico de 35°±20. Por otro lado, cuando se aumenta la rugosidad de la superficie empleando para ello micro- o nanopartículas de agregados o de dendritas de moléculas de PTM inmovilizadas sobre el sustrato y activadas a su estado de oxidación radical, se obtiene un ángulo de contacto de 150°±20 y en su estado de oxidación aniónico un ángulo de contacto de 35°±20.

También ventajosamente, con el interruptor según la invención pueden diseñarse superficies con zonas hidrofóbicas y con zonas hidrofílicas con además una excepcional estabilidad en el tiempo y una excelente reversibilidad y reproducibilidad.

55 A tal efecto, la invención proporciona un interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico de superficie que comprende un sustrato sólido que lleva anclado o inmovilizado en su superficie moléculas de policlorotrifetilmetilo

(PTM) funcionalizadas, en un estado de oxidación radical o anión y medios para cambiar reversiblemente dicho estado de oxidación de radical a anión o viceversa y localmente en el sustrato. Los PTM son moléculas electroactivas que pueden interconvertirse reversiblemente a su forma aniónica por reducción/oxidación química o electroquímica proporcionando en sus dos estados de oxidación propiedades de hidrofobicidad muy diferentes.

5 Los autores de la presente invención han encontrado que monocapas moleculares de derivados de PTM anclados covalentemente o con interacciones moleculares débiles sobre una superficie conductora o no-conductora se comportan como interruptores moleculares muy robustos en condiciones de presión y temperatura ambiente, son totalmente reversibles y estables en el tiempo, lo que los hace muy atractivos para la fabricación de dispositivos de memoria útiles por sus propiedades de hidrofobicidad.

10 En consecuencia, estos interruptores moleculares son adecuados para la fabricación de dispositivos de memoria en los que un estímulo químico o eléctrico se traduce en un cambio en las propiedades de hidrofobicidad de una superficie, y en los que una vez desaparece el estímulo se mantiene la propiedad hidrofóbica en el tiempo hasta la aplicación de un nuevo estímulo. Por tanto, el dispositivo comprende dicho interruptor conjuntamente con un módulo de acondicionamiento de la señal y un módulo de tratamiento de la misma.

15 Ventajosamente, el interruptor puede diseñarse con toda la superficie hidrofóbica o hidrofílica o con la superficie con zonas hidrofóbicas y zonas hidrofílicas y, por lo tanto, con una superficie con propiedades de hidrofobicidad locales.

20 Así, el diseño de un patrón hidrofóbico y/o hidrofílico puede obtenerse utilizando técnicas convencionales conocidas por el experto en la materia como, por ejemplo mediante la técnica de litografía blanda como "*microcontact printing*" con aplicaciones diversas.

25 El campo de la microfluídica se basa en el control y manipulación de fluidos que están geoméricamente confinados a escala sub-milimétrica. La posibilidad de fabricar canales hidrofóbicos o hidrofílicos es de elevado interés en este campo. Así pues, con el interruptor y dispositivo de memoria según la invención pueden dirigirse las (bio)moléculas y, por tanto, éstas pueden confinarse en determinadas zonas según su naturaleza y liberarse después mediante la aplicación de un estímulo externo. Una posible aplicación en el campo de la microfluídica puede ser el diseño de canales hidrofóbicos e hidrofílicos en un sustrato determinado para la liberación de fármacos.

30 Otra aplicación de los interruptores hidrofílicos/hidrofóbicos o dispositivos de memoria que los contiene puede ser la de dispensadores de biomoléculas o biosensores, ya que dependiendo del carácter de la superficie las biomoléculas tendrán una afinidad y quedarán retenidas o, por lo contrario, las interacciones entre componente activo y sustrato serán de carácter más repulsivo expulsando las biomoléculas.

El diseño de patrones en superficie también tiene un interés para la fabricación de etiquetas o marcadores ya que utilizando el interruptor o dispositivo de memoria según la invención puede dirigirse un determinado colorante o especie fluorescente a unas zonas específicas de la superficie.

35 El control de la hidrofobicidad de una superficie es también de elevado interés en el campo de las superficies auto-limpiantes, puesto que cuando están en su carácter hidrofílico el agua puede mojar bien la superficie disolviendo la suciedad presente, pero al convertirse en su estado hidrofóbico, se expulsa fácilmente el agua que contiene la suciedad.

40 Por tanto, los interruptores según la invención representan una plataforma adecuada para el control de la energía de superficie ya que en función del estado de oxidación (radical *respecto* anión) existe un gran cambio en el carácter hidrofóbico de la superficie: los radicales de PTM tienen una cabeza muy apolar y por lo tanto repelen el agua, mientras que una especie cargada aniónicamente es mucho más polar.

45 Otro objetivo de la invención es el control de la hidrofobicidad de superficies (Au, grafito, ITO, SiO₂) mediante el anclado de PTM funcionalizados con grupos de unión adecuados o mediante el anclado de nanoestructuras o dendritas basadas en PTM funcionalizadas sobre dichas superficies que con medios que permiten reducir químicamente o electroquímicamente las PTMs se conmuta el carácter hidrofóbico de la superficie en hidrofílico o viceversa.

50 Por tanto, en un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para controlar reversiblemente y localmente la hidrofobicidad de una superficie, cuya superficie comprende un interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico según se ha definido más arriba, que comprende las etapas de:

i) diseñar sobre dicha superficie un patrón que presenta zonas destinadas a ser hidrofóbicas y/o hidrofílicas,

ii) activar dicha zona destinada a ser hidrofóbica mediante la aplicación de una tensión de +0,1V o la adición de un agente oxidante, y/o

iii) activar dicha zona destinada a ser hidrofílica mediante la aplicación de una tensión de $-0,1V$ o la adición de un agente reductor, y

iv) repetir las etapas ii)-iii) tantas veces como se desee cambiar reversiblemente y localmente dicha superficie de hidrofóbica a hidrofílica o viceversa.

5 Los autores de la presente invención han encontrado que para la fabricación y diseño de las superficies de un sustrato en las que se desee combinar el carácter hidrofóbico e hidrofílico en diferentes zonas o regiones de la superficie del sustrato, pueden utilizarse técnicas de litografía blanda como, por ejemplo, tirada por contacto y/o litografía por inmersión. El diseño de un patrón con zonas hidrofóbicas y/o zonas hidrofílicas puede llevarse a cabo de acuerdo con cualquiera de las estrategias que se describen a continuación:

10 a) anclado de radicales de moléculas de PTM funcionalizadas sobre un sustrato sólido hidrofílico en las zonas destinadas a ser hidrofóbicas;

b) anclado de radicales de moléculas de PTM funcionalizadas sobre toda la superficie de un sustrato sólido y, a continuación, reducción de dichos radicales al anión mediante el contacto local de las zonas destinadas a ser hidrofílicas con un sello polimérico que lleva un agente reductor; o

15 c) anclado de radicales de moléculas de PTM funcionalizadas en toda la superficie de un sustrato que presenta partes conductoras y partes no conductoras y, a continuación, con terminales entre partes conductoras, aplicación de tensión para reducir dichos radicales al anión en las zonas destinadas a ser hidrofílicas. La figura 4 esquematiza las diferentes estrategias seguidas.

20 Así pues, todas estas estrategias permiten obtener, por ejemplo, canales hidrofóbicos e hidrofílicos, cuyas propiedades son capaces de sintonizarse cambiando el estado redox de las moléculas. La fabricación de áreas con diferentes características hidrofóbicas es de especial importancia en el campo de la microfluidica.

FIGURAS

25 En las figuras, la figura 1 esquematiza un interruptor basado en moléculas de PTM sobre una superficie conductora de ITO, donde (1) representa las moléculas de PTM funcionalizadas sobre un sustrato (2) con terminales (3) para cambiar reversiblemente dicho estado de oxidación de radical a anión o viceversa de las moléculas (1). Cada estado muestra una propiedad magnética debido al espín de las moléculas ancladas y una hidrofobicidad diferente: el radical muestra un espín $S=1/2$ con un ángulo de contacto de $85^\circ \pm 20$ y el anión con un espín $S=0$ y un ángulo de contacto de $35^\circ \pm 20$.

30 La figura 2 muestra las características electroquímicas del interruptor de la figura 1. La figura 2a muestra el voltamograma cíclico (CV) a diferentes velocidades de barrido (50, 100, 150, 200 mV/s) del interruptor cuando se aplica un voltaje al sustrato de ITO respecto a un hilo de plata en una solución de electrolito de 0,02M de tetrabutilamonio hexafluorofosfato en acetonitrilo. En el interior de la figura se muestra un diagrama de la corriente anódica respecto a la velocidad de escaneo. La figura 2b muestra la intensidad de corriente anódica y catódica registrada durante nueve ciclos consecutivos CV a 100 mV/s donde puede observarse la excelente recuperación de los valores de corriente desde los estados ON (radical) y OFF (anión) mostrando la elevada reversibilidad del sistema.

35 La Figura 3 muestra un interruptor molecular que lleva moléculas PTM ancladas en la superficie de un sustrato de oro (Au) donde en su estado de oxidación radical presenta un ángulo de contacto de 90° y en su estado de oxidación aniónico un ángulo de contacto de 27° .

40 La Figura 4 muestra las diferentes estrategias para obtener una superficie con un diseño que contiene zonas de carácter hidrofílico y zonas de carácter hidrofóbico. Se proponen tres vías diferentes para el diseño de un patrón con zonas hidrofóbicas y zonas hidrofílicas en una superficie (i-iii).

45 La Figura 5 muestra las gráficas de estabilidad en el tiempo de la hidrofobicidad de un interruptor molecular de PTM sobre ITO en los estados de radical (arriba) y de anión (abajo) cuando se aplica un voltaje de $+0,3V$ y $-0,3V$, respectivamente. La intensidad de la hidrofobicidad se mantiene en el tiempo lo que demuestra que una vez el interruptor se encuentra en un estado, este es muy estable.

La Figura 6 muestra la durabilidad del interruptor de PTM a lo largo de 7 días. La interconversión entre los dos estados se realizó aplicando pulsos de voltajes $+0,3V$ y $-0,3V$ y se registró la hidrofobicidad de las dos especies estables (radical y anión).

50 La Figura 7 muestra la secuencia de pulsos de voltaje de escribir-leer-borrar-leer ($+0,3V/0V/-0,3V/0V$ respecto Ag(s)) aplicados al dispositivo de memoria que contiene el interruptor de PTM.

La Figura 8 muestra un patrón diseñado mediante técnicas de litografía blanda como el *microcontact*

printing sobre una superficie. A partir de una imagen por fluorescencia pueden apreciarse los círculos donde se encuentran los radicales de PTM con un diámetro de 5µm, siendo el resto superficie de ITO sin moléculas.

ESTUDIO DEL TIEMPO DE RESPUESTA

- El tiempo de respuesta del interruptor se midió por voltametría cíclica aplicando la aproximación de Laviron's a la teoría de Butler-Volmer theory, en la que se obtuvo una constante de transferencia electrónica de 19 s^{-1} . La velocidad de respuesta del dispositivo también puede estudiarse observando la hidrofobicidad en el tiempo cuando se aplican pulsos de voltajes de 30s de +0,3V y -0,3V al sustrato funcionalizado de ITO. En los dos procesos de conversión hay una componente a la respuesta muy inmediata que domina el proceso y una segunda componente más lenta que depende de la difusión de los iones. En aproximadamente 1 s (o 87 ms) la hidrofobicidad alcanza un 95 % (o un 20 %) de su valor máximo.

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD-DURABILIDAD EN EL TIEMPO

- Una vez el interruptor se encuentra en un estado, éste es muy estable puesto que el carácter hidrofóbico o hidrofílico se mantienen constantes en el tiempo (Figura 5). La capacidad del interruptor se estudió al cabo de varios días, observándose que sus propiedades se mantenían en el tiempo y, por lo tanto, demostrando su estabilidad en los dos estados de oxidación. A continuación se estudió la durabilidad del interruptor de PTM a lo largo de 7 días. La interconversión entre los dos estados se realizó aplicando pulsos de voltajes +0,3 y -0,3 V y se registró la hidrofobicidad de las dos especies estables (radical y anión) tal y como puede observarse en la Figura 6 adjunta.

EJEMPLOS

20 **Ejemplo 1. Obtención del interruptor.**

- Se sintetiza el derivado de policlorotriphenilmetilo (PTM) 1-1'bis(feniletlenilo)-bis[(2,3,5,6-(tetraclorofenil)bis(pentaclorofenil)]metilo disulfuro que contiene un grupo disulfuro. Se prepara una monocapa molecular de dicha molécula sobre un sustrato de oro mediante la inmersión del sustrato en una disolución 1 mM del radical de PTM en tolueno durante 24 horas. El ángulo de contacto sobre la superficie de una gota de agua (de aproximadamente 5 microlitros) es de 92°, indicando su alta hidrofobicidad. Se sumerge el sustrato en una disolución 2 mM del agente reductor hidróxido de tetrabutiamonio durante 5 minutos, de forma que el PTM radical se reduce a su forma aniónica. Se observa que cuando se deposita ahora una gota de agua el ángulo de contacto de la gota con la superficie es de 27°, y, por consiguiente la superficie es hidrofílica.

Ejemplo 2. Obtención del dispositivo de modulación del carácter hidrofóbico/hidrofílico de una superficie.

- Una superficie de óxido de silicio que contiene canales de oro se sumerge 24 en una disolución 1 mM del PTM del ejemplo 1 en tolueno. Este proceso resulta en la formación de una capa molecular solo en la superficie que está recubierta por oro, ya que la molécula de PTM utilizada tiene un grupo disulfuro que reacciona con el oro. Dicha superficie se recubre con una disolución acuosa básica de 0,02 M de tetrabutiamonio hexafluorofosfato y se observa que la disolución se confina en los canales hidrofílicos del óxido de silicio. Se aplica un voltaje a los canales de oro de -0,3 V y se observa que el agua se extiende por toda la superficie. Sin embargo, cuando se aplica un voltaje de +0,3V el agua se vuelve a confinar en los canales hidrofílicos del óxido.

La investigación que ha dado lugar a la presente invención ha sido subvencionada por el Séptimo Programa Marco de Investigación de la Comunidad Europea (FP7/2007-2013) con el acuerdo de concesión número 212311.

- A pesar de que se ha descrito y representado una realización concreta de la presente invención, es evidente que el experto en la materia podrá introducir variantes y modificaciones, o sustituir los detalles por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

- Por ejemplo, aunque en la presente invención se ha hecho referencia explícita de distintos grupos funcionales en las moléculas PTM es de conocimiento general para un experto en la materia seleccionar los grupos en función del tipo de sustrato utilizado.

REIVINDICACIONES

1. Interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico de superficie que comprende:
 - un sustrato sólido que lleva anclado en su superficie moléculas de policlorotriphenilmetilo (PTM) funcionalizadas en un estado de oxidación radical o anión, tal que proporcionan una superficie hidrofóbica, una superficie hidrofílica o una superficie con zonas hidrofóbicas y zonas hidrofílicas, y
 - medios para cambiar reversiblemente dicho estado de oxidación de radical a anión o viceversa y localmente en el sustrato.
2. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dichos medios son terminales para aplicar tensión, donde una tensión de +0,1V convierte dicha molécula de PTM en el radical y dicha superficie en hidrofóbica, y donde una tensión de -0,1V convierte dicha molécula de PTM en el anión y dicha superficie en hidrofílica, en un umbral de 1 s.
3. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dichos medios son un agente químico oxidante o un agente químico reductor, donde la adición de un agente oxidante convierte dicha molécula de PTM en el radical y dicha superficie en hidrofóbica, y la adición de un agente reductor convierte dicha molécula de PTM en el anión y dicha superficie en hidrofílica.
4. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dicho sustrato sólido es conductor.
5. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dicho sustrato sólido es no-conductor.
6. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dicho sustrato se selecciona entre óxido de indio-estaño, óxido de silicio o silicio con una capa de su óxido nativa y dichas moléculas de PTM comprenden grupos funcionales silano o carboxílico.
7. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dicho sustrato es oro y dichas moléculas de PTM comprenden grupos funcionales tiol, disulfuro, tioacetato o tioalquilo.
8. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dicho sustrato es grafito y dichas moléculas de PTM comprenden grupos funcionales de cadenas alquílicas (C₅-C₃₀).
9. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dichas moléculas de PTM funcionalizadas están ancladas mediante enlaces covalentes.
10. Interruptor molecular según la reivindicación 1, donde dichas moléculas de PTM funcionalizadas son micro- o nanopartículas de agregados o dendritas y están ancladas mediante interacciones intermoleculares débiles.
11. Interruptor molecular según la reivindicación 9, donde dicha molécula de PTM en el estado de oxidación del radical presenta un ángulo de contacto de $85^{\circ} \pm 20$ y en el estado de oxidación del anión un ángulo de contacto de $35^{\circ} \pm 20$.
12. Interruptor molecular según la reivindicación 10, donde dicha molécula de PTM en el estado de oxidación del radical presenta un ángulo de contacto de $150^{\circ} \pm 20$ y en el estado de oxidación del anión un ángulo de contacto de $35^{\circ} \pm 20$.
13. Procedimiento para controlar reversiblemente y localmente la hidrofobicidad de una superficie, cuya superficie comprende un interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas de:
 - i) diseñar sobre dicha superficie un patrón que presenta zonas destinadas a ser hidrofóbicas y/o hidrofílicas,
 - ii) activar dicha zona destinada a ser hidrofóbica mediante la aplicación de una tensión de +0,1V o la adición de un agente oxidante, y/o
 - iii) activar dicha zona destinada a ser hidrofílica mediante la aplicación de una tensión de -0,1V o la adición de un agente reductor, y
 - iv) repetir las etapas ii)-iii) tantas veces como se desee cambiar reversiblemente y localmente dicha superficie de hidrofóbica a hidrofílica o viceversa.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde en la etapa i) el diseño de un patrón con zonas hidrofóbicas y/o zonas hidrofílicas puede obtenerse de acuerdo con cualquiera de las siguientes vías:

a) anclado de radicales de moléculas de PTM funcionalizadas sobre un sustrato sólido e hidrofílico en las zonas destinadas a ser hidrofóbicas;

b) anclado de radicales de moléculas de PTM funcionalizadas sobre toda la superficie de un sustrato sólido y, a continuación, reducción de dichos radicales al anión mediante el contacto local de las zonas destinadas a ser hidrofílicas con un sello polimérico que lleva un agente reductor; o

c) anclado de radicales de moléculas de PTM funcionalizadas en toda la superficie de un sustrato que presenta partes conductoras y partes no conductoras y, a continuación, con terminales entre partes conductoras, aplicación de tensión para reducir dichos radicales al anión en las zonas destinadas a ser hidrofílicas.

10 15. Dispositivo para controlar reversiblemente y localmente el carácter hidrofóbico-hidrofílico de una superficie, que comprende:

- un interruptor molecular según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,
- un módulo de acondicionamiento de la señal y
- un módulo de tratamiento de la señal.

15 16. Utilización de un interruptor molecular según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para conmutar el carácter hidrofóbico a hidrofílico, o viceversa, en una superficie o zona de una superficie.

17. Utilización de un interruptor molecular según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o de un dispositivo según la reivindicación 15 que lo contiene en el campo de la microfluídica, como dispensador de biomoléculas o biosensores, en la fabricación de etiquetas o marcadores o en el campo de las superficies auto-limpiantes.

20

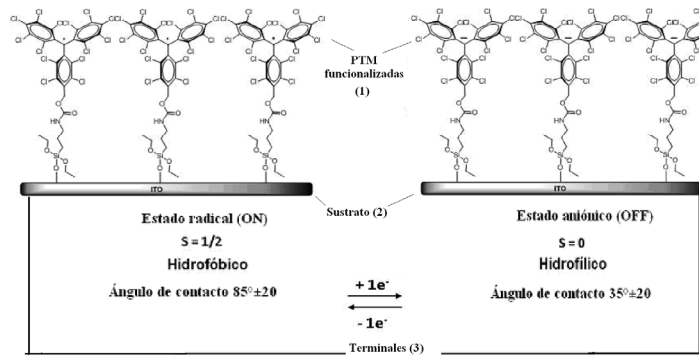


FIG. 1

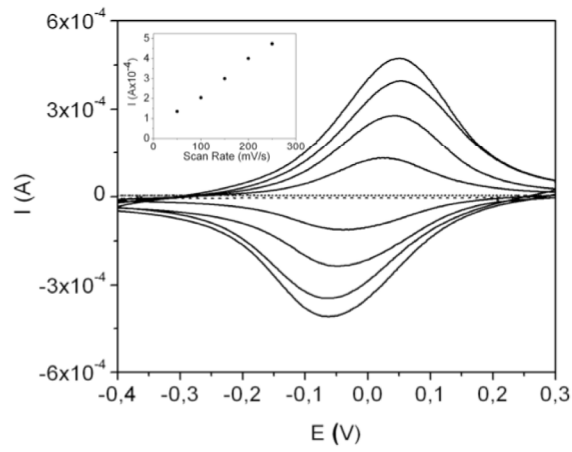


FIG. 2a

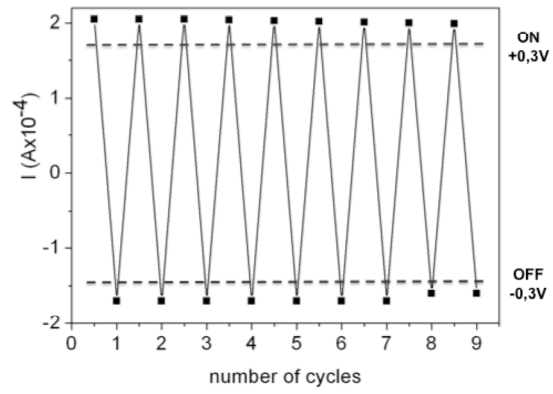


FIG. 2b

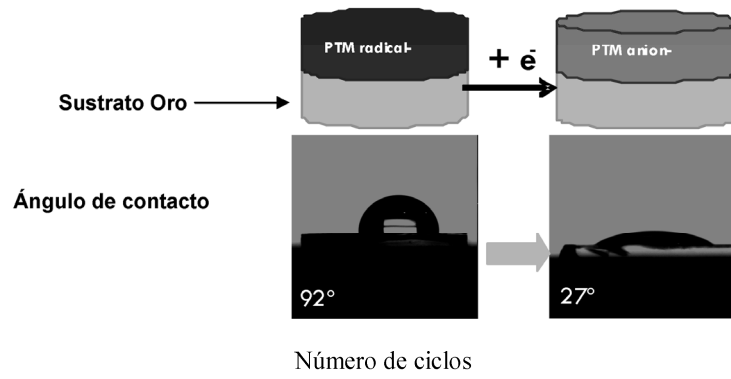


FIG. 3

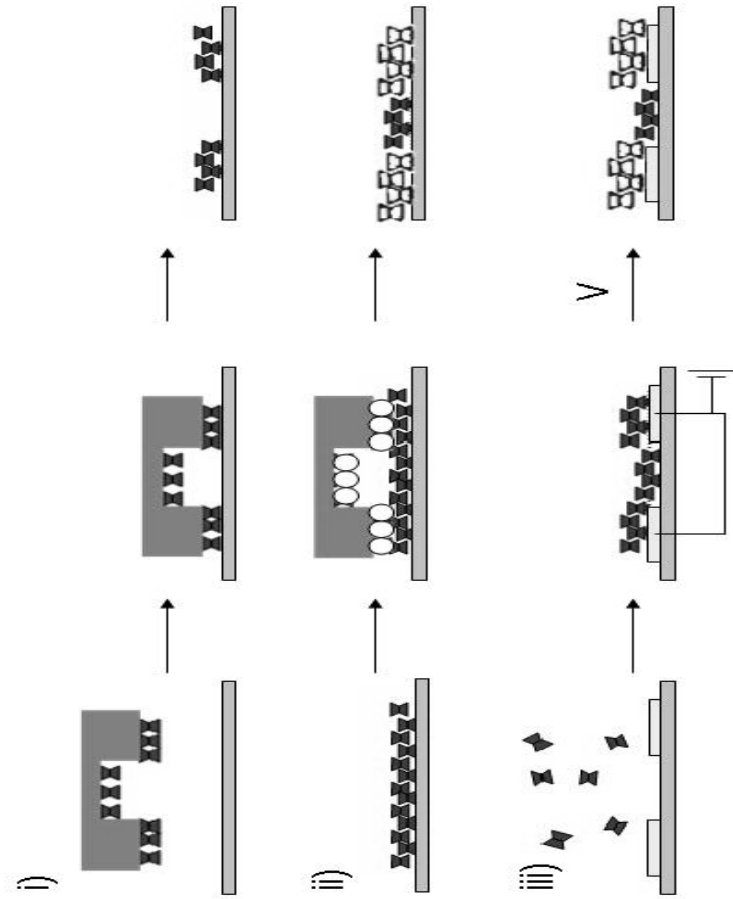


FIG. 4

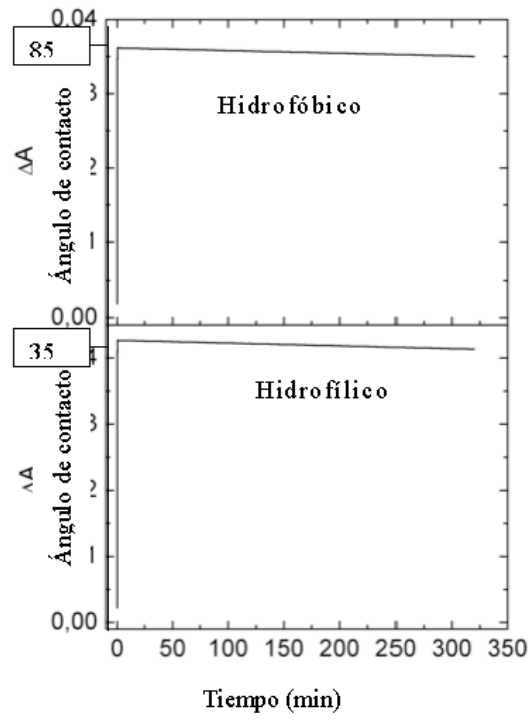


FIG. 5

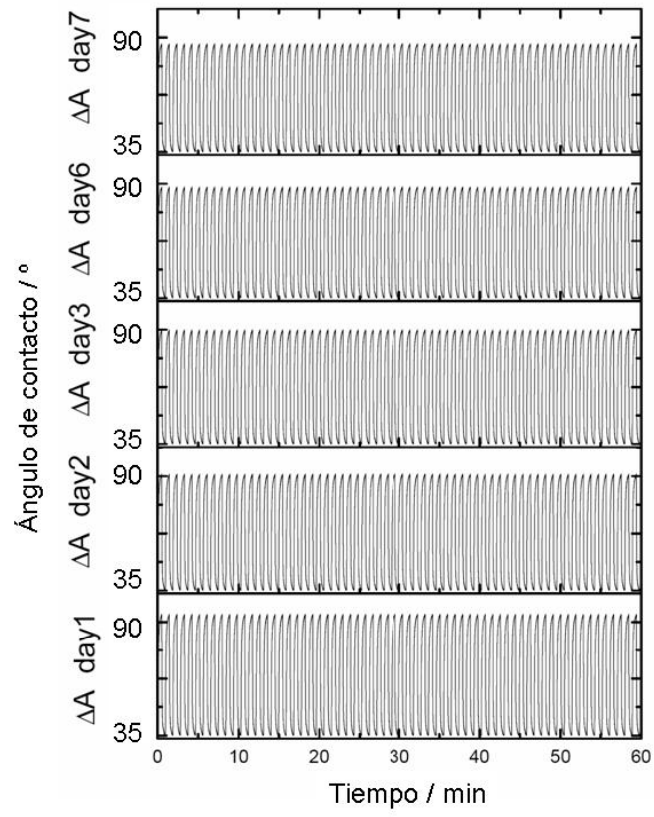


FIG. 6

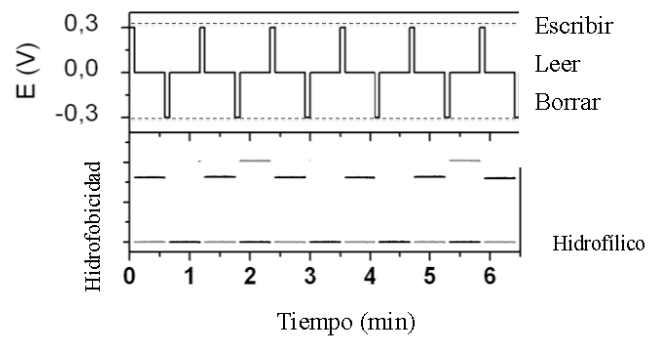


FIG. 7

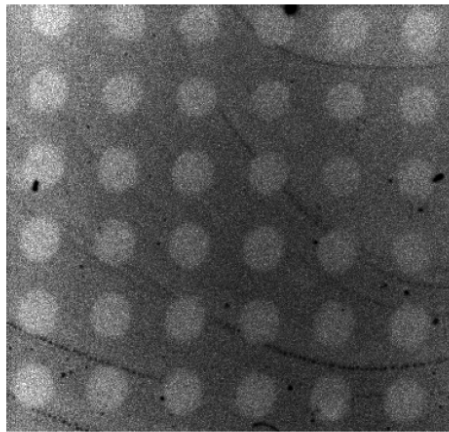


FIG. 8



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130164

②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.02.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CRIVILLERS, N. et al. "Self Assembled Monolayers of Electroactive Polychlorotriphenylmethyl Radicals on Au (111)" J.AM.CHEM. SOC. 04.01.2008 [online]. Vol. 130 páginas 5499-5506; apartados Introduction, Results and Discussion.	1-17
A	WO 03040700 A1 (CIPHERGEN BIOSYSTEMS INC et al.) 15.05.2003, página 5.	1-17
A	EP 1569286 A2 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 31.08.2005, reivindicaciones 1,9.	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.01.2012

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N33/551 (2006.01)

G01N33/48 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

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

G01N, H01L

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.01.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CRIVILLERS, N. et al. J.AM.CHEM. SOC. 04.01.2008 [online]. Vol. 130 páginas 5499-5506.	
D02	WO 03040700 A1	15.05.2003
D03	EP 1569286 A2	31.08.2005

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

El objeto de la presente invención es un interruptor hidrofóbico-hidrofílico de superficie que comprende un sustrato sólido que lleva anclado en su superficie moléculas de policlorotriphenilmetilo funcionalizadas en un estado de oxidación radical o anión y medios para cambiar reversiblemente dicho estado de oxidación radical o anión.

El documento D01 describe tres estrategias para la formación de monocapas auto ensambladas (SAM) de radicales policlorotriphenilmetilo (PTM) sobre un sustrato de oro. Dicha formación comprende la funcionalización de las moléculas de policlorotriphenilmetilo a partir de grupos tioacetilo y disulfuro (apartado Results and Discussion, Scheme 1.)

En el documento D02 se describe un chip con una superficie hidrofóbica. Dicho chip comprende un sustrato, preferiblemente no conductor, con una capa de material adsorbente acoplada que incluye porciones hidrofóbicas y porciones hidrofílicas (página 5).

El documento D03 divulga un interruptor molecular biestable que comprende una mitad hidrofóbica y una mitad hidrofílica que presenta un primer estado altamente conjugado y un segundo estado menos conjugado tal que la aplicación de un campo eléctrico conecta reversiblemente el primer estado con el segundo estado del interruptor (reivindicaciones 1, 9). La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 1-17 y los documentos citados radica en que ninguno de dichos documentos divulga un interruptor molecular hidrofóbico-hidrofílico con elevada reversibilidad que comprenda moléculas de policlorotriphenilmetilo ancladas en su superficie y pueda transformarse a partir de una señal externa en superficie con carácter hidrofóbico o carácter hidrofílico. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho interruptor a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones 1-17 es nuevo e implica actividad inventiva de acuerdo con las Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.