



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112013019670-0 A2



(22) Data do Depósito: 02/02/2012

(43) Data da Publicação Nacional: 04/08/2020

(54) Título: BOCAL E MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO

(51) Int. Cl.: F02M 61/16; F02M 61/18.

(30) Prioridade Unionista: 02/02/2011 US 61/438,848.

(71) Depositante(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

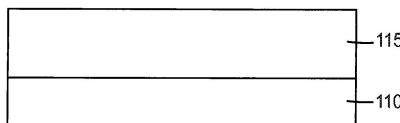
(72) Inventor(es): BARRY S. CARPENTER; RYAN C. SHIRK; ROBERT J. DEVOE; JAMES C. NOVACK.

(86) Pedido PCT: PCT US2012023624 de 02/02/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/106512 de 09/08/2012

(85) Data da Fase Nacional: 01/08/2013

(57) Resumo: BOCAL E MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO MESMO A presente invenção refere-se a um bocal e a um método de produção do mesmo. O método inclui (a) fornecer um padrão de molde microestruturado definindo pelo menos uma porção de um molde e que compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais e réplicas de cavidades de controle planas; (b) moldagem de um primeiro material em um padrão microestruturado de formação de bocais usando o padrão de molde microestruturado, com o padrão microestruturado de formação de bocal compreendendo uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocais e características de formação de cavidade de controle; (C) formação de um segundo material em uma pré-forma de bocal usando o padrão microestruturado de formação de bocal, com a pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal e cavidades de controle planas de sacrifício; e (d) formar um bocal a partir da pré-forma de bocal, a dita formação de bocal compreendendo remover suficiente do segundo material para remover as cavidades de controle planas de sacrifício, de modo a transformar uma superfície de topo da pré-forma de bocal em uma superfície de topo plana (...).



“BOCAL E MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO MESMO”

Campo da Invenção

Esta invenção refere-se, de modo geral, a bocais, incluindo bocais adequados para o uso em um injetor de combustível para um motor de combustão interna. A invenção 5 se aplica adicionalmente a injetores de combustível que incorporam tais bocais. Esta invenção também se refere a métodos de fabricação de tais bocais. A presente invenção é também aplicável a métodos de fabricação de injetores incorporando tais bocais.

Antecedentes

A injeção de combustível está se tornando cada vez mais o método preferencial para 10 misturar combustível e ar nos motores de combustão interna. A injeção de combustível pode, em geral, ser usada para aumentar a eficiência do combustível do motor e reduz emissões perigosas. Os injetores de combustível geralmente incluem um bocal com uma pluralidade de furos de passagem de bocal para atomização do combustível sob pressão para combustão. Os padrões ambientais cada vez mais rigorosos exigem injetores de combustível mais eficientes.

15 Sumário da Invenção

Em um aspecto da presente invenção, é fornecido um método para produzir um bocal. O método compreende: (a) fornecer um padrão de molde microestruturado definindo pelo menos uma porção de um molde e que compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais e réplicas de cavidades de controle planas; (b) moldagem de um primeiro 20 material em um padrão microestruturado de formação de bocais usando o padrão de molde microestruturado, com o padrão microestruturado de formação de bocal compreendendo uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocais e características de formação de cavidade de controle plana; (c) formar um segundo material em uma pré-forma 25 de bocal usando o padrão microestruturado de formação de bocal, com a pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal e cavidades de controle planas de sacrifício; e (d) formar um bocal a partir da pré-forma de bocal, a formação de bocal compreendendo remover suficiente do segundo material para remover as cavidades de controle planas de sacrifício, de modo a transformar uma superfície de topo da pré-forma de bocal em uma superfície de topo plana do bocal, e para transformar cada um dos orifícios 30 de pré-forma de bocal em um orifício de passagem do bocal.

Em uma modalidade desse método, o padrão de molde microestruturado pode ser fornecido por (a) transformar um terceiro material em um padrão microestruturado de formação de molde que compreende uma pluralidade de réplicas de característica de formação de orifícios de bocal e réplicas de característica de formação de cavidades de controle planas; e (b) formar um quarto material para o padrão de molde microestruturado 35 usando o padrão microestruturado de formação de molde, com as réplicas de características de formação de orifício de bocal sendo substancialmente réplicas negativas das réplicas dos

orifícios de bocal, e as réplicas de características de formação de cavidade de controle plana sendo substancialmente réplicas negativas das réplicas de cavidades de controle planas.

Em outro aspecto da presente invenção, é fornecido outro método para produzir um bocal. O método compreende: (a) fornecer um padrão de molde microestruturado definindo 5 pelo menos uma porção de um molde e que compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais; (b) moldagem de um primeiro material em um padrão microestruturado de formação de bocais usando o padrão de molde microestruturado, com o padrão microestruturado de formação de bocal compreendendo uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocais; (c) formar um segundo material em uma pré-forma de bocal 10 usando o padrão microestruturado de formação de bocal, com a pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal, o segundo material compreendendo uma pluralidade de diferentes segundos materiais, e a pré-forma de bocal sendo formada pela deposição sequencial de cada um dos segundos materiais como uma camada sobre o padrão microestruturado de formação de bocal de modo que a pré-forma de 15 bocal resultante compreende a acumulação de múltiplas camadas, com cada camada sendo um segundo material diferente; e (d) formar um bocal a partir da pré-forma de bocal, a formação de bocal compreendendo a remoção suficiente do segundo material para abrir uma abertura de saída em cada um dos orifícios de pré-forma de bocal e a formação de cada um dos orifícios da pré-forma de bocal em um orifício de passagem do bocal.

20 Em uma modalidade desse método, o padrão microestruturado pode ser fornecido por:
 (a) formar um terceiro material em um padrão microestruturado de formação de molde que compreende uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal; e
 (b) formar um quarto material para o padrão de molde microestruturado usando o padrão 25 microestruturado de formação de molde, com as réplicas de características de formação de orifício de bocal sendo substancialmente réplicas negativas das réplicas dos orifícios de bocal.

Em um aspecto adicional da presente invenção, um padrão microestruturado é fornecido para formar um pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal, cavidades de controle planas de sacrifício e uma periferia exterior plana. O padrão microestruturado compreende uma pluralidade de características de formação de 30 orifícios de bocal que são réplicas substancialmente negativas dos orifícios da pré-forma de bocal, e uma pluralidade de características de formação de cavidades de controle planas que são réplicas substancialmente negativas das cavidades de controle planas de sacrifício.

Em um outro aspecto da presente invenção, uma pré-forma de bocal é fornecida para formar um bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, cada um 35 dos orifícios de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída conectada à abertura de entrada por uma cavidade oca definida por uma superfície interior. A pré-forma de bocal compreende uma pluralidade de orifícios de pré-

forma de bocal correspondente aos orifícios de passagem de bocal; e uma pluralidade de cavidades de controle planas de sacrifício, em que cada dos ditos orifícios de pré-forma de bocal está ligado a pelo menos uma das ditas cavidades de controle de sacrifício planas.

Em outro aspecto da presente invenção, é fornecido um bocal que compreende

5 um padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, cada orifício de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada por uma cavidade oca definida por uma superfície interior, em que o padrão microestruturado tem uma periferia exterior, e o bocal compreende uma acumulação de múltiplas camadas, com cada camada

10 sendo um material diferente, e com ou (a) nenhuma das múltiplas camadas estando na forma de uma camada de partícula inicial fina eletricamente condutora, (b) as camadas múltiplas sendo pelo menos três camadas, ou (c) ambos (a) e (b).

Em um aspecto adicional da presente invenção, é fornecido um bocal que compreende

15 um padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada de uma cavidade oca definida por uma superfície interior, e o padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e pelo menos uma característica de canaleta de fluido conectando pelo menos um orifício de passagem de bocal para (a) pelo menos um outro orifício de passagem de bocal, (b) uma porção da periferia

20 exterior do dito padrão microestruturado, ou (c) ambos (a) e (b).

Em outro aspecto da presente invenção, é fornecido um bocal que compreende

um padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada de uma cavidade oca definida por uma superfície interior, e o padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e pelo menos uma característica de controle de forma de pluma de fluido para controlar a forma de uma pluma formada por um fluido que se escoa através e sai das aberturas de saída dos ditos orifícios de passagem de bocal.

Em outro aspecto da presente invenção, é fornecido um bocal que compreende

30 um padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada de uma cavidade oca definida por uma superfície interior, e o padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e pelo menos um orifício de passagem de bocal tendo uma superfície interior que compreende pelo menos

35 um fluxo de fluido que afeta a característica para causar cavitações, turbulência, ou de outro modo obstruir o fluxo de um fluido através do bocal, de modo a afetar positivamente uma

pluma de gotas formadas pelo fluido passando através do orifício de passagem de bocal e saindo da correspondente abertura de saída do orifício de passagem de bocal.

Breve Descrição dos Desenhos

5 A invenção pode ser entendida e apreciada mais completamente levando-se em consideração a descrição detalhada a seguir das diversas modalidades da invenção, em conjunto com os desenhos em anexo nos quais:

As figuras 1A a 1M são representações esquemáticas de construções em estágios ou etapas intermediários em um processo para a fabricação de um bocal;

- 10 A figura 2 é uma vista tridimensional esquemática de uma microestrutura;
 A figura 3 é uma vista tridimensional esquemática de uma outra microestrutura;
 A figura 4 é uma vista tridimensional esquemática de uma outra microestrutura;
 A figura 5 é uma vista tridimensional esquemática de uma outra microestrutura;
 A figura 6 é um esquema de uma base de uma microestrutura;

15 As figuras 7 e 8 são, respectivamente, vistas tridimensionais esquemáticas e superiores de uma microestrutura;

A figura 9A é uma vista esquemática tridimensional de uma característica ou microestrutura de formação de orifício de bocal usada para formar uma orifício de bocal;

A figura 9B é uma vista esquemática tridimensional da microestrutura da figura 9A com uma característica de formação de cavidade de controle plana;

20 A figura 10 é um esquema da base (entrada de orifício) da microestrutura (orifício do bocal) mostrada na figura 9;

A figura 11 é uma vista superior esquemática da microestrutura (orifício do bocal) mostrada na figura 9;

25 A figura 12 é uma vista tridimensional esquemática de um orifício de bocal (microestrutura);

A figura 13 é um esquema da entrada de orifício (base) do orifício do bocal (microestrutura) mostrado na figura 12;

A figura 14 é uma vista superior esquemática do orifício do bocal (microestrutura) mostrado na figura 12;

30 As figuras 15A e B são vistas superiores esquemáticas de dois conjuntos diferentes de orifícios (microestruturas);

A figura 16 é uma vista tridimensional esquemática de uma pluralidade de orifícios de bocal (microestruturas);

35 A figura 17 é uma vista lateral esquemática de uma microestrutura;
 A figura 18 é uma vista lateral esquemática de um sistema de exposição;

As figuras 19 e 20 são duas micrografias eletrônicas de varredura (MEV) de um grupo de microestruturas;

Figura 21 é uma MEV de um grupo de microestruturas de policarbonato;

As figuras 22 e 23 são micrografias ópticas dos respectivos orifícios de entrada e orifício de entrada de um grupo de orifícios;

A Figura 24 é uma vista lateral esquemática de um bocal;

5 A Figura 25 é uma MEV de um dos orifícios mostrados nas figuras 22 e 23;

A Figura 26A é uma vista lateral esquemática de uma característica ou microestrutura de formação de orifício de bocal, com um lado curvo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída de formato circular;

10 A Figura 26B é uma vista em perspectiva esquemática da microestrutura da Figura 26A;

A Figura 26C é uma vista esquemática de topo da microestrutura da Figura 26A;

A Figura 26D é uma vista lateral esquemática da microestrutura da Figura 26A com sua característica de formação de cavidade de controle plana tendo sido removida;

15 A Figura 26E é uma vista em perspectiva esquemática da microestrutura da Figura 26D;

A Figura 26F é uma vista em perspectiva de topo da microestrutura da Figura 26D;

A Figura 27 é uma vista lateral esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal, com um lado curvo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída de formato circular, onde o lado curvo inclui fluxo de fluido anular ou características de controle de formato de saída;

20 A figura 28 é uma vista lateral esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal, com um lado curvo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída de formato circular, onde o lado curvo inclui fluxo de fluido de fonte discreta ou características de controle de formato de saída;

25 A Figura 29 é uma vista lateral esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal, com um lado curvo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída de formato circular, onde o lado curvo inclui fluxo de fluido múltiplo convergente/divergente ou características de controle de formato de saída;

30 A Figura 30 é uma vista lateral esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal, com um lado curvo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída a de formato circular, onde o lado curvo inclui fluxo de fluido único convergente/divergente ou característica de controle de formato de saída;

35 A Figura 31A é uma vista em perspectiva esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal com um lado curvo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de estrela;

A Figura 31B é uma vista em perspectiva esquemática da microestrutura da Figura 31A com sua característica de formação de cavidade de controle plana removida;

A Figura 32A é uma vista em perspectiva esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal com um lado curvilíneo e uma característica de formação de 5 cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de cruz;

A Figura 32B é uma vista em perspectiva esquemática da microestrutura da Figura 32A com sua característica de formação de cavidade de controle plana removida;

A Figura 33 é uma vista em perspectiva esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal com um lado curvilíneo e uma característica de formação de 10 cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de cruz;

A Figura 34 é uma vista em perspectiva esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal com um lado curvilíneo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de cruz;

A Figura 35 é uma vista em perspectiva esquemática de uma microestrutura de 15 formação de orifício de bocal com um lado curvilíneo e uma característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de cruz;

A Figura 36 é uma vista em perspectiva esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal com um lado curvilíneo e uma característica de formação de 20 cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de cruz;

A Figura 37 é uma vista em perspectiva esquemática de uma microestrutura de formação de orifício de bocal com um lado retilíneo e uma característica de formação de 25 cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de cruz;

A Figura 38A é uma vista lateral esquemática de uma modalidade de uma microestrutura de formação de orifício de bocal com um lado curvilíneo e uma 30 característica de formação de cavidade de controle plana configurada para formar um orifício de saída com formato de fenda retangular;

A Figura 38B é uma vista em perspectiva esquemática da microestrutura da Figura 38A;

A Figura 38C é uma vista esquemática de topo da microestrutura da Figura 38A;

A Figura 38D é uma vista em perspectiva esquemática da microestrutura da 35 Figura 38A com sua característica de formação de cavidade de controle plana removida;

A Figura 39A é uma vista em perspectiva esquemática de um padrão microestruturado de formação de molde compreendendo um único grupo localizado no centro da réplica de microestruturas de formação de orifício de bocal, réplicas de 40 característica de formação de cavidades de controle planas e réplica de características de formação de canaletas adicionais de influxo de fluidos;

A Figura 39B é uma vista esquemática de topo do padrão microestruturado de formação de molde da Figura 39A;

A Figura 39C é uma vista lateral esquemática do padrão microestruturado de formação de molde da Figura 39A;

5 A Figura 40A é uma vista em perspectiva esquemática do fundo de um bocal microestruturado formado com o uso de um padrão microestruturado de formação de molde da Figura 39A, com o bocal microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal e canaletas de influxo de fluidos adicionais;

10 A Figura 40B é uma vista esquemática de fundo do bocal microestruturado da Figura 40A;

A Figura 40C é uma vista esquemática de seção transversal do bocal microestruturado da Figura 40B tomada ao longo da linha 40C-40C;

15 A Figura 41 é uma vista em perspectiva esquemática do fundo de um bocal microestruturado formado com o uso de um padrão microestruturado de formação de molde de acordo com a presente invenção, com o bocal microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal e canaletas de influxo de fluidos adicionais e alternativas;

20 A Figura 42A é uma vista em perspectiva esquemática de um padrão microestruturado de formação de molde que compreende dois grupos de réplicas microestruturas de formação de orifício de bocal com correspondentes réplicas de característica de formação de cavidade de controle planas, e uma característica de separação de bocal com uma conjunto adicional de réplicas de características de formação de cavidade de controle planas;

A Figura 42B é uma vista lateral esquemática do padrão microestruturado de formação de molde da Figura 42A;

25 A Figura 43A é uma vista em perspectiva esquemática do topo de um padrão de molde microestruturado feito com o uso do padrão microestruturado de formação de molde da Figura 42A;

A Figura 43B é uma vista esquemática de topo do padrão microestruturado de molde microestruturado da Figura 43A;

30 Figura 43C é uma vista esquemática de seção transversal do padrão de molde microestruturado da Figura 43B tomada ao longo da linha 43C-43C;

Figura 43D é uma vista esquemática de seção transversal do padrão de molde microestruturado da Figura 43B tomada ao longo da linha 43D-43D;

35 Figura 44A é uma vista em perspectiva esquemática de um padrão microestruturado de formação de bocal feito com o uso do padrão de molde microestruturado da Figura 43A;

A Figura 44B é uma vista esquemática de seção transversal do padrão microestruturado de formação de bocal da Figura 44A tomada ao longo da linha 44B-44B;

A Figura 45 é uma vista esquemática de seção transversal de uma disposição linear do padrão microestruturado de formação de bocal da Figura 44A tomada ao longo da linha 44B-44B, com uma disposição linear de pré-formas de bocal formadas na mesma;

5 A Figura 46 é uma vista esquemática de fundo da uma disposição linear de bocais ligados, que são formados a partir da disposição de uma pré-forma de bocais da Figura 45 e facilmente separáveis um do outro;

A Figura 47 é uma vista lateral em seção transversal esquemática de um padrão ~~microestruturado~~ de formação de bocal e uma pré-forma de bocal de múltiplos componentes depositada no mesmo;

10 A Figura 48 é uma fotografia de um corte transversal do injetor de combustível convencional.

No relatório descritivo, o mesmo número de referência usado em múltiplas figuras refere-se a elementos iguais ou similares que têm propriedades e funcionalidades iguais ou similares.

15 Descrição Detalhada

Os bocais apresentados incluem um ou mais orifícios de passagem projetados para otimizar a direção da aspersão e a dinâmica de fluidos na entrada de orifício, na parede do orifício e na saída de orifício. Os bocais apresentados podem ser incorporados com vantagem nos sistemas de injeção de combustível para otimizar a eficiência do 20 combustível. Os bocais apresentados podem ser fabricados com o uso de multifóttons, como processos bifotônicos. Em particular, processos multifotônicos pode ser usado para fabricar várias microestruturas. Estes microestruturas podem incluir pelo menos uma ou mais características de formação de orifício, que podem, por sua vez, ser usadas como moldes para fabricar orifícios para uso em bocais ou outras aplicações.

25 Deve-se compreender que o termo “bocal” pode ter inúmeros significados diferentes na técnica. Em referências específicas, o termo bocal tem uma ampla definição. Por exemplo, a publicação de patente US. n° 2009/0308953 A1 (Palestrant et al.) apresenta um “bocal de atomização” que inclui inúmeros elementos, incluindo uma câmara oclusora 50. Isto difere do entendimento e definição do bocal apresentado em anexo. Por exemplo, o bocal da presente 30 descrição corresponderia de modo genérico ao elemento de inserção do orifício 24 de Palestrant et al. Em geral, o bocal desta descrição pode ser entendido como a porção afilada final de um sistema de aspersão por atomização a partir do qual a aspersão é finalmente emitida, consulte, por exemplo, a definição do dicionário Merriam Webster para bocal (“um tubo curto com um afunilamento ou contração usado (como em uma mangueira) para acelerar ou direcionar um 35 fluxo de fluido”). Adicionalmente, o entendimento pode ser obtido por referência à patente US n° 5.716.009 (Ogihara et al.) concedida a Nippondenso Co., Ltd. (Kariya, Japão). Nesta referência, novamente, o “bocal” de injeção de fluido é definido amplamente como um elemento de válvula

composto por múltiplas peças 10 (“válvula de injeção de combustível 10 atuando como bocal de injeção de fluido ...” – consulte a col. 4, linhas 26-27 de Ogihara et al.). Esta definição e entendimento do termo “bocal” para uso na presente invenção seriam relacionados à primeira e segunda placas de orifícios 130 e 132 e potencialmente à manga 138 (vide figuras 14 e 15 de 5 Ogihara et al.), por exemplo, que estão localizadas imediatamente adjacentes à aspersão de combustível. Uma compreensão semelhante do termo “bocal” àquela aqui descrita é usada na patente US nº 5.127.156 (Yokoyama et al.) concedida a Hitachi, Ltd. (Ibaraki, Japão). Lá, o bocal 10 é definido separadamente a partir de elementos da estrutura anexa e integrada, tais como “turbilhão” 12 (ver Figura 1(II)). O entendimento definido acima deve ser entendido quando o 10 termo “bocal” é mencionado por todo o restante da descrição e reivindicações.

Em alguns casos, uma microestrutura apresentada pode ser um corpo retilíneo tridimensional como um poliedro, como um tetraedro ou um hexaedro, um prisma ou uma pirâmide ou uma porção ou uma combinação de tais corpos, como um tronco. Por exemplo, a figura 2 é uma vista tridimensional esquemática de uma microestrutura 220 que é disposta 15 sobre um substrato 210 e inclui uma base planar ou plana 230, um topo planar ou plano 240 e um lado 250 que conecta o topo até a base. O lado 250 inclui uma pluralidade de facetas planares ou planas, como as facetas 260, 265 e 270. A microestrutura 220 pode ser usada como um molde para fabricar orifícios para uso em, por exemplo, um bocal.

Em alguns casos, uma microestrutura apresentada pode ser um corpo curvilíneo tridimensional ou uma porção de tal corpo, como um segmento de uma esfera, uma esfera, uma elipse, um esferoide, um paraboloide, um cone ou um cone truncado ou um cilindro. Por exemplo, a figura 3 é uma vista tridimensional esquemática de uma microestrutura 320 que está disposta sobre um substrato 310 e inclui uma base planar ou plana 330, um topo planar ou plano 340 e um lado curvilíneo 350 que conecta o topo até a base. Na microestrutura 25 exemplificadora 320, o topo 340 e a 330 base têm a mesma forma, mas tamanhos diferentes. A microestrutura 320 se afunila de forma mais estreita a partir da base 330 para o topo 340. Como resultado, o topo 340 tem uma área menor que a base 330. A microestrutura 320 pode ser usada como molde para fabricar orifícios para uso em, por exemplo, um bocal.

Em alguns casos, algumas das características de uma microestrutura 30 apresentada se alteram a partir da base até o topo. Por exemplo, em alguns casos, uma microestrutura apresentada pode ser uma microestrutura afunilada. Por exemplo, a figura 4 é uma vista tridimensional esquemática de uma microestrutura 420 que pode ser fabricada com o uso de um processo multifotônico. A microestrutura 420 pode ser usada como um molde para fabricar orifícios para uso em, por exemplo, um bocal. A 35 microestrutura 420 está disposta sobre um substrato 410 e inclui uma base 430, um topo 440 e um lado 450 conectando o topo até a base. A microestrutura 420 tem uma altura ou espessura h_1 que é a distância entre a base 430 e o topo 440 ao longo do eixo z. A

microestrutura 420 é afunilada. Em particular, a área em seção transversal da microestrutura ao longo da espessura da microestrutura diminui a partir da base 430 até o topo 440. Por exemplo, a microestrutura 420 inclui uma seção transversal 460 na altura h_2 no plano xy e uma seção transversal 470 na altura $h_3 > h_2$ no plano xy. A área da seção transversal 470 é menor que a área da seção transversal 460, e a área da seção transversal 460 é menor que a área da base 430.

A base 430 tem um primeiro formato e o topo 440 tem um segundo formato que é diferente do primeiro formato. Em alguns casos, o primeiro formato é um formato elíptico e o segundo formato é um formato circular. Por exemplo, a figura 5 é uma vista tridimensional esquemática de uma microestrutura 520 que inclui uma base elíptica 530, um topo circular 540 e um lado 550 que conecta o topo até a base. A base elíptica 530 tem um eixo principal 560 ao longo da direção y tendo um comprimento “a” e um eixo menor 570 ao longo da direção x tendo um comprimento “b” diferente de “a”. O topo circular 540 tem um raio r . A microestrutura 520 é afunilada. Em particular, a área do topo circular 540 é menor que a área da base elíptica 530.

Como outro exemplo, o primeiro formato pode ser uma pista de corridas ou oval e o segundo formato pode, por exemplo, ser um círculo. Por exemplo, a figura 6 é um esquema de uma base 630 que pode ser a base de uma microestrutura apresentada. A base 630 inclui dois círculos 642 e 644 e uma porção média 650. A base 630 tem um perímetro 660 que inclui porções curvas ou arcos 632 e 634 e porções lineares 636 e 638. Os círculos 642 e 644 têm um raio r_a e r_b , respectivamente, onde r_a e r_b podem ser iguais ou diferentes. As porções curvas 632 e 634 são porções dos respectivos círculos 642 e 644.

Em alguns casos, uma microestrutura apresentada tem uma seção transversal ao longo da espessura ou direção da altura da microestrutura que gira a partir da base da microestrutura até o topo da microestrutura. Por exemplo, a figura 7 é uma vista tridimensional esquemática de uma microestrutura 720 que inclui uma base 730 disposta no plano xy, um topo 740 disposto no plano xy, e um lado 780 que conecta o topo até a base. A microestrutura 720 tem uma altura h_4 . A microestrutura 720 tem uma seção transversal xy que gira no sentido horário a partir do topo 740 até a base 730. Em particular, o topo 740 tem um eixo de simetria 742 ao longo da direção x, uma seção transversal xy 750 da microestrutura a uma altura $h_5 < h_4$ tem um eixo de simetria 752 que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 742, uma seção transversal xy 755 da microestrutura a uma altura $h_6 < h_5$ tem um eixo de simetria 757 que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 752, uma seção transversal xy 760 da microestrutura a uma altura $h_7 < h_6$ tem um eixo de simetria 762 que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 757, e a base 730 tem um eixo de simetria 732 ao longo do eixo y que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 762. De forma equivalente, a microestrutura 720 tem uma seção transversal xy que gira no sentido anti-horário a partir da base 730 até o topo 740. A figura 8

é uma vista superior esquemática da microestrutura 720 ilustrando o topo 740 e seu eixo de simetria 742, a seção transversal 750 e seu eixo de simetria 752, a seção transversal 755 e seu eixo de simetria 757, a seção transversal 760 e seu eixo de simetria 762, e a base 730 e seu eixo de simetria 732. Vistos do topo, os eixos de simetria das seções transversais giram 5 no sentido horário a partir do topo até a base. Tal rotação resulta em uma torção na microestrutura ao longo de sua altura ou espessura. Em alguns casos, cada seção transversal pode ser uma elipse com um eixo principal correspondente atuando como eixo de simetria. Em tais casos, o eixo principal gira a partir da base até o topo. Em alguns casos, como quando a microestrutura é afunilada e torcida, as seções transversais giram e ficam 10 menores a partir da base até o topo. Por exemplo, uma base elíptica 730 tem um eixo principal 732 ao longo da direção y tendo um comprimento "a" e um eixo menor 734 ao longo da direção x tendo um comprimento "b" diferente de "a". À medida que o eixo principal gira a partir da base até o topo, a razão a/b é reduzida, por exemplo, diminuir "a" resulta em 15 uma elipse menor que eventualmente pode tornar-se um círculo no topo ($a=b$). Em geral, uma microestrutura apresentada pode incluir um afunilamento e/ou uma torção ou espiral ao longo da espessura da microestrutura a partir da base até o topo.

A microestrutura 720 pode ser usada como um molde para fabricar um ou mais orifícios em um bocal sendo que os orifícios têm substancialmente o mesmo perfil da microestrutura 720. Por exemplo, a fabricação resulta em um orifício 720 tendo uma entrada 20 de orifício 730, uma saída de orifício 740 e uma parede 752 estendendo-se a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. O orifício se afunila e se espirala ou se torce a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. Um orifício de bocal que se espirala ou se torce pode ser vantajosamente usado em um injetor de combustível para mudar a velocidade do fluxo do combustível, reduzir o tamanho da gotícula e otimizar a mistura do combustível com o ar.

25 A microestrutura pode ser entendida como tendo um "diâmetro" em diferentes alturas da microestrutura (por exemplo h_6 , h_5 , etc.). O diâmetro pode ser entendido como a distância máxima entre as bordas da microestrutura a uma altura comum. Na situação onde há uma base elíptica, como na entrada de orifício 730, o diâmetro será a distância entre as bordas da microestrutura ao longo do eixo principal 732. Na extremidade oposta 30 da estrutura, correspondendo ao orifício de saída 740, o diâmetro será similarmente a distância máxima entre as bordas da microestrutura a uma altura comum (aqui, h_4). Assim, a distância entre as bordas da microestrutura ao longo do eixo 742 corresponderá ao diâmetro do orifício de saída. Em algumas modalidades, a entrada de orifício pode ter um diâmetro menor que 300 micrões, ou menor que 200 micrões, ou menor ou igual a 35 160 micrões, ou menor que 140 micrões. Em algumas modalidades, o orifício de saída pode ter um diâmetro menor que 300 micrões, ou menor que 200 micrões, ou menor que 100 micrões, ou menor ou igual a 40 micrões, ou menor que 25 micrões.

Em alguns casos, uma seção transversal do orifício do bocal 720 tem uma taxa de rotação aumentada a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. Em alguns casos, uma seção transversal do orifício do bocal 720 tem uma taxa de rotação diminuída a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. Em alguns casos, uma seção transversal tem 5 uma taxa de rotação constante a partir da entrada de orifício até a saída de orifício.

Em geral, uma base ou uma seção transversal lateral de uma microestrutura apresentada, ou um orifício de entrada ou uma seção transversal lateral de um orifício de bocal apresentado, pode ter qualquer seção transversal que possa ser desejável em uma aplicação. Em alguns casos, a base ou o orifício de entrada pode ter um perímetro que inclui 10 os arcos externos dos círculos justapostos, onde os arcos externos são conectados por filetes curvos. Por exemplo, a Figura. 9A é uma vista tridimensional esquemática de uma característica de formação de orifícios ou microestrutura 920 que inclui uma base 930 usada para formar o orifício de entrada, uma parte superior 940, que pode definir o orifício de saída, e um lado 950 que liga a base para o topo e é usado para definir as paredes do 15 orifício. A Figura 9B é uma vista tridimensional esquemática da característica de formação de orifício ou microestrutura 920 com uma réplica de característica de formação de cavidade de controle plana 920A que é usada para formar uma cavidade de controle plana ou cone de planarização. A figura 10 é um esquema da base 930 tendo um perímetro 1090 que inclui os 20 arcos externos de quatro círculos justapostos, onde os arcos externos são conectados por filetes curvos. Em particular, o perímetro 1090 inclui um arco externo 1010 de um círculo 1020, um arco externo 1012 de um círculo 1022, um arco externo 1011 de um círculo 1024, e um arco externo 1016 de um círculo 1026, onde os arcos externos 1010 e 1012 estão 25 conectados por curva como filete 1030 ou linha reta 1030A (mostrado em linha tracejada), arcos externos 1012 e 1014 estão ligados por curva como filete 1032 ou linha reta 1032A (mostrado em linha tracejada), arcos externos 1014 e 1016 estão ligados por curva como filete 1034 ou linha reta 1034A (mostrado em linha tracejada) e arcos externos 1016 e 1010 estão ligados por curva como filete 1036 ou linha reta 1036A (mostrado em linha tracejada). Os círculos 1010, 1012, 1014 e 1016 formam uma disposição quadrada de círculos iguais que se tocam onde cada círculo tem um raio r_1 , r_2 , r_3 e r_4 que são iguais ou diferentes.

30 A base 930 inclui um eixo de simetria 1040. As seções transversais laterais da microestrutura 920 giram e o raio r_1 diminui a partir da base 930 até o topo 940 resultando em uma microestrutura que se espirala e se afunila de forma mais estreita a partir da base 930 até o topo 940.

35 De forma equivalente, um orifício de bocal 920 inclui uma entrada de orifício 930, uma saída de orifício 940 e uma parede 950 estendendo-se a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. O orifício 920 tem uma seção transversal lateral que gira e fica menor a partir da entrada de orifício até a saída de orifício.

Figura 11 é uma vista superior esquemática do orifício do bocal (ou microestrutura) 920 ilustrando a entrada de orifício 930 que tem eixo de simetria 1040 e saída de orifício 940 que tem eixo de simetria 942. Vistos do topo, os eixos de simetria das seções transversais do orifício 920 giram no sentido anti-horário a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. Tal rotação resulta em uma torção no orifício ao longo de sua altura ou espessura.

Como outro exemplo, a figura 12 é uma vista esquemática tridimensional de um orifício de bocal (ou microestrutura) 1220 que tem uma altura k_1 e inclui uma entrada de orifício 1230, uma saída de orifício 1240, e uma parede 1250 que se estende a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. A figura 13 é um esquema da entrada de orifício 1230 tendo um perímetro 1235 que inclui os arcos externos de dois círculos justapostos ou que se tocam, onde os arcos externos estão conectados por filetes curvos. Em particular, o perímetro 1090 inclui um arco externo 1270 de um círculo 1280 e um arco externo 1272 de um círculo 1282, onde cada círculo tem um raio r_2 e os arcos externos 1270 e 1272 estão conectados por filetes curvos 1290 e 1292.

A entrada do orifício 1230 inclui um eixo de simetria 1232. As seções transversais laterais do orifício do bocal 1220 giram e o raio r_2 diminui a partir da entrada de orifício 1230 até a saída de orifício 1240 resultando em uma microestrutura que se espiral e se afunila de forma mais estreita a partir da entrada de orifício 1230 até a saída de orifício 1240. Em particular, o topo 1240 tem um eixo de simetria 1242 ao longo da direção x, uma seção transversal xy 1264 do orifício a uma altura $k_2 < k_1$ tem um eixo de simetria 1265 que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 1242, uma seção transversal xy 1262 do orifício a uma altura $k_3 < k_2$ tem um eixo de simetria 1263 que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 1265, uma seção transversal xy 1260 do orifício a uma altura $k_4 < k_3$ tem um eixo de simetria 1261 que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 1263, e a entrada de orifício 1230 tem um eixo de simetria 1232 ao longo do eixo y que gira no sentido horário em relação ao eixo de simetria 1261. Então, o orifício 1220 tem uma seção transversal xy que gira no sentido horário a partir da saída de orifício 1240 até a entrada de orifício 1230. De forma equivalente, o orifício 1220 tem uma seção transversal xy que gira no sentido anti-horário a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. A figura 14 é uma vista superior esquemática do orifício do bocal 1220 ilustrando a saída do orifício 1242 e seu eixo de simetria 1242 ao longo do eixo x, a seção transversal 1264 e seu eixo de simetria 1265, a seção transversal 1262 e seu eixo de simetria 1263, a seção transversal 1260 e seu eixo de simetria 1261 e a entrada de orifício 1230 e seu eixo de simetria 1232 ao longo do eixo y. Vistos a partir do topo, os eixos de simetria das seções transversais laterais do orifício giram no sentido horário a partir da saída de orifício até a entrada de orifício.

De forma equivalente, uma microestrutura 1220 inclui uma base 1230, um topo 1240 e um lado 1250 que conecta a base até o topo. A microestrutura 1220 tem uma seção transversal que gira e fica menor a partir da base até o topo.

Conforme mostrado nas figuras 2 a 14, as microestruturas apresentadas na presente invenção que servem como bocais podem ser estruturas monolíticas. Em outras palavras, as microestruturas 220, 320, 420 etc. que formam os verdadeiros bocais são criadas a partir de, e essencialmente formam, uma peça de material única e comum. Isto pode ser entendido como sendo diferente dos bocais que são formados através de uma combinação de inúmeras partes diferentes, onde tais partes são potencialmente feitas de materiais diferentes. Nesse sentido, conforme mostrado nas figuras mencionadas acima, os bocais apresentados na presente invenção podem ser estruturas monolíticas.

Em geral, uma pluralidade de microestruturas ou orifícios apresentadas podem ter qualquer disposição que possa ser desejável em uma aplicação. Por exemplo, em alguns casos, os orifícios apresentados podem ser dispostos regularmente ou irregularmente. Por exemplo, a figura 15A é uma vista superior esquemática de um conjunto quadrado bidimensional 1500 de orifícios ou microestruturas 1510, e a figura 15B é uma vista superior esquemática de um conjunto hexagonal bidimensional 1520 de orifícios ou microestruturas 1530, onde os orifícios ou microestruturas 1510 e 1530 podem ser qualquer orifício de bocal ou microestrutura apresentado na presente invenção. Em alguns casos, uma pluralidade de microestruturas ou orifícios apresentada pode ser disposta em uma superfície não-planar. Por exemplo, a figura 16 é uma vista esquemática tridimensional de uma pluralidade de orifícios de bocal ou microestruturas 1610 dispostas ou colocadas em uma superfície esférica 1620.

Em alguns casos, uma microestrutura ou orifício apresentada pode ter um ou mais filetes para facilidade de fabricação e/ou para reduzir o estresse local. Por exemplo, a figura 17 é uma vista lateral esquemática de uma microestrutura 1720 que é disposta sobre um substrato 1710 e inclui uma base 1730, um topo 1740 e um lado 1750 conectando a base até o topo. A microestrutura 1720 inclui os filetes 1760 e 1761 unindo uniformemente o lado 1750 e o topo 1740, e os filetes 1770 e 1771 unindo uniformemente o lado 1750 e a superfície de topo 1705 do substrato 1710.

O orifícios de passagem ou orifícios de bocal e os padrões microestruturados ou microestruturas aqui descritos podem ser fabricados usando os vários métodos aqui descritos, incluindo o descrito em referência às Figuras 1A-1M. O método fornece flexibilidade e controle na produção de uma variedade de microestruturas e orifícios individuais em um conjunto único, entretanto pode ser usado para obter baixos teores de aspereza de superfície média desejáveis, ao mesmo tempo que mantém velocidades de fabricação ou “tempo de processo” industrialmente aceitáveis.

Figura 1A é uma vista lateral esquemática de uma camada 115 de um primeiro material disposto sobre um substrato 110. O primeiro material é capaz de ser submetido a uma reação multifotônica absorvendo simultaneamente múltiplos fótons. Por exemplo, em alguns casos, o primeiro material é capaz de sofrer uma reação de dois fótons absorvendo simultaneamente dois fótons. O primeiro material pode ser qualquer material ou sistema de material que é capaz de ser submetido a multifótons, como reação de dois fótons, como aquelas descritas no pedido pendente US nº de série 11/313482, "Process For Making Microlens Arrays And Masterofoms" (Súmula de registro nº 60893US002), depositado em 21 de dezembro de 2005; publicação de pedido de patente US US 2009/0175050, "Process For Making Light Guides With Extraction Structures And Light Guides Produced Thereby" (Dossiê do advogado nº 62162US007), depositado em 17 de maio de 2007; e publicação PCT WO 2009/048705, "Highly Functional Multiphoton Curable Reactive Species" (Dossiê do advogado nº 63221WO003), depositado em 9 de setembro de 2008; todos aqui incorporados a título de referência.

Em alguns casos, o primeiro material pode ser uma composição fotorreativa que inclui pelo menos uma espécie reativa que é capaz de sofrer uma reação química iniciada por ácido ou radical, e pelo menos um sistema fotoiniciador de multifótons. As espécies reativas adequadas para uso em composições fotorreativas incluem ambas as espécies, curáveis e não curáveis. As espécies curáveis exemplificadoras incluem as adicionadas de monômeros e oligômeros polimerizáveis e adicionadas de polímeros reticuláveis (como espécies polimerizáveis com radicais livres ou etilicamente insaturadas reticuláveis incluindo, por exemplo, acrilatos, metacrilatos e certos compostos de vinila como estirenos), bem como monômeros e oligômeros cationicamente polimerizáveis e polímeros cationicamente reticuláveis (cujas espécies são mais comumente iniciadas por ácido e que incluem, por exemplo, epóxides, éteres de vinila, ésteres de cianato, etc.), e similares, e misturas dos mesmos. As espécies não curáveis exemplificadoras incluem polímeros reativos cuja solubilidade pode ser aumentada mediante a reação induzida por ácido ou radical. Tais polímeros reativos incluem, por exemplo, polímeros insolúveis aquosos que possuem grupos éster que podem ser convertidos por ácido fotogerado em grupos ácidos solúveis aquosos (por exemplo, poli(4-terc-butoxicarboniloxiestireno). As espécies não curáveis também incluem os fotorresistentes quimicamente amplificados.

O sistema fotoiniciador de multifótons possibilita que a polimerização seja confinada ou limitada à região focal de um feixe de luz focado usado para expor o primeiro material. Tal sistema de preferência é um sistema com dois ou três componentes que inclui pelo menos um fotossensibilizador multifotônico, pelo menos um fotoiniciador (ou receptor de elétron) e, opcionalmente, pelo menos um doador de elétron.

A camada 115 do primeiro material pode ser revestida no substrato 110 com o uso de qualquer método de revestimento que pode ser desejável em uma aplicação. Por exemplo, o

primeiro material pode ser revestido no substrato 110 por revestimento de encharcamento. Outros métodos de revestimento exemplificadores incluem revestimento por lâminas, revestimento por entalhe, revestimento inverso, revestimento por gravação, revestimento por aspersão, revestimento por barra, revestimento por rotação e revestimento por imersão.

5 O substrato 110 pode ser escolhido dentre uma ampla variedade de filmes, folhas e outras superfícies (incluindo pastilhas de silício e placas de vidro), dependendo da aplicação em particular e do método de exposição a ser usado. Em alguns casos, o substrato 110 é suficientemente plano de forma que a camada 115 do primeiro material tem uma espessura uniforme. Em alguns casos, a camada 115 pode ser exposta na forma 10 a granel. Em tais casos, o substrato 110 pode ser excluído a partir do processo de fabricação. Em alguns casos, como quando o processo inclui uma ou mais etapas de galvanoplastia, o substrato 110 pode ser eletricamente condutivo ou semicondutivo.

15 Em seguida, o primeiro material é seletivamente exposto a uma luz incidente tendo intensidade suficiente para causar absorção simultânea de múltiplos fôtons pelo primeiro material na região exposta. A exposição pode ser realizada por qualquer método que seja capaz de fornecer luz com intensidade suficiente. Métodos de exposição exemplificadores são descritos na publicação de pedido de patente US 2009/0099537, "Process For Making Microneedles, Microneedle Arrays, Masters, And Replication Tools" (Súmula de registro nº 61795US005), depositado em 23 de março de 2007, que é aqui incorporada, por referência.

20 Figura 18 é uma vista lateral esquemática de um sistema de exposição exemplificador 1800 para expor a camada 115 do primeiro material. O sistema de exposição inclui uma fonte de luz 1820 emitindo luz 1830 e uma plataforma 1810 que é capaz de se mover em uma, duas ou três dimensões. O substrato 110 revestido com a camada do primeiro material 115 é colocado na plataforma. O sistema óptico 1840 foca a luz emitida 1830 em uma região focal 1850 dentro 25 do primeiro material. Em alguns casos, o sistema óptico 1840 é projetado de forma que a absorção simultânea de múltiplos fôtons pelo primeiro material ocorre somente na região focal ou muito próxima a ela 1850. As regiões da camada 115 que são submetidas à reação de múltiplos fôtons tornam-se mais, ou menos, solúveis em pelo menos um solvente em comparação às regiões da camada 115 que não sofrem a reação de múltiplos fôtons.

30 A região focal 1850 pode fazer a varredura de um padrão tridimensional dentro do primeiro material por meio da plataforma móvel 1810 e/ou luz 1830 e/ou um ou mais componentes, como um ou mais espelhos, no sistema óptico 1840. No processo exemplificador ilustrado na figura 1A e 18, a camada 115 está disposta em um substrato planar 110. Em geral, o substrato 110 pode ter qualquer formato que possa ser desejável em 35 uma aplicação. Por exemplo, em alguns casos, o substrato 110 pode ter um formato esférico.

A fonte de luz 1820 pode ser qualquer fonte de luz que é capaz de produzir intensidade de luz suficiente para realizar a absorção multifotônica. Fontes de luz

exemplificadoras incluem lasers, como lasers femtosegundos, operando em uma faixa de cerca de 300 nm a cerca de 1500 nm, ou de cerca de 400 nm a cerca de 1100 nm, ou de cerca de 600 nm a cerca de 900 nm, ou de cerca de 750 a cerca de 850 nm.

Os sistemas ópticos 1840 podem incluir, por exemplo, elementos ópticos refrativos 5 (por exemplo, conjuntos de lentes ou microlentes), elementos ópticos reflexivos (por exemplo, retrorrefletores ou espelhos de foco), elementos ópticos difrativos (por exemplo, retículos, máscaras de fase e hologramas), elementos ópticos polarizantes (por exemplo, polarizadores lineares e retardadores), elementos ópticos dispersivos (por exemplo, prismas e retículos), difusores, células Pockel, guia de ondas e similares. Tais elementos ópticos são úteis para 10 focar, liberar feixe, formatar feixe/modo, formatar o pulso e temporizar o pulso.

Após a exposição seletiva da camada 115 do primeiro material pelo sistema de exposição 1800, a camada exposta é colocada em um solvente para dissolver regiões de maior solubilidade no solvente. Solventes exemplificadores que podem ser usados para desenvolver o primeiro material exposto incluem solventes aquosos como, por exemplo, água 15 (por exemplo, tendo um pH em uma faixa de 1 a 12) e blendas miscíveis de água com solventes orgânicos (por exemplo, metanol, etanol, propanol, acetona, acetonitrila, dimetil formamida, n-metil pirrolidona, e similares, e misturas dos mesmos); e solventes orgânicos e solventes orgânicos. Solventes orgânicos úteis exemplificadores incluem alcoóis (por exemplo, metanol, etanol e propanol), cetonas (por exemplo, acetona, ciclopantanona e metil etil 20 cetona), aromáticos (por exemplo, tolueno), halocarbonos (por exemplo, cloreto de metileno e clorofórmio), nitrilas (por exemplo, acetonitrila), ésteres (por exemplo, acetato de etila e acetato de éter metílico propileno glicol), éteres (por exemplo, éter dietílico e tetraidrofurano), amidas (por exemplo, n-metil pirrolidona), e similares, e misturas dos mesmos. A figura 1B é 25 uma vista lateral esquemática de um primeiro padrão microestruturado 121 formado no primeiro material com o uso do processo multifotônico. O primeiro padrão microestruturado inclui um primeiro grupo 122 de microestruturas ou características 120 e um segundo grupo 124 de microestruturas ou características 125, onde as microestruturas 120 e 125 podem ser qualquer microestrutura incluindo quaisquer microestruturas apresentadas na presente invenção. Em alguns casos, as microestruturas 120 e 125 têm estruturas diferentes. Em 30 alguns casos, as microestruturas 120 e 125 têm a mesma estrutura. No primeiro padrão microestruturado exemplificador 121, as microestruturas 120 e 125 têm alturas t_1 . Cada microestrutura 120 e 125 inclui uma réplica de característica de formação de orifício de bocal 120b e 125b, e (diferenciadas por linhas tracejadas) réplica de característica de formação de cavidade de controle planas 120a e 125a, que são usadas para formar as cavidades de controle planas ou cones de planarização. Quando cones de planarização são usados, pode 35 ser preferível que eles tenham um ângulo cônico de cerca de 45 graus.

As Figuras 19 e 20 são microscopias eletrônicas de varredura de um grupo ou disposição de réplica de característica de formação de orifícios de bocal ou microestruturas 120 fabricados de acordo com os processos aqui descritos. As microestruturas nas Figuras 19 e 20 são similares à característica de formação de orifícios de bocal ou microestruturas 1220 mostradas na Figura 12. Na figura 19, as microestruturas são visualizadas ao longo 5 dos eixos menores das bases das microestruturas e na figura 20, as microestruturas são visualizadas ao longo dos eixos maiores das bases das microestruturas.

A pluralidade das microestruturas ou padrão microestruturado na figura 19 (e figura 20) é disposta em um conjunto de círculos concêntricos que inclui um círculo mais externo 1910. As 10 microestruturas são dispostas de modo que nenhum diâmetro do círculo mais externo inclua pelo menos uma microestrutura distinta de cada círculo no conjunto de círculos concêntricos. Por exemplo, um diâmetro 1920 do círculo mais externo 1910 inclui as microestruturas 1901 a 1905, mas não as microestruturas 1930 e 1931. Cada círculo no conjunto de círculos concêntricos na figura 19 inclui microestruturas distintas igualmente espaçadas. Similarmente, 15 em alguns casos, um bocal inclui uma pluralidade de orifícios que são dispostos em um conjunto de círculos concêntricos que inclui um círculo mais externo. Os orifícios de bocal ou orifícios de passagem de bocal discretos são dispostos de forma que nenhum diâmetro do círculo mais externo inclua pelo menos um orifício de bocal distinto a partir de cada círculo no conjunto de círculos concêntricos. Em alguns casos, cada círculo no conjunto de círculos concêntricos 20 comprehende orifícios de bocal distintos igualmente espaçados.

Em seguida, como esquematicamente ilustrado na figura 1C, a superfície de topo ou exposta 126 do primeiro padrão microestruturado 121 é metalizada ou tornada eletricamente condutiva por meio de revestimento da superfície de topo com uma camada fina de partícula inicial eletricamente condutiva 127. A camada de partícula inicial condutiva 127 pode incluir 25 qualquer material eletricamente condutivo que seja desejável na aplicação. Os materiais condutivos exemplificadores incluem prata, cromo, ouro e titânio. Em alguns casos, a camada de partícula inicial 127 tem uma espessura que é menor que cerca de 50 nm, ou menor que cerca de 40 nm, ou menor que cerca de 30 nm, ou menor que cerca de 20 nm.

Em seguida, como esquematicamente ilustrado na figura 1D, a camada de 30 partícula inicial 127 é usada para galvanizar o primeiro padrão microestruturado 121 com um segundo material resultando em uma camada 130 do segundo material. Em alguns casos, a galvanoplastia do primeiro padrão microestruturado 121 é mantida até a espessura mínima t_2 da camada 130 ser maior que t_1 .

Os segundos materiais adequados para galvanoplastia incluem prata, prata 35 passivada, ouro, ródio, alumínio, alumínio com refletividade otimizada, cobre, índio, níquel, cromo, estanho, e ligas dessas substâncias.

Em alguns casos, a camada 130 do segundo material tem uma superfície de topo irregular ou áspera 132. Em tais casos, a camada 130 do segundo material é polida ou triturada resultando em uma camada 135 de segundo material tendo uma espessura $t_3 > t_1$ como ilustrado esquematicamente na figura 1E. A trituração ou o polimento pode ser realizada 5 com o uso de qualquer método de trituração que possa ser desejável em uma aplicação. Os métodos de trituração exemplificadores incluem trituração da superfície e moagem mecânica.

Em alguns casos, a camada do segundo material 130 pode ser diretamente depositada no primeiro padrão microestruturado 121 sem primeiro revestir o padrão 121 com a camada de partícula inicial 127. Em tais casos, a camada 130 pode ser revestida no 10 padrão 121 pelo uso de qualquer método adequado incluindo, por exemplo, bombardeamento iônico e deposição de vapores químicos.

Em seguida, o substrato 110 e o primeiro material são removidos resultando em um primeiro molde 140 do segundo material esquematicamente mostrado na figura 1F. Para facilidade de visualização e sem perda da generalidade, a camada de partícula inicial 15 127 não é mostrada na figura 1F. Em alguns casos, o substrato 110 e o primeiro material dotado de um padrão podem ser separados da camada 135 manualmente. Em alguns casos, a separação pode ser realizada antes da trituração da camada 130.

O primeiro molde 140 inclui um segundo padrão microestruturado 141 que é exatamente, essencialmente, ou pelo menos substancialmente a réplica negativa ou imagem 20 (por exemplo, reversa ou espelho) de primeiro padrão microestruturado 121. Em particular, o primeiro molde 140 do segundo material inclui um primeiro grupo 146 de microestruturas 145 e um segundo grupo 147 de microestruturas 148, onde as microestruturas 145 são exatamente, essencialmente ou, pelo menos, substancialmente réplicas negativas ou imagens das microestruturas 120 e as microestruturas 148 são exatamente, essencialmente, ou pelo 25 menos substancialmente réplicas negativas ou imagens das microestruturas 125.

Em seguida, o segundo padrão microestruturado é replicado em um terceiro material 150, que é o mesmo ou diferente do que o primeiro material e diferente do segundo material, pela eliminação do terceiro material entre o primeiro molde 140 do segundo material e um substrato 155 que tem uma superfície de topo plana 157, como ilustrado esquematicamente 30 na Figura 1G. O processo de replicação pode ser realizado com o uso de qualquer método de replicação adequado. Por exemplo, em alguns casos, a replicação pode ser realizada com o uso de um processo de modelagem por injeção. Em tais casos, o primeiro molde 140 e o substrato 155 podem formar pelo menos parte de duas metades de uma matriz de moldagem, e um terceiro material fundido 150 pode ser introduzida entre o substrato 155 e primeiro molde 35 140 e solidificado depois do terceiro material fundido preencher o segundo padrão microestruturado. O terceiro material 150 pode ser qualquer material que seja capaz de replicar um padrão. Os terceiros materiais exemplificadores incluem policarbonato e outros

termoplásticos como poliestireno, acrílico, estireno acrilonitrila, poli-metil metacrilato (PMMA), polímero ciclo-olefina, tereftalato de polietileno, polietileno 2,6-naftalato e fluoropolímeros.

Após o processo de replicação, o primeiro molde 140 do segundo material e o substrato 155 são removidos, resultando em um segundo molde 160 do terceiro material que 5 tem uma porção de substrato 162 e um terceiro padrão microestruturado 161 que é exatamente, essencialmente ou, pelo menos, substancialmente a réplica negativa ou imagem (por exemplo, reversa ou espelho) do segundo padrão microestruturado 141 e exatamente, essencialmente, ou pelo menos substancialmente uma réplica positiva ou imagem do primeiro padrão microestruturado 121. Terceiro padrão microestruturado 161 inclui um primeiro grupo 10 168 de microestruturas 165 e um segundo grupo 169 do microestruturas 159, onde as microestruturas 165 são exatamente, essencialmente, ou pelo menos substancialmente réplicas negativas ou imagens de microestruturas 145 e microestruturas 159 são exatamente, essencialmente, ou pelo menos substancialmente réplicas negativas ou imagens de microestruturas 148. Em alguns casos, as microestruturas 165 são exatamente, 15 essencialmente, ou pelo menos substancialmente réplicas positivas ou imagens de microestruturas 120 e as microestruturas 159 são exatamente, essencialmente, ou pelo menos substancialmente réplicas positivas ou imagens de microestruturas 125. A figura 21 é uma micrografia eletrônica de varredura de um grupo de microestruturas de policarbonato 165 fabricadas de acordo com os processos apresentados na presente invenção.

20 Em seguida, como esquematicamente ilustrado na figura 1I, a superfície de topo 154 do terceiro padrão microestruturado 161 é metalizada ou tornada eletricamente condutiva pelo revestimento da superfície de topo com uma camada fina de partícula inicial eletricamente condutiva 167 similar à camada de partícula inicial 127.

Em seguida, como esquematicamente ilustrado na figura 1J, a camada de partícula 25 inicial 167 é usada para galvanizar o terceiro padrão microestruturado 161 com um quarto material diferente do terceiro material resultando em uma pré-forma de bocal ou camada 170 do quarto material que tem uma superfície de topo 172. Em alguns casos, a galvanoplastia do segundo padrão microestruturado 161 é mantida até que a espessura mínima t_5 da camada 130 seja maior que t_4 , a altura das microestruturas no segundo molde 160. Em 30 alguns casos, a altura t_4 é substancialmente igual à altura t_1 . Os quartos materiais adequados para galvanoplastia incluem prata, prata passivada, ouro, ródio, alumínio, alumínio com refletividade otimizada, cobre, índio, níquel, cromo, estanho, e ligas dessas substâncias. Em outras modalidades, o quarto material pode ser uma cerâmica que é depositada no terceiro padrão microestruturado 161. Tal material cerâmico pode ser 35 formado, por exemplo, pelo processo sol-gel conforme descrito na patente US nº 5.453.104 de propriedade e atribuição comum, ou por fotocura de uma composição polimérica pré-cerâmica ou preenchida com cerâmica conforme descrito nas patentes US nº 6.572.693,

6.387.981, 6.899.948, 7.393.882, 7.297.374 e 7.582.685 de propriedade e atribuição comum, cada uma das quais está aqui incorporada a título de referência, em sua totalidade. Tais materiais cerâmicos podem compreender, por exemplo, sílica, zircônia, alumina, óxido de titânio, ou óxidos de ítrio, estrôncio, bário, háfnio, nióbio, tântalo, tungstênio, bismuto, 5 molibdênio, estanho, zinco, elementos lantanídeos (isto é elementos tendo números atômicos na faixa de 57 a 71, inclusive), cério e combinações dos mesmos.

Em seguida, como ilustrado esquematicamente na Figura 1K, a superfície de topo 172 da pré-forma de bocal 170 é aterrada ou removida de outra forma até que as cavidades de controle planas de sacrifício 171 das microestruturas 165 e cavidades de 10 controle planas de sacrifício 173 das microestruturas 159 sejam completamente ou pelo menos substancialmente removidas. Assim, pode ser desejável que o terceiro material seja mais macio do que o quarto material. Por exemplo, em alguns casos, o terceiro material é um material polimérico (por exemplo, policarbonato) e o quarto material é um material metálico (por exemplo, uma liga de níquel ou ferro). As cavidades de controle 15 planas de sacrifício 171 e 173 são consideradas substancialmente removidas quando os topos 184 e 186 do todas as microestruturas de formação de orifícios de bocal 180 e 181 no terceiro padrão microestruturado 161 são suficientemente expostas para garantir que o fluxo de fluido necessário é obtido consistentemente, dentro de tolerâncias aceitáveis, através de cada um dos bocais 192 e 193 correspondentes. Este processo resulta na 20 remoção de uma camada 175 do quarto material, planarização do terceiro padrão microestruturado 161 de modo a remover as cavidades de controle planas de sacrifício (mostrado em linhas tracejadas), e a exposição dos topos 185 das microestruturas de formação de orifícios de bocal 180 e 181 (isto é, as aberturas de saída de orifício desejadas dos orifícios de passagem do bocal) no terceiro padrão microestruturado 161. A 25 camada 175 do quarto material tem uma superfície de topo 177 que é substancialmente uniforme com os topos 184 das microestruturas 180 e os topos 186 das microestruturas 181. As microestruturas 180 e 181 têm uma altura relativamente uniforme t_6 .

A superfície de topo 172 da pré-forma de bocal 170 é de preferência removida usando um processo de planarização em um esforço para se obter orifícios de saída 183 e 197 de 30 tamanhos mais uniformes dos orifícios de passagem de bocal 195 e 198. Como mostrado nas Figuras 1K e 1L, aberturas uniformes de saídas de orifício 183 e 197 são obtidos por planarização a superfície de topo 172 de modo que as superfícies de topo e de fundo da camada 190 são paralelas. Pode ser importante para controlar a uniformidade e tamanho das saídas dos orifícios de passagem de bocal, por exemplo, para controlar a taxa de fluxo do fluido 35 através do bocal. As cavidades de controle de sacrifício planas 171 e 173 são projetadas (isto é, dimensionadas e configuradas) para serem removidas de tal forma que os orifícios de passagem correspondentes de bocal (isto é, as saídas dos orifícios) podem ser abertas de uma

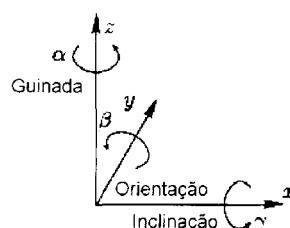
forma desejada (por exemplo, para obter uma taxa de fluxo de fluido necessário e/ou um padrão de fluxo de fluido desejado por meio do bocal). Embora a presente invenção permita que menores orifícios de passagem do bocal sejam formados, ela também proporciona uma maior densidade de orifícios de passagem por unidade de área da superfície do bocal, em um esforço 5 de fornecer uma área aberta suficiente (isto é, a área combinada das saídas dos orifícios de passagem do bocal) para obter a taxa de fluxo de fluido necessária através do bocal.

Com referência à figura 1K, as características de formação de cavidade de controle planas 184 também ajudam a assegurar que qualquer ar aprisionado no material (por exemplo, um material polimérico em fusão ou de outra forma líquido) usado para fazer o 10 padrão microestruturado de formação de bocal 161, especialmente o ar aprisionado no material de enchimento das características de formação de orifícios de bocal 159 e 165, vai instalar nas características de formação de cavidade de controle planas 184, ao invés de 15 nas características de formação de orifício de bocal 159 e 165. A integridade estrutural das características de formação de orifícios de bocal 159 e 165 pode ser prejudicada se bolsos ou bolhas da ar forem capturados nas mesmas. A integridade estrutural das características 20 de formação de orifícios de bocal 159 e 165 é importante para garantir a formação pretendida dos correspondentes orifícios de passagem do bocal. Esta vantagem das características de formação de cavidade de controle planas da invenção é particularmente aplicável quando o padrão microestruturado de formação de bocal é formado por moldagem (ou seja, moldagem por injeção) de um material polimérico moldável.

Descrição da planarização

A planarização da superfície de topo, e da superfície de fundo, do bocal pode ser realizada com o uso de técnicas convencionais. Por exemplo, em uma técnica, uma versão modificada de um polidor da borda Ultrapol, construído por ultra-Tec Manufacturing, Inc, pode 25 ser usado. Há muitos outros sistemas equivalentes disponíveis no mercado.

Este sistema permite que a peça de trabalho seja posto em contato com o rolo de impressão que gira horizontalmente. O sistema fornece mecanismos de ajuste para controlar o passo e os ângulos de rolo do componente sendo moído em relação ao rolo de impressão.



30 Para o propósito de dessa descrição, a inclinação, rotação & gráfico de eixo de guinada referem-se à máquina de foto acima. A posição de 12 horas do substrato está no eixo-x, a posição de 3 horas do substrato está no eixo-y.

Uma amostra de substrato do bocal é montada com o lado de níquel para baixo em um acessório de fixação de modo que ela é montada na máquina e mantida em contato com o filme de polimento no cilindro rotativo.

A planarização começa com alinhamento aproximado em relação ao perímetro exterior do substrato, ao abaixar lentamente a peça de trabalho até que ela fique em contato com os meios de moagem. O ponto de contato é então observado e inclinação e rotação são ajustados em conformidade. Por exemplo; se o ponto de contato ocorre em 12 horas, o substrato injetor é “nariz para baixo”, e a inclinação é ajustada para diminuir o ângulo de contato (baixando a cauda da peça de trabalho. Outro exemplo; se após o contato inicial, o ponto de contato é na posição de 3 horas, então é necessário o ajuste da rotação. Rotação & inclinação são ajustados até que a maioria do plano superior do substrato esteja em contato com os meios de moagem.

A trituração da parte posterior continua até que uma ou mais das cavidades de controle de sacrifício planas ou cones de planarização estejam expostos na superfície recém moída. Os diâmetros dos orifícios em bordas opostas do conjunto bocal são medidos e ajustes de inclinação e rotação são feitos em conformidade. A trituração adicional com pequenos ajustes de rotação& inclinação pode ser feita até que todos os diâmetros de cone de planarização dos orifícios de passagem de bocal sejam iguais.

Quando a planarização tiver aberto um orifício nos cones de planarização; o diâmetro dos orifícios de cone de planarização pode ser usado para determinar a distância para baixo até a parte superior dos orifícios de passagem do bocal; Distância para baixo até o topo de um orifício de passagem do bocal ou ponta pe igual à altura do cone de planarização menos o raio dividido pelo Tan (metade do ângulo do cone). Por exemplo; Se a metade do ângulo do cone é 21° , a altura do cone é $50 \mu\text{m}$ e o diâmetro do orifício medido é igual a $30 \mu\text{m}$ (raio = 15), então a distância até a ponta do bocal = $50-15/\text{Tan } 21 = 11 \mu\text{m}$.

Usando uma pré-forma plástica moldada por injeção transparente ou translúcida e adequados dispositivos de fixação; outra métrica é medir área aberta clara do bocal. Montagem da pré-forma de bocal em um dispositivo de fixação com uma abertura aberta diretamente atrás das pontas do bocal, isso permite ao bocal ser retroiluminado sob um microscópio de alta ampliação para medição da área (veja a fotografia da Figura 23).

Em seguida, como ilustrado esquematicamente na Figura 1D, o segundo molde 160 é removido, resultando em uma camada 190 do quarto material que inclui uma pluralidade de orifícios 106 que correspondem a uma pluralidade de microestruturas 159 e 165, no terceiro padrão microestruturado 161. Em particular, a camada 190 do quarto material inclui um primeiro grupo ou conjunto 192 de orifícios de passagem de bocal 195 e um segundo grupo ou conjunto 193 de orifícios de passagem de bocal 198. Em alguns casos, os orifícios 195 são réplicas substancialmente negativas de microestruturas 125b e os orifícios 198 são réplicas substancialmente negativas de microestruturas 120b. Os orifícios 195 incluem entradas de

orifício ou entradas 182 e saídas de orifício ou saídas 183 e os orifícios 198 incluem entradas de orifício ou entradas 196 e saídas de orifício ou saídas 197.

As figuras 22 e 23 são micrografias ópticas das respectivas entradas de orifício 182 e saídas de orifício 183 de um grupo 192 de orifícios 195 produzidos de acordo com os processos apresentados na presente invenção. A figura 25 é uma micrografia eletrônica por varredura de um dos orifícios 195, visualizado a partir do lado da entrada de orifício. O orifício tem uma entrada de orifício 2510 e uma saída de orifício 2520 que é menor do que a entrada de orifício. A micrografia claramente ilustra um afunilamento e uma torção no orifício.

Em alguns casos, como ilustrado esquematicamente na Figura 1M, dois conjuntos 10 192 e 193 são separados ao longo de uma direção 199, resultando em um primeiro bocal 102 e um separado e, em alguns casos substancialmente idêntico, segundo bocal 103. Os bocais 102 e 103 podem ser usados, por exemplo, em um dispositivo de pulverização e/ou um injetor de combustível.

A Figura 24 é uma vista lateral esquemática de um bocal 2400 que inclui um 15 interior oco 2410 e uma parede 2405 separando o interior oco do exterior 2430 do bocal. O bocal inclui adicionalmente pelo menos um orifício, como um orifício 2420, que conecta o interior oco 2410 ao exterior 2430 do bocal. Os orifícios distribuem gás ou líquido a partir do interior oco ao exterior. O orifício 2420 pode ser qualquer orifício apresentado na presente invenção. O orifício 2420 inclui uma entrada de orifício 2440 em uma superfície 20 interna 2406 da parede 2405 e uma saída de orifício 2445 em uma superfície externa 2407 da parede 2405. A entrada de orifício 2440 também está no interior oco 2410 do bocal e a saída de orifício 2445 está no exterior 2430 do bocal.

Em alguns casos, a entrada de orifício 2440 tem um primeiro formato e a saída de orifício 2445 tem um segundo formato que é diferente do primeiro formato. Por exemplo, em 25 alguns casos, o primeiro formato é um formato elíptico e o segundo formato é um formato circular. Como outro exemplo, em alguns casos, o primeiro formato pode ser um formato de pista de corrida ou oval e o segundo formato pode ser um formato circular. Como outro exemplo, em alguns casos, o segundo formato pode ser um círculo ou uma elipse e o perímetro do primeiro formato pode incluir arcos externos de uma pluralidade de círculos 30 sobrepostos, onde os arcos externos estão conectados uns aos outros por filetes curvos.

Em alguns casos, o primeiro formato pode ser substancialmente o mesmo do segundo formato, mas podem ter magnitudes ou tamanhos diferentes. Por exemplo, o primeiro formato pode ser um círculo com um raio a_1 e o segundo formato pode também ser um círculo, mas com um raio a_2 diferente de a_1 .

35 Em alguns casos, o orifício 2420 tem uma seção transversal lateral que gira a partir da entrada de orifício 2440 até a saída de orifício 2445 onde a seção transversal lateral refere-se a uma seção transversal que é substancialmente perpendicular à direção do fluxo geral de,

por exemplo, um líquido ou gás dentro do orifício. Em alguns casos, uma seção transversal tem uma taxa de rotação aumentada a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. Em alguns casos, uma seção transversal tem uma taxa de rotação diminuída a partir da entrada de orifício até a saída de orifício. Em alguns casos, uma seção transversal tem uma taxa de rotação constante a partir da entrada de orifício até a saída de orifício.

Algumas das vantagens das microestruturas, orifícios, camadas, construções e métodos desta invenção são adicionalmente ilustrados pelo exemplo a seguir e modalidades. Os materiais específicos, quantias e dimensões mencionados no exemplo, bem como outras condições e detalhes, não devem ser interpretados como indevidamente limitantes desta invenção. Exceto onde especificado em contrário, todos os procedimentos químicos foram executados sob uma atmosfera de nitrogênio seco com solventes secos e reagentes desoxigenados. Exceto onde especificado em contrário, todos os solventes e reagentes foram ou podem ser obtidos junto à Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, EUA.

Hexafluoroantimonato de rodamina B foi preparado por metátese de cloreto de rodamina B com hexafluoroantimonato de sódio. Para uso na presente invenção, SR368 refere-se a tris-(2-hidróxi etia)isocianurato triacrilato (obtido junto à Sartomer Co. Inc., Exton, PA, EUA); SR9008 refere-se a um éster de acrilato trifuncional (obtido junto à Sartomer); SR1012 refere-se a hexafluoroantimonato diariliodônio (obtido junto à Sartomer); SU-8 R2150 refere-se a uma resina fotorresistente negativa para epóxi (obtido junto à MicroChem Corp., Newton, MA, EUA); THF refere-se a tetraidrofurano; LEXAN HPS1R refere-se a um policarbonato termoplástico (obtido junto à Sabic Innovative Plastics, Pittsfield, MA, EUA; e Inco S-Rounds refere-se a níquel (obtido junto à Vale Inco America's, Inc., Saddle Brook, NJ, EUA).

Exemplo 1:

Uma pastilha de silício circular (substrato 110 na figura 1A), 10,2 cm de diâmetro, foi obtida junto à Wafer World, Inc., West Palm Beach, Flórida, EUA. A pastilha de Si foi limpa mergulhando-a por aproximadamente dez minutos em uma mistura 3:1 por volume de ácido sulfúrico concentrado e 30%, em peso, de peróxido de hidrogênio aquoso. A pastilha foi, então, enxaguada com água desionizada e, então, com isopropanol, após o que foi submetida a secagem sob um fluxo de ar. A pastilha foi então mergulhada em solução de dois por cento, em peso, de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil em etanol de prova 190 que foi tornado ácido (pH entre 4 e 5) com ácido acético. A pastilha foi então enxaguada com etanol absoluto e, então, aquecida em um forno a 130°C por dez minutos.

Poli(metacrilato de metila), tendo um peso molecular numérico médio de aproximadamente 120.000, SR9008 e SR368 foram combinados em uma razão em peso de 30:35:35 resultando em uma mistura de monômero que foi dissolvida em 1,2-dicloro etano suficiente para fornecer uma solução que foi 54 por cento, em peso, da mistura de monômero. A esta solução foram adicionadas alíquotas de soluções concentradas de fotossensibilizador de

hexafluoroantimonato de rodamina B em THF e SR1012 e THF suficiente para resultar em uma solução para revestimento que era 0,5 por cento, em peso, de hexafluoroantimonato de rodamina B e 1,0 por cento, em peso, de SR1012, com base no peso total dos sólidos. Esta solução para revestimento foi filtrada através de um filtro para seringa de 1 micron e aplicada 5 por rotação na pastilha de silício. A pastilha revestida foi colocada em uma estufa de ar forçado a 60°C por 18 horas para fornecer uma pastilha de silício revestida com um revestimento (camada 115 do primeiro material na figura 1A) substancialmente sem solvente (deste ponto em diante no presente documento, “seco”) tendo uma espessura de aproximadamente 300 µm.

Polimerização de dois fôtons do revestimento seco foi levada a cabo usando um 10 diodo de Ti: laser de safira (obtido a partir de Spectra-Physics, Mountain View, CA, EUA), que foi operado a 800 nm, com uma largura de pulso nominal de 80 fs, uma taxa de repetição de pulso de 80 MHz e uma potência média de cerca de 1 W. A pastilha revestida foi colocada em um estágio de três eixos, controlado por computador (obtido a partir de Aerotech, Inc., Pittsburgh, PA, EUA). O feixe de laser foi atenuado por filtros de densidade neutra e foi 15 focalizado no revestimento seco com o uso de um galvoscanner com um telescópio para controle dos eixos x, y e z (disponível junto à Nutfield Technology, Inc., Windham, NH, EUA). Uma objetiva Nikon CFI Plan Achromat 50X óleo N.A. 0,90 com uma distância de trabalho de 0,400 mm e um comprimento focal de 4,0 mm foi aplicada diretamente sobre a superfície do revestimento seco. A energia média foi medida na saída da lente objetiva com o uso de um 20 fotodiodo calibrado por comprimento de onda (obtido junto à Ophir Optronics, Ltd., Wilmington, MA, EUA) e foi determinada como sendo aproximadamente 8 mW.

Após a varredura de exposição ter sido concluída, o revestimento seco exposto foi desenvolvido em revelador MicroChem SU-8, enxaguado e seco, resultando em um 25 primeiro padrão microestruturado 121 (figura 1b).

A superfície do primeiro padrão microestruturado foi tornada condutiva por 30 bombardeamento iônico de uma camada fina (cerca de 100 angstrons) de prata (Ag) sobre a superfície do padrão. A superfície frontal metalizada foi, então, galvanizada com Inco S-Rounds (níquel) até estar com aproximadamente 2 mm de espessura. A pelota de níquel galvanizada foi então separada do primeiro padrão e triturada e usinada resultando em um primeiro molde 140 tendo um segundo padrão microestruturado 141 (figura 1F).

O primeiro molde foi, então, colocado em um molde de matriz por injeção que foi colocado em um sistema de modelagem por injeção de plástico monofuso para injetar policarbonato termoplástico (LEXAN HPS1R) na cavidade do molde resultando em um 35 segundo molde 160 tendo um terceiro padrão microestruturado 161 (figura 1H).

A superfície frontal do segundo molde foi então metalizada por bombardeamento iônico da superfície com cerca de 100 angstrons da prata. O segundo molde metalizado foi

então galvanizado com Inco S-Rounds (níquel) para cobrir totalmente o terceiro padrão microestruturado resultando em uma camada de níquel 170 (figura 1J).

Após o enxágue da construção combinada da camada de níquel e o segundo molde com água desionizada, a superfície frontal 172 (figura 1J) da camada de níquel foi 5 triturada de maneira plana para remover o material de níquel dos topos 171 do terceiro padrão microestruturado.

Após a trituração estar completa (todos os topos da microestrutura foram expostos), a camada de níquel galvanizada foi separada do molde de policarbonato 160 resultando em um disco de níquel, com aproximadamente 8 mm de diâmetro e 160 µm de espessura, tendo 37 10 orifícios de passagem dispostos em uma disposição de gaxeta hexagonal circular. A separação entre os orifícios vizinhos foi de cerca de 200 µm. Cada orifício tinha uma entrada de orifício no formato de uma pista de corridas modificada com filetes ao longo das porções lineares da pista de corridas. A pista de corridas tinha um diâmetro maior de cerca de 80 µm e um diâmetro menor de cerca de 50 µm. Cada orifício tinha uma saída de orifício no formato de uma pista de 15 corridas menor com um diâmetro maior de cerca de 50 µm e um diâmetro menor de cerca de 35 µm. Vistos a partir da lateral da saída do orifício, os diâmetros maiores da seção transversal dos orifícios giraram no sentido horário a partir da saída de orifício até a entrada de orifício em cerca de 30 graus para cada 50 µm de profundidade abaixo da saída de orifício.

Para uso na presente invenção, termos como “vertical”, “horizontal”, “acima”, 20 “abaixo”, “esquerda”, “direita”, “superior”, “inferior”, “em sentido horário” e “em sentido anti-horário”, e outros termos similares, referem-se a posições relativas, conforme mostrado nas figuras. Em geral, uma modalidade física pode ter uma orientação diferente, e nesse caso, os termos referem-se a posições relativas modificadas para a orientação real do dispositivo. Por exemplo, mesmo se a imagem na figura 1B for virada em comparação à orientação na figura, 25 a superfície 126 ainda é considerada como sendo a superfície de topo.

Descrição de multifóton

Definições

Conforme usado nesse pedido de patente:

“cura” significa realizar a polimerização e/ou realizar a reticulação;

30 “estado de excitação eletrônica” significa um estado eletrônico de uma molécula que é maior em energia do que o estado fundamental eletrônico da molécula, que é acessível através de absorção de radiação eletromagnética, e que tem uma vida útil maior do que 10^{-13} segundos;

“sistema de exposição”, um sistema óptico mais uma fonte de luz;

35 “mestre” significa um artigo originalmente fabricado que pode ser usado para fabricar uma ferramenta para replicação;

“absorção multifotônica” significa a absorção simultânea de dois ou mais fótons para alcançar um estado de excitação eletrônica reativo, que é energeticamente inacessível pela absorção de um único fóton da mesma energia;

5 “abertura numérica” significa a razão entre o diâmetro de uma lente e seu comprimento focal (ou número 1/f);

“Sistema óptico”, significa um sistema para controlar a luz, o sistema, incluindo pelo menos um elemento escolhido entre os elementos ópticos refrativos, como lentes, elementos ópticos reflexivos, como espelhos e elementos ópticos difrativos como retículos. Os elementos ópticos devem também incluir difusores, guias de onda e outros elementos 10 conhecidos nas artes ópticas;

“Quantidades eficazes fotoquimicamente” (dos componentes do sistema fotoiniciador) significa uma quantidade suficiente para permitir que as espécies reativas sejam submetidas a pelo menos reação parcial sob as condições de exposição selecionadas (como evidenciado, por exemplo, por uma alteração na densidade, 15 viscosidade, cor, pH, índice de refração, ou outras propriedades físicas ou químicas);

“Fotossensibilizador” significa uma molécula que reduz a energia necessária para ativar um fotoiniciador pela absorção de luz de menor energia do que a exigida pela fotoiniciador para ativação e interagindo com o fotoiniciador para produzir uma espécie fotoniciadora a partir da mesma;

20 “Simultâneo”, significa dois eventos que ocorrem dentro do período de 10^{-14} segundos ou menos;

“suficiente luz” significa luz com intensidade suficiente e comprimento de onda adequado para afetar a absorção multifotônica; e

Reação multifotônica

25 A absorção molecular de dois fótons foi predita por Göppert-Mayer em 1931. Com a invenção do laser de rubi pulsado, em 1960, a observação experimental de absorção de dois fótons se tornou uma realidade. Posteriormente, a excitação de dois fótons tem encontrado aplicação em biologia e armazenamento de dados ópticos, bem como em outros campos.

30 Existem duas diferenças principais entre fotoprocessos induzidos por dois fótons e processos induzidos por fóton único. Enquanto a absorção de um único fóton é linear com a intensidade da radiação incidente, a absorção de dois fótons é quadrática. As absorções de ordem superior relacionam-se com um maior poder de intensidade incidente. Como um resultado, é possível realizar os processos multifotônicos com resolução espacial tridimensional. Além disso, porque os processos multifotônicos envolvem a absorção simultânea de dois ou mais fótons, o cromóforo de absorção é excitado com uma série de fótons cuja energia total é igual à energia de um estado eletrônico de excitação do fotossensibilizador multifotônico que é usada, apesar de cada fóton ter individualmente

energia insuficiente para excitar o cromóforo. Porque a luz de excitação não é atenuada pela absorção de um único fóton dentro de uma matriz ou um material curável, é possível excitar seletivamente moléculas a uma maior profundidade dentro de um material do que seria possível por meio de excitação por um único fóton através do uso de um feixe, que é 5 focado para aquela profundidade no material. Estes dois fenômenos, também se aplicam, por exemplo, a uma excitação nos tecidos ou outros materiais biológicos.

As principais vantagens têm sido alcançadas através da aplicação de absorção multifotônica às áreas de fotopolimerização e microfabricação. Por exemplo, em litografia multifotônica ou estereolitografia, a escala linear de absorção multifotônica com intensidade 10 forneceu a capacidade de escrever características que têm um tamanho que é menor que o limite de difração da luz usado, como a capacidade de escrever características em três dimensões (o que também é de interesse para a holografia).

As reações iniciadas multifotônicas que causam uma mudança na solubilidade de um material reativo são úteis na microfabricação multifotônica (também conhecida como 15 fabricação de dois fótons). Estas reações podem envolver a polimerização, a reticulação, a despolimerização, ou mudança na solubilidade devido a reações envolvendo a transformação de grupos funcionais por exemplo, de polar a não-polar, ou não-polar a polar. As reações são iniciadas pela absorção de pelo menos dois fótons por um sistema de fotoiniciação multifotônica capaz de sofrer a absorção simultânea de dois ou mais fótons para formar 20 radicais livres e/ou ácidos capazes de iniciar reações de radicais livres ou catiônicas.

A exposição das composições reativas multifotônicas à luz suficiente para formar uma imagem pode ser realizada pela focalização de um feixe a partir de um sistema adequado de laser (ver página 22-23, neste documento) na composição reativa multifotônica. A reação ocorre próxima ao ponto focal do feixe de laser focado para causar uma alteração na 25 solubilidade da composição exposta. A região menor na qual ocorre a reação é um elemento de imageamento tridimensional, ou voxel. Um voxel é a menor característica que pode ser fabricada por litografia multifotônica, e pode ter um tamanho que é menor que o limite de difração usado. O voxel pode ser tão pequeno quanto 100 nm ou menor, em x, y e z, e tão grande quanto 10 microns ou maior em z e 4 microns ou maior, em x e Y, dependendo da 30 abertura numérica da lente usada para focalizar o feixe de laser. Nas direções x, y, e z, estão os eixos perpendiculares à trajetória do feixe (x, y), ou em paralelo com a trajetória do feixe (z). De preferência, o voxel tem pelo menos uma dimensão que é menor que 2 microns, de preferência menor de 1 micron, com mais preferência menor do que 0,5 microns,

Espécies reativas

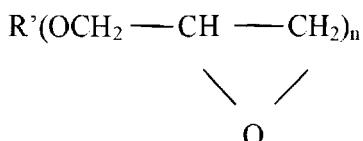
35 As espécies reativas adequadas para uso em composições fotorreativas incluem ambas as espécies, curáveis e não curáveis. As espécies curáveis são em geral preferenciais e incluem, por exemplo, os monômeros e oligômeros polimerizáveis de

adição e polímeros reticuláveis de adição (como espécies polimerizáveis com radicais livres ou etenicamente insaturadas reticuláveis incluindo, por exemplo, acrilatos, metacrilatos e certos compostos de vinila como estirenos), bem como monômeros e oligômeros cationicamente polimerizáveis e polímeros cationicamente reticuláveis (cujas espécies são mais comumente iniciadas por ácido e que incluem, por exemplo, epóxis, éteres de vinila, ésteres de cianato, etc.), e similares, e misturas dos mesmos.

Espécies etenicamente insaturadas adequadas são descritas, por exemplo, por Palazzotto et al. na patente US n° 5.545.676 na coluna 1, linha 65, até à coluna 2, linha 26, e incluem mono-, di-e poli-acrilatos e metacrilatos (por exemplo, metil acrilato, metil metacrilato, acrilato de etila, metacrilato de isopropila, n-hexila, acrilato de estearila, acrilato de alila, acrilato de diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, diacrilato de etilenoglicol, diacrilato de dietilenoglicol, dimetacrilato de trietenoglicol, 1,3-propanodiol, diacrilato de dimetacrilato de 1,3-propanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, 1,2,4-butanetriol trimetilolpropano, diacrilato de 1,4-hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexacrilato de sorbitol, bis-[1 - (2-acriloxy)]-p-etoxifenildimetilmelano, bis [1 - (3-acriloxy-2-hidroxi)] -p-propoxifenildimetilmelano, trimetacrilato trishidroxietil-isocianurato, o bis-acrilatos e bis-metacrilatos de polietilenoglicos de peso molecular de cerca de 200-500, as misturas de monômeros copolimerizáveis acrilados como os da patente US n° 4.652.274, e oligômeros de acrilato como aqueles da Patente US n° 4.642.126); Amidas insaturadas (por exemplo, bis-acrilamida de metileno, bis-metacrilamida de metileno, 1,6-hexametileno bis-acrilamida, dietileno triamina tri-acrilamida e metacrilato de beta-metacrilaminoetila); compostos de vinila (por exemplo, como estireno, ftalato de dialila, succinato de divinila, adipato de divinila); e ftalato de divinila e similares; e misturas desses. Os polímeros reativos adequados incluem polímeros com grupos pendentes (met)acrilato, por exemplo, contendo de 1 a cerca de 50 grupos (met)acrilato por cadeia de polímero. Exemplos de tais polímeros incluem resinas do meio éster de(met)acrilato de ácido aromático como resinas Sarbox™ disponível junto à Sartomer (por exemplo, Sarbox™ 400, 401, 402, 404, e 405). Outros polímeros reativos úteis curáveis pela química de radicais livres incluem os polímeros que têm uma cadeia principal hidrocarbila e grupos peptídeo pendente com funcionalidade polimerizável de radicais livres ligada aos mesmos, como os descritos na Patente US n° 5.235.015 (Ali et al.). Misturas de dois ou mais monômeros, oligômeros e/ou polímeros reativos podem ser usadas se desejado. As espécies etenicamente insaturadas preferenciais incluem acrilatos, resinas do meio éster de(met)acrilato de ácido aromático, e polímeros que têm uma cadeia principal hidrocarbilo e grupos de peptídeo pendente com funcionalidade radicalmente livre polimerizável ligada aos mesmos.

Espécies cationicamente reativas adequadas são descritas, por exemplo, por Oxman et al. na Patente US n°s 5.998.495 e 6.025.406 e incluem resinas epóxi. Tais materiais, amplamente denominados epóxidos, incluem epóxidos e compostos de epóxi monomérico do tipo polimérico e podem ser alifáticos, alicíclico, aromáticos, ou heterocíclicos. Estes materiais 5 geralmente têm pelo menos 1 grupo epóxi polimerizável por molécula, de preferência, pelo (menos cerca de 1,5, e com máxima preferência pelo menos cerca de 2). Os epóxidos poliméricos incluem polímeros linear que possuem grupos com terminação epóxi (por exemplo, um éter de diglicidila de um políoxi alquíleno glicol), polímeros com unidades esqueléticas de oxirano (por exemplo, polibutadieno poliepóxido), polímeros com grupos epóxi pendentes (por exemplo, um polímero ou copolímero de metacrilato de glicidila). Os epóxidos podem ser compostos puros ou podem ser misturas de compostos contendo um, dois ou mais grupos epóxi 10 por molécula. Estes materiais contendo epóxi podem variar grandemente na natureza da cadeia principal ou espinha dorsal e grupos substituintes. Por exemplo, a espinha dorsal pode ser de qualquer tipo e os grupos substituintes da mesma podem ser qualquer grupo que não interfere 15 substancialmente com cura catiônica à temperatura ambiente. Exemplos ilustrativos de grupos substituintes permitidos incluem halogênios, grupos éster, éteres, grupos sulfonatos, grupos siloxanos, grupos carbosilanos, grupos nitro, grupos fosfato, e similares. O peso molecular dos materiais contendo epóxi pode variar de cerca de 58 a cerca de 100.000 ou mais.

Outros materiais contendo epóxi que são úteis incluem monômeros de éter glicidílico com a seguinte fórmula



25 onde R' é alquila ou arila e n é um número inteiro de 1 a 8. Os exemplos são éteres glicidila de fenóis poliídricos obtidos pela reação de um fenol poliídrico com um excesso de uma cloridrina como epicloridrina (por exemplo, o diglicidil éter de 2,2-bis-(2,3-epoxipropoxifenol-)propano). Exemplos adicionais de epóxidos desse tipo são descritos na patente US nº 3.018.262, e no Handbook of Epoxy Resins, de Lee e Neville, McGraw-Hill Book Co., New York, EUA (1967).

Inúmeros monômeros ou resinas epóxi comercialmente disponíveis podem ser usados. Os epóxidos que estão prontamente disponíveis incluem, mas não estão limitados a, óxido de octadecileno; epicloridrina; óxido de estireno; óxido de vinilciclohexeno; glicidol; metacrilato de glicidila; Os éteres diglicidílicos de bisfenol A (por exemplo, aqueles disponíveis como "EPON 815C", "EPON 813", "EPON 828", "EPON 1004F", e "EPON 1001F" junto à Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH, EUA); e éter diglicidílico de bisfenol F (por exemplo, aqueles disponíveis como "ARALDITE GY281" junto à Ciba Specialty Chemicals Holding Company,

Basel, Suíça, e “EPON 862” junto à Hexion Specialty Chemicals, Inc.). Outras resinas epóxi aromáticas incluem as resinas SU-8 disponíveis junto à MicroChem Corp., Newton, MA, EUA.

Outros monômeros epóxi exemplificadores incluem o dióxido de vinil ciclohexeno (disponível junto à SPI Supplies, West Chester, PA, EUA); diepóxido de 4-vinila-1-ciclohexeno 5 (disponível junto à Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, EUA); 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-carboxilato epoxiciclohexeno (por exemplo, um disponível como “CYRACURE UVR-6110” junto à Dow Chemical Co., Midland, MI, EUA); 3,4-epóxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epóxi-6-metil-ciclohexano carboxilato; 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epóxi) ciclo-hexano-metadioxano; bis(3,4-epoxiciclohexilmetil) adipato (por exemplo, um disponível como 10 “CYRACURE UVR-6128” junto à Dow Chemical Co.); bis(3,4-epóxi-6-metilciclohexilmetil)adipato; 3,4-epóxi-6-metilciclohexano carboxilato; e dióxido de dipenteno.

Ainda outras resinas epoxi exemplificadoras incluem polibutadieno epoxidado (por exemplo, um disponível como “POLY BD 605E” disponível junto à Sartomer Co., Inc., Exton, PA, EUA); silanos epóxi (por exemplo, 3,4-epoxiciclohexiletiltrimetoxisilano e 15 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, disponível comercialmente junto à Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, EUA); monômeros epóxi retardadores de chamas (por exemplo, um disponível como “DER-542”, um tipo de monômero epóxi bisfenol brominado disponível junto à Dow Chemical Co., Midland, MI, EUA); éter 1,4-butano diol diglicidil (por exemplo, um disponível como “ARALDITE RD-2” junto à Ciba Specialty Chemicals); monômeros epóxi baseados em 20 bisfenol A hidrogenado-epicloridrina (por exemplo, um disponível como “EPONEX 1510” junto à Hexion Specialty Chemicals, Inc.); éter poliglicidílico de fenol-formaldeído novolak (por exemplo, um disponível como “DEN-431” e “DEN-438” junto à Dow Chemical Co.); e óleos vegetais epoxidados como óleos de linhaça e soja epoxidados disponível como “VIKOLOX” e “VIKOFLEX” junto à Atofina Chemicals (Philadelphia, PA, EUA).

Resinas epoxi adicionais adequadas incluem éteres glicidílicos de alquila disponível 25 comercialmente junto à Hexion Specialty Chemicals, Inc. (Columbus, OH) como “HELOXY”. Monômeros exemplificadores incluem “HELOXY MODIFIER 7” (a C₈-C₁₀ éter glicidílico de alquila), “HELOXY MODIFIER 8” (a C₁₂-C₁₄ éter glicidílico de alquilar), “HELOXY MODIFIER 61” (éter glicidílico de butila), “HELOXY MODIFIER 62” (éter glicidílico de cresila), “HELOXY 30 MODIFIER 65” (éter glicidílico de p-tert-butilfenila), “HELOXY MODIFIER 67” (éter diglicidílico de 1,4-butanediol), “HELOXY 68” (éter diglicidílico de alquila de neopentil glicol), “HELOXY MODIFIER 107” (éter diglicidílico de cicloexano dimetanol), “HELOXY MODIFIER 44” (éter triglicidílico de trimetilol etano), “HELOXY MODIFIER 48” (éter triglicidílico de trimetilol propano), “HELOXY MODIFIER 84” (éter poliglicidílico de um poliol alifático), e 35 “HELOXY MODIFIER 32” (diepóxido de poliglicol).

Outras resinas epóxi úteis incluem copolímeros de ésteres de ácido acrílico de glicidol (tais como acrilato de glicidila e metacrilato de glicidila) com um ou mais

compostos vinílicos copolimerizáveis. Exemplos de tais copolímeros são 1:01 estireno-metacrilato glicidil e 1:1 metacrilato de metila- acrilato de glicidila. Outras resinas epóxi úteis são bem conhecidas e incluem epóxidos tais como epicloridinas, óxidos de alquíleno (por exemplo óxido de propileno), óxido de estireno, óxido de alquenila (por exemplo, 5 óxido de butadieno), e ésteres de glicidila (por exemplo, glicidato de etila).

Polímeros epoxi-funcionais úteis incluem silícenos epoxi-funcionais, tais como os descritos na patente US nº 4.279.717 (Eckberg et al.), os quais estão disponíveis comercialmente junto à The General Electric Company. Estes são polidimetilsiloxanos em que 10 1 a 20% molar dos átomos de silício têm sido substituídos por grupos epóxi alquila (de preferência, epóxi ciclohexiletila, conforme descrito na patente U.S. nº 5.753.346 (Leir et al.).

Blendas de vários materiais contendo epóxi podem também ser usadas. Tais blendas podem compreender duas ou mais distribuições de pesos moleculares médios dos compostos contendo epóxi (como peso molecular baixo (inferior a 200), peso molecular intermediário (cerca de 200 a 1000), e peso molecular alto (acima de cerca de 1000). 15 Alternativa ou adicionalmente, a resina epóxi pode conter uma blenda de materiais contendo epóxi tendo diferentes naturezas químicas (como alifático e aromático) ou funcionalidades (como polar e não-polar). Outros polímeros cationicamente reativos (como éteres de vinila e similares) podem ser adicionalmente incorporados, se desejado.

Epóxides preferenciais incluem epóxides glicidil aromáticos (por exemplo, as resinas 20 EPON disponíveis junto à Hexion Specialty Chemicals, Inc. e as resinas SU-8 disponíveis junto à MicroChem Corp., Newton, MA, EUA), e similares, e misturas dos mesmos. Mais preferenciais são as resinas SU-8 e misturas das mesmas.

Espécies cationicamente-reativas adequadas incluem monômeros de vinila, oligômeros de éter e polímeros reativos (por exemplo, éter metil vinílico, éter etil-vinílico, 25 éter terc-butílico, éter isobutilvinílico, éter divinílico de trietilenoglicol (RAPI-CURE DVE-3, disponível junto à International Specialty Products, Wayne, NJ), éter trimetilolpropano trivinil, e as resinas de éter de divinila VECTOMER junto à Morflex, Inc., Greensboro, NC (por exemplo, VECTOMER 1312, VECTOMER 4010, VECTOMER 4051, e VECTOMER 4060 e seus equivalentes disponíveis junto à outros fabricantes), e misturas dos mesmos. 30 Blendas (em qualquer proporção) de uma ou mais resinas de éteres de vinila e/ou uma ou mais resinas epóxi podem também ser usadas. Materiais de polihidroxi-funcional (como aqueles descritos, por exemplo, na patente US nº 5.856.373 (Kaisaki et al.) também podem ser usados em combinação com materiais funcionais epóxi e/ou éter de vinila.

As espécies não curáveis incluem, por exemplo, polímeros reativos cuja solubilidade 35 pode ser aumentada mediante a reação induzida por ácido ou radical. Tais polímeros reativos incluem, por exemplo, polímeros insolúveis aquosos que possuem grupos éster que podem ser convertidos por ácido fotogerado em grupos ácidos solúveis aquosos (por exemplo, poli(4-terc-

butoxicarboniloxiestireno). As espécies não-curáveis incluem também as fotorresistentes quimicamente amplificadas descritas por R. D. Allen et al. em "High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications," J. Vac. Sci. Technol. B, 9, 3357 (1991). O conceito fotorresistente quimicamente amplificado é agora amplamente usado para 5 fabricação de circuito integrado, especialmente com características sub-0,5 microns (ou mesmo sub-0,2 micron). Em tais sistemas fotorresistentes, espécies catalíticas (tipicamente íons de hidrogênio) podem ser geradas por irradiação, o que induz uma cascata de reações químicas. Esta cascata ocorre quando os íons de hidrogênio iniciam reações que geram mais íons de hidrogênio ou de outras espécies ácidas, por meio disso aumentando a velocidade de reação. 10 Exemplos de típicos sistemas fotorresistentes quimicamente amplificados catalizados por ácido incluem desproteção (por exemplo, t-butoxicarboniloxistireno resiste conforme descrito na patente U.S. n° 4.491.628, tetrahidropirano (THP) materiais a base de metacrilato, THP- 15 materiais fenólicos como aqueles descritos na patente US n° 3.779.778, materiais a base de metacrilato de t-butila como aqueles descritos em R. D Allen et al. em Proc. SPIE 2438, 474 (1995), e similares); despolimerização (por exemplo, materiais baseados em poliftalaldeído); e reorganização (por exemplo, materiais com base nas reorganizações de pinacol).

Se desejado, misturas de diferentes tipos de espécies reativas podem ser usados nas composições fotorreativas. Por exemplo, misturas de espécies reativas por radicais livres e espécies reativas cationicamente são também úteis.

20 Sistema fotoiniciador

O sistema fotoiniciador é um sistema fotoiniciador de multifóton, enquanto o uso de um tal sistema permite que a reação seja confinada ou limitada à região focal de um feixe de luz focado. Tal sistema de preferência é um sistema com dois ou três componentes 25 compreende pelo menos um fotossensibilizador multifotônico, pelo menos um fotoiniciador (ou receptor de elétron) e, opcionalmente, pelo menos um doador de elétron. Tais sistemas multicomponentes podem fornecer sensibilidade melhorada, permitindo que a fotorreação seja efetuada em um curto período de tempo, diminuindo assim a probabilidade de problemas devido ao movimento da amostra e/ou um ou mais componentes do sistema de exposição.

De preferência, o sistema fotoiniciador de multifóton compreende quantidades 30 fotoquimicamente eficazes de (a) pelo menos um fotossensibilizador de multifóton que é capaz de absorver pelo menos simultaneamente dois fótons, e que, opcionalmente, mas preferencialmente, tem uma absorção de dois fótons em seção transversal maior do que a fluoresceína; (b) opcionalmente, pelo menos, um composto doador de elétron diferente do fotossensibilizador multifotônico e capaz de doar um elétron para um estado de excitação 35 eletrônica do fotossensibilizador; e (c) pelo menos um fotoiniciador que é capaz de ser fotossensibilizado ao aceitar um elétron de um estado eletrônico de excitação do fotossensibilizador, resultando na formação de pelo menos um radical livre e/ou ácido.

Alternativamente, o sistema fotoiniciador de multifóton pode ser um sistema de um componente que compreende pelo menos um fotoiniciador. Os fotoiniciadores úteis como sistemas fotoiniciador de multifóton de um componente acilo incluem óxidos de fosfina (por exemplo, os vendidos por Ciba sob o nome comercial de Irgacure™ 819, como 2,4,6

5 trimetila benzoil etoxifenil óxido de fosfina vendido pela BASF Corporation sob o nome comercial de Lucirin™ TPO-L) e derivados de estilbeno com porções de sal de sulfônio covalentemente ligadas (por exemplo, os descritos por W. Zhou et al. em *Science* 296, 1106 (2002). Outros fotoiniciadores de raios ultravioleta (UV) convencionais, tais como benzilo-cetal também podem ser usados, embora as suas sensibilidades de fotoiniciação

10 multifotônica serão em geral relativamente baixas.

Os fotossensibilizadores de multifóton, doadores de elétrons, e fotoiniciadores (ou receptores de elétrons) úteis em sistemas fotoiniciadores de multifóton em dois ou três componentes são descritos a seguir.

(1) Fotossensibilizadores de multifóton

15 Os fotossensibilizadores de multifóton adequados para utilização no sistema fotoiniciador de multifóton das composições fotorreativas são aqueles que são capazes de absorver pelo menos simultaneamente dois fótons quando expostos a luz suficiente. De preferência, os fotossensibilizadores têm uma absorção de dois fótons de seção transversal maior do que a de fluoresceína (isto é, maior do que a 3', 6'-diidróxi espiro

20 [isobenzofurano-1 (3H), 9'-[9H] xanten] 3 -ona). Em geral, a seção transversal preferencial pode ser maior que cerca de 50×10^{-50} cm⁴ seg/fóton, como medida pelo método descrito por C. Xu e W. W. Webb em *J. Opt. Soc. Am. B*, 13, 481 (1996) (que é referido por Marder e Perry et al. na publicação internacional nº WO 98/21521 na página 85, linhas 18-22).

Com mais preferência, a seção transversal de absorção de dois fótons do fotossensibilizador é maior do que cerca de 1,5 vezes maior do que a fluoresceína (ou maior do que cerca 75×10^{-50} cm⁴ seg/fóton, como medido pelo método acima); com mais preferência ainda, maior que cerca de duas vezes do que a fluoresceína (ou maior que cerca de 100×10^{-50} cm⁴ seg/fóton); com a máxima preferência, maior que cerca de três vezes do que a fluoresceína (ou, alternativamente, maior que cerca de 150×10^{-50} cm⁴ seg/fóton); e

30 idealmente, maior do que cerca de quatro vezes do que a fluoresceína (ou, alternativamente, maior do que cerca de 200×10^{-50} cm⁴ seg/fóton).

De preferência, o fotossensibilizador é solúvel em espécie reativa (se a espécie reativa é um líquido), ou é compatível com a espécie reativa e com quaisquer aglutinantes (como descrito abaixo) que estão incluídos na composição. Mais preferencialmente, o

35 fotossensibilizador é também capaz de sensibilizar 2-metil-4,6-bis (triclorometil)-s-triazina sob irradiação contínua em uma faixa de comprimentos de onda que se sobrepõe ao

espectro de absorção de único fóton do fotossensibilizador (condições de absorção de um fóton), usando o procedimento de ensaio descrito na Patente US n° 3.729.313.

De preferência, um fotossensibilizador também pode ser selecionado com base, em parte, em considerações de estabilidade durante o armazenamento.

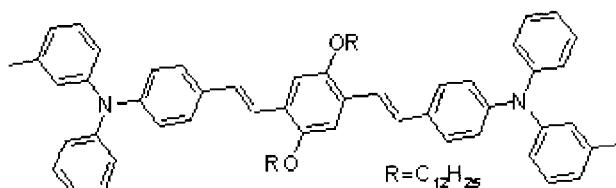
5 Consequentemente, seleção de um fotossensibilizador particular pode depender até certo ponto nas espécies reativas específicas usadas (bem como sobre as escolhas do composto doador de elétron e/ou fotoiniciador).

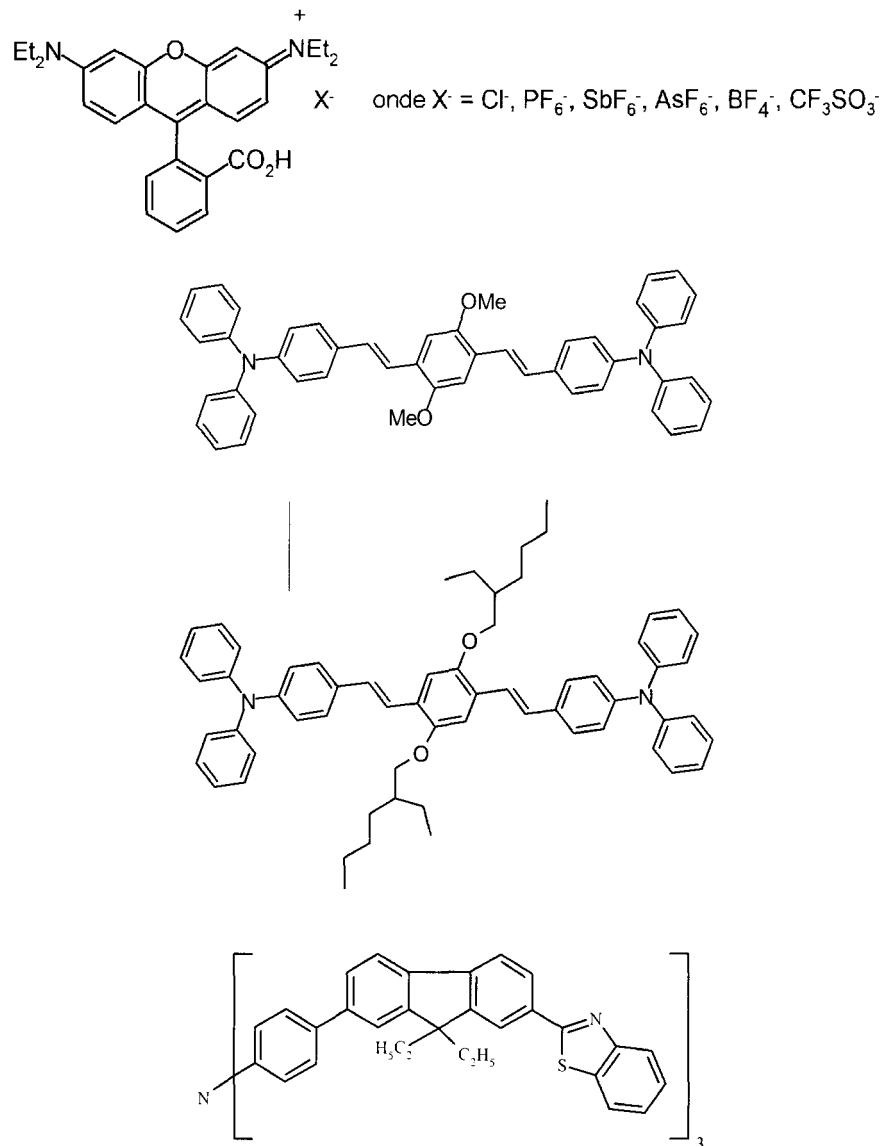
Os fotossensibilizadores de multifóton particularmente preferenciais incluem aqueles que apresentam grandes seções transversais de absorção multifotônica, tais como Rodamina 10 B (isto é, N-[9 - (2-carboxifenil) -6 - (diétilamino)-3H-xanten-3-ilideno]-N-cloreto etiletanaminio ou hexafluoroantimonato) e as quatro classes de fotossensibilizadores descritos, por exemplo, por Marder e Perry et al. na Publicação de Patente Internacional n°s WO 98/21521 e WO 99/53242. As quatro classes podem ser descritas da seguinte forma: (a) moléculas em que dois doadores são conectados a uma ponte π (pi) elétrons- π conjugados; (b) moléculas em 15 que dois doadores são conectados a uma ponte π (pi) elétrons- π conjugados que é substituída com um ou mais grupos receptores de elétrons; (c) moléculas em que dois receptores são conectados a uma ponte π (pi) elétrons- π conjugados; e (d) moléculas em que 20 dois receptores são conectados a uma ponte π (pi) elétrons- π conjugados que é substituída com um ou mais grupos doadores de elétrons (onde “ponte” significa um fragmento molecular que conecta dois ou mais grupos químicos, “doador” significa um átomo ou grupo de átomos com um baixo potencial de ionização que pode ser ligado π (pi) uma ponte de elétrons- π conjugados, e “receptor” significa um átomo ou grupo de átomos com uma elevada afinidade a elétrons que pode π (pi) ligado a uma ponte de elétrons- π conjugados).

As quatro classes acima descritas de fotossensibilizadores podem ser preparadas 25 por reação de aldeídos com iletos sob condições de Wittig padrões ou por meio da reação de McMurray, como detalhado na publicação de patente internacional n° WO 98/21521.

Outros compostos são descritos por Reinhardt et al. (por exemplo, nas patentes US n°s 6.100.405, 5.859.251, e 5.770.737) como tendo grandes seções transversais de absorção multifotônica, embora essas seções transversais foram determinadas por um 30 método diferente do acima descrito.

Os fotossensibilizadores preferenciais incluem os seguintes compostos (e misturas dos mesmos):





5 (2) Compostos doadores de elétrons

Os compostos dadores de elétrons úteis no sistema fotoiniciador de multifóton das composições fotorreativas são aqueles compostos (diferentes do próprio fotossensibilizador) que são capazes de doar um elétron para um estado de excitação eletrônica do fotossensibilizador. Tais compostos podem ser usados, opcionalmente, para aumentar a fotossensibilidade de multifóton do sistema fotoiniciador, reduzindo assim a exposição necessária para efetuar a fotorreação da composição fotorreativa. Os compostos dadores de elétrons têm de preferência um potencial de oxidação, que é maior do que zero e menor que ou igual ao do p-dimetóxi benzeno. De preferência, o potencial de oxidação situa-se entre cerca de 0,3 e 1 volt versus um eletrodo calomel saturado padrão ("S.C.E.").

O composto doador de elétron é de preferência solúvel também nas espécies reativas e é selecionado baseado, em parte, em considerações de estabilidade durante o armazenamento (como descrito acima). Os doadores adequados são geralmente capazes de aumentar a velocidade de cura ou a densidade da imagem de uma composição fotorreativa quando expostos à luz do comprimento de onda desejado.

Quando se trabalha com espécies cationicamente-reativas, os versados na técnica irão reconhecer que o composto doador de elétron, se de significante basicidade, pode afetar adversamente a reação catiônica. (Ver, por exemplo, a discussão na Patente US nº 6.025.406 (Oxman et al.) na coluna 7, linha 62, até à coluna 8, linha 49.)

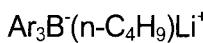
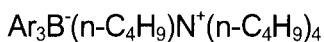
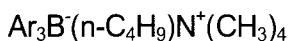
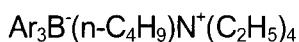
- 5 Em geral, os compostos dadores de elétrons apropriados para utilização com certos fotossensibilizadores e fotoiniciadores podem ser selecionados através da comparação dos potenciais de oxidação e redução dos três componentes (tal como descrito, por exemplo, na Patente US nº 4.859.572 (Farid et al.). Estes potenciais podem ser medidos experimentalmente (por exemplo, pelos métodos descritos por R. J. Cox,
- 10 Photographic Sensitivity, Chapter 15, Academic Press (1973) ou podem ser obtidos a partir de referências como N. L. Weinburg, Ed., Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry, Vol. V (1975), e C. K. Mann and K. K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems (1970). Os potenciais refletem as relações de energia relativas e podem ser usados para orientar a seleção do composto doador de elétrons.
- 15 Os compostos dadores de elétrons adequados incluem, por exemplo, aqueles descritos por D. F. Eaton em Advances in Photochemistry, editado por B. Voman et al., Volume 13, páginas 427-488, John Wiley and Sons, New York (1986); por Oxman et al. na patente US nº 6.025.406 na coluna 7, linhas 42-61; e por Palazzotto et al. na patente US nº 5.545.676 na coluna 4, linhagem 14 até a coluna 5, linhagem 18. Estes compostos dadores de
- 20 elétrons incluem aminas (incluindo trietanolamina, hidrazina, 1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano, trifenilamina (e sua trifenilfosfina trifenilarsina e análogos), aminoaldeídos e aminossilanos), amidas (incluindo fosforamidas), éteres (incluindo tioéteres), ureias (incluindo tioureias), ácidos sulfinicos e seus sais, sais de ácido ascórbico ferrocianeto e seus sais, ácido ditiocarbâmico e seus sais, sais de xantatos, sais de ácido etíleno diamino tetra-acético, sais de (alquil)_n(arila)_m
- 25 boratos (n + m = 4) (sais de tetraalquil amônio preferenciais), vários compostos organometálicos como compostos SnR₄ (onde cada R é independentemente escolhido entre alquila, arilalquila (particularmente, benzil), arila, e grupos alcarila) (por exemplo, como compostos como n-C₃H₇Sn(CH₃)₃, (alila)Sn(CH₃)₃, e (benzil)Sn(n-C₃H₇)₃), ferroceno, e similares, e misturas dos mesmos. O composto doador de elétron pode ser não substituído ou pode ser
- 30 substituído com um ou mais substituintes não interferentes. Os compostos dadores de elétron particularmente preferenciais contêm um átomo doador de elétron (como um nitrogênio, oxigênio, fósforo ou átomo de enxofre), e um átomo de hidrogênio que pode ser abstruído ligado a um átomo alfa de carbono ou silício ao átomo doador de elétron.

- 35 Os compostos de amina doadores de elétrons preferenciais incluem alquil-, aril-, alcaril-e aralquil-aminas (por exemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, trietanolamina, amilamina, hexilamina, 2,4-dimetilanilina, 2,3-dimetilanilina, o-, m-e p-toluidina, benzilamina, aminopiridina, N, N'-dimetiletilenediamina, N, N'-

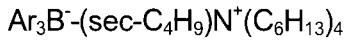
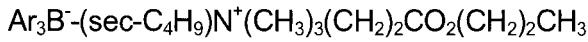
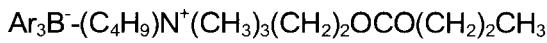
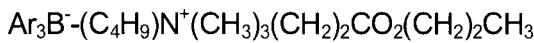
5 dietiletlenodiamina, N, N'-dibenziletlenodiamina, N, N-dietil-1,3-propanodiamina, N, N'-
 dietil-2-buteno-1,4-diamina, N, N'-dimetil-1,6-hexanodiamina, piperazina, 4,4'-
 trimetilenedipiperidina, 4,4'-etilenodipiperidina, pN, N-dimetil-e aminofenetalol pN-
 dimetilaminobenzonitrila); aminoaldeídos (por exemplo, pN, N-dimetilaminobenzaldeído,
 10 pN, N-dietilaminobenzaldeído, julolidina 9-carboxaldeído e 4-morfolinobenzaldeído);
 aminossilanos e (por exemplo, trimetilsililmorfolina, trimetilsilipiperidina, bis (dimetilamino)
 difenilsilano, tris (dimetilamino) metilsilano, N, N-dietilaminotrimetilsilano,
 tris(dimetilamino)fenil silano, tris(metilsilil)amina, tris(dimetilsilil)amina,
 bis(dimetilsilil)amina, N,N-bis(dimetilsilil)anilina, N-fenil-N-dimetilsililanilina, e N,N-dimetil-
 15 N-dimetilsililamina); e misturas desses. Alquilaminas aromáticas terciárias, particularmente
 aquelas tendo pelo menos um grupo receptor de elétrons no anel aromático, têm sido
 encontradas para fornecer boa estabilidade durante o armazenamento, especialmente.
 Boa estabilidade durante o armazenamento também tem sido obtida usando as aminas
 que são sólidas à temperatura ambiente. Boa fotossensibilidade tem sido obtida usando as
 20 aminas que contêm uma ou mais porções julolidinil.

Os compostos de amida doadores de elétrons preferenciais incluem N, N-dimetilacetamida, N, N-dietilacetamida, N-metil-N-fenilacetamida, hexametilfosforamida, hexaetilfosforamida, hexapropilfosforamida, óxido de trimorfolinofosfina, óxido de tripiridinofosfina, e suas misturas.

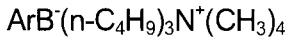
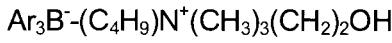
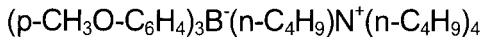
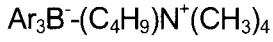
20 Os sais preferenciais de alquilarilborato incluem



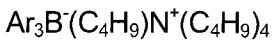
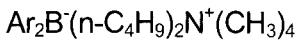
25 $\text{Ar}_3\text{B}^-(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_4$

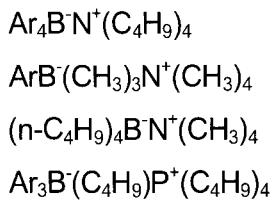


30 $\text{Ar}_3\text{B}^-(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$



35 $\text{ArB}^-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$





5 (onde Ar é fenila, naftila, fenila substituída (de preferência, flúor-substituída) naftila substituída, e grupos similares tendo um número maior de anéis aromáticos fundidos), bem como tetrametilamônio butiltrifenilborato n-tetrabutilamônio e n-hexil-tris (3 - fluorofenil) borato, e misturas dos mesmos.

10 Os compostos de éter doadores de elétrons adequados incluem 4,4'-dimetoxibifenil, 1,2,4-trimetoxibenzene, 1,2,4,5-tetrametoxibenzene, e similares, e suas misturas. Os compostos de uréia doadores de elétrons adequados incluem N, N'-dimetilurea, N, N-dimetilurea, N, N'-difenilurea, tetrametiltiourea, tetraetiltiourea, tetra-n-butiltiourea, N, N-di-n-butiltiourea, N, N'-di-n-butiltiourea, N, N-difeniltiourea, N, N'-difenil-N, N'-diethyltiourea, e os similares, e misturas dos mesmos.

15 Os compostos doadores de elétrons preferenciais para reações induzidas por radicais livres incluem as aminas que contêm uma ou mais porções de julolidinil, sais de alquilalarilborato, e sais de ácidos sulfínicos aromáticos. No entanto, para tais reações, o composto doador de elétron pode também ser omitido, se desejado (por exemplo, para melhorar a estabilidade durante o armazenamento da composição fotorreativa ou para 20 modificar resolução, contraste e reciprocidade). Os compostos doadores de elétrons preferenciais para as reações de induzidas por ácido incluem o ácido 4-dimetilaminobenzóico, acetato de 4-dimetilaminobenzoato, ácido 3-dimetilaminobenzóico, 4-dimetilaminobenzoina, 4-dimetilaminobenzaldeido, 4-dimetilaminobenzonitrila, álcool 4-dimetilaminofenil, e 1,2,4-trimetoxibenzene.

25 (3) Fotoiniciadores (ou receptores de elétrons)

Fotoiniciadores adequados (isto é, compostos receptores de elétrons) para as espécies reativas das composições fotorreativas são aqueles que são capazes de ser fotossensibilizados ao aceitar um elétron de um estado eletrônico de excitação do fotossensibilizador multifotônico, resultando na formação de pelo menos um radical livre e/ou ácido. Tais fotoiniciadores incluem 30 sais de iodônio (por exemplo, sais diariliodônio), sais de sulfônio (por exemplo, sais triarilsulfônio opcionalmente substituído com grupos alquila ou alcóxi, e opcionalmente que tem 2,2' grupos oxi ligando porções arila adjacentes), e similares, e misturas dos mesmos.

O fotoiniciador é de preferência solúvel em espécies reativas e é de preferência 35 estável em armazenamento (isto é, não promovem espontaneamente reação das espécies reativas quando nelas dissolvido na presença do fotossensibilizador e o composto doador de elétron). Consequentemente, a seleção de um fotoiniciador particular pode depender até certo ponto, das espécies particulares reativas, do fotossensibilizador e do composto

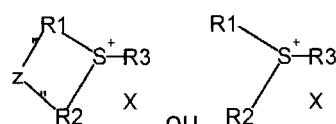
doador de elétron escolhido, conforme acima descrito. Se a espécie reativa é capaz de sofrer uma reação química iniciada por ácido, então o fotoiniciador é um sal de ônio (por exemplo, um sal de iodônio ou de sulfônio).

Sais de iodônio adequados incluem aqueles descritos por Palazzotto et al. na 5 patente US n° 5.545.676 na coluna 2, linhas 28 a 46. Sais de iodônio adequados são também descritos na patente US n°s 3.729.313, 3.741.769, 3.808.006, 4.250.053 e 4.394.403. O sal de iodônio podem ser um sal simples (por exemplo, contendo um ânion como Cl^- , Br^- , I^- ou $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$) ou um sal complexo de metal (por exemplo, contendo SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , tetraquis(perfluorofenil)borato, SbF_5OH^- ou AsF_6^-). Misturas de sais de iodônio 10 podem ser usadas se for desejado.

Exemplos de fotoiniciadores de iodônio aromáticos úteis incluem o sal complexo tetrafluoroborato de difeniliodônio; tetrafluoroborato de di(4-metilfenil)iodônio; tetrafluoroborato de fenil-4-metilfeniliodônio; tetrafluoroborato de di(4-heptilfenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(3-nitrofenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(4-clorofenil)iodônio; tetrafluoroborato de 15 di(naftila)iodônio; tetrafluoroborato de di(4-trifluorometilfenil)iodônio; hexafluorofosfato de difeniliodônio; hexafluorofosfato de di(4-metilfenil)iodônio; hexafluoroarsenato de difeniliodônio; tetrafluoroborato de di(4-fenoxifenil)iodônio; hexafluorofosfato de fenil-2-tieniliodônio; hexafluorofosfato de 3,5-dimetilpirazolil-4-feniliodônio; hexafluoroantimonato de difeniliodônio; tetrafluoroborato de 2,2'-difeniliodônio; hexafluorofosfato de di(2,4-diclorofenil)iodônio; 20 hexafluorofosfato de di(4-bromofenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(4-metoxifenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(3-carboxifenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(3-metoxicarbonilfenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(3-metoxisulfonilfenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(4-acetamidofenil)iodônio; hexafluorofosfato de di(2-benzotienil)iodônio; e hexafluoroantimonato de difeniliodônio; e similares; e misturas desses. Os sais aromáticos 25 de iodônio complexos podem ser preparados por metátese de correspondentes sais aromáticos de iodônio simples (tais como, por exemplo, difeniliodônio bissulfato), em conformidade com os ensinamentos de Beringer et al., *J. Am. Chem. Soc.* 81, 342 (1959).

Os sais preferenciais incluem sais de iodônio difeniliodônio (tais como cloreto de difeniliodônio, hexafluorofosfato de difeniliodônio e tetrafluoroborato de difeniliodônio), 30 hexafluoroantimonato de diariliodônio (por exemplo, SarCat™ SR 1012 disponível junto à Sartomer Company), e misturas dos mesmos.

Sais de sulfônio úteis incluem aqueles descritos na Patente US n° 4.250.053 (Smith) na coluna 1, linha 66, até à coluna 4, linha 2, que podem ser representados pelas fórmulas:



35 em que R_1 , R_2 , e R_3 são cada um independentemente selecionado a partir de grupos aromáticos tendo de cerca de 4 a cerca de 20 átomos de carbono (por exemplo, fenila

substituída ou não substituída, naftila, tienila, e furanila, em que a substituição pode ser com grupos tais como alcóxi, alquiltio, arilitio, halogênio, e assim por diante), e grupos alquila possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Como usado aqui, o termo “alquila” inclui alquila substituída (por exemplo, substituída com grupos como halogênio, hidróxi, alcóxi, ou arila). Pelo menos um dentre R_1 , R_2 , e R_3 é aromático, e, de preferência, cada é, independentemente, aromático. Z é selecionado do grupo consistindo em uma ligação covalente, oxigênio, enxofre, $-S(=O)-$, $-C(=O)-$, $-(O=S(=O))-$, e $-N(R)-$, onde R é arila (de cerca de 6 a cerca de 20 carbonos, como fenila), acila (de cerca de 2 a cerca de 20 carbonos, como acetila, benzoil, e assim por diante), uma ligação carbono-carbono, ou $-(R_4)C(-R_5)-$, onde R_4 e R_5 são independentemente selecionadas do grupo que consiste em hidrogênio, grupos alquila tendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, e grupos alquenila tendo de cerca de 2 a cerca de 4 átomos de carbono. X^- é um ânion, conforme descrito abaixo.

Os ânions adequados, X^- , para os sais de sulfônio (e para qualquer um dos outros tipos de fotoiniciadores) incluem uma variedade de tipos de ânions tais como, por exemplo, imida, meteto, ânions boro-centrado, fósforo-centrado, antimônio-centrado, arsênio-centrado, e alumínio-centrado.

Exemplos ilustrativos, mas não limitantes de ânions adequados imida e meteto incluem $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $((CF_3)_2NC_2F_4SO_2)_2N^-$, $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$, $C_6H_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, $C_6H_5SO_2N^-SO_2CF_3$, e similares. Os ânions preferenciais desse tipo incluem aqueles representados pela fórmula $(R_fSO_2)_3C^-$, em que R_f é um radical perfluoroalquila tendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono.

Exemplos ilustrativos, mas não limitantes de ânions adequados centralizados em boro incluem F_4B^- , $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$, $(C_6F_5)_4B^-$, $(p-CF_3C_6H_4)_4B^-$, $(m-CF_3C_6H_4)_4B^-$, $(p-FC_6H_4)_4B^-$, $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$, $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$, $(p-CH_3C_6H_4)_3(C_6F_5)B^-$, $(C_6F_5)_3FB^-$, $(C_6H_5)_3(C_6F_5)B^-$, $(CH_3)_2(p-CF_3C_6H_4)_2B^-$, $(C_6F_5)_3(n-C_{18}H_{37}O)B^-$, e similares. Ânions preferenciais centrados em boro geralmente contêm 3 ou mais grupos halogênio substituídos com radicais de hidrocarbonetos aromáticos associados a boro, com flúor sendo o halogênio preferencial. Exemplos ilustrativos, mas não limitantes dos ânions preferenciais incluem $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$, $(C_6F_5)_4B^-$, $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$, $(C_6F_5)_3FB^-$, e $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$.

Os ânions adequados contendo outros centros de metal ou metalóide incluem, por exemplo, $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)_4Al^-$, $(C_6F_5)_4Al^-$, $(C_6F_5)_2F_4P^-$, $(C_6F_5)F_5P^-$, F_6P^- , $(C_6F_5)F_5Sb^-$, F_6Sb^- , $(HO)F_5Sb^-$, e F_6As^- . As listas anteriormente mencionados não pretendem ser exaustivas, sendo outros sais não nucleofílicos centrados em boro úteis, bem como outros ânions úteis contendo outros metais ou metalóides, serão prontamente aparentes (a partir das fórmulas gerais acima) para os versados na técnica.

De preferência, o ânion, X^- , é selecionado a partir de tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato, hexafluoroantimonato, e hidroxipentafluoroantimonato (por exemplo, para utilização com espécies cationicamente-reativas tais como resinas de epóxi).

Exemplos de fotoiniciadores de sal sulfônio adequados incluem:

- 5 tetrafluoroborato de trifenilsulfônio
- tetrafluoroborato de metildifenilsulfônio
- hexafluorofosfato de dimetilfenilsulfônio
- hexafluorofosfato de trifenilsulfônio
- trifenilsulfônio hexafluoroantimonato
- 10 difenilnaftilsulfônio hexafluoroarsenato
- tritolisulfônio hexafluorofosfato
- anisildifenilsulfônio hexafluoroantimonato
- 4-butoxifenildifenilsulfônio tetrafluoroborato
- 4-clorofenildifenilsulfônio hexafluorofosfato
- 15 tri(4-phenoxyfenil)sulfônio hexafluorofosfato
- di(4-etoxifenil)metilsulfônio hexafluoroarsenato
- 4-acetonilfenildifenilsulfônio tetrafluoroborato
- 4-tiometoxifenildifenilsulfônio hexafluorofosfato
- di(metoxisulfonilfenil)metilsulfônio hexafluoroantimonato
- 20 di(nitrofenil)fenilsulfônio hexafluoroantimonato
- di(carbometoxifenil)metilsulfônio hexafluorofosfato
- 4-acetamidofenildifenilsulfônio tetrafluoroborato
- dimetilnaftilsulfônio hexafluorofosfato
- trifluorometildifenilsulfônio tetrafluoroborato
- 25 p-(feniltiofenil)difenilsulfônio hexafluoroantimonato
- 10-metilfenoxatiinio hexafluorofosfato
- 5-metiltiantrenio hexafluorofosfato
- 10-fenil-9,9-dimetiltioxantenio hexafluorofosfato
- 10-fenil-9-oxotioxantenio tetrafluoroborato
- 30 5-metil-10-oxotiantrenio tetrafluoroborato
- 5-metil-10,10-dioxotiantrenio hexafluorofosfato

Os sais de sulfônio preferenciais incluem sais de triaril-substituídos como triarilsulfônio hexafluoroantimonato (por exemplo, SarCat™ SR1010 disponível junto à Sartomer Company), triarilsulfônio hexafluorofosfato (por exemplo, SarCat™ SR 1011 disponível junto à Sartomer Company), e triarilsulfônio hexafluorofosfato (por exemplo, SarCat™ KI85 disponível junto à Sartomer Company).

Os fotoiniciadores preferenciais incluem sais de iodônio (mais preferencialmente, sais de ariliódônio), sais de sulfônio, e misturas dos mesmos. Mais preferenciais são sais de ariliódônio e misturas dos mesmos.

Preparação de composição fotorreativa

5 A espécies reativas, fotossensibilizadores de multifóton, compostos dadores de elétrons, e fotoiniciadores podem ser preparados pelos métodos acima descritos ou por outros métodos conhecidos na arte e muitos estão disponíveis comercialmente. Estes quatro componentes podem ser combinados sob condições de “segurança leves” utilizando qualquer ordem e maneira de combinação (opcionalmente, com misturação ou agitação), embora, às 10 vezes seja preferível (a partir de um ponto de vista da vida útil e estabilidade térmica) adicionar o fotoiniciador por último (e depois de qualquer etapa de aquecimento que seja usada opcionalmente para facilitar a dissolução de outros componentes). Um solvente pode ser usado, se desejado, desde que o solvente seja escolhido de forma a não reagir 15 apreciavelmente com os componentes da composição. Solventes adequados incluem, por exemplo, acetona, dicloro-metano, e acetonitrila. As próprias espécies reativas podem, às vezes, também servir como um solvente para os outros componentes.

Os três componentes do sistema fotoiniciador estão presentes em quantidades eficazes fotoquimicamente (como acima definido). Em geral, a composição pode conter pelo menos cerca de 5% (de preferência, pelo menos cerca de 10%; com mais preferência, pelo 20 menos cerca de 20%) até cerca de 99,79% (de preferência, até cerca de 95%; com mais preferência, até cerca de 80%) em peso de uma ou mais espécies reativas; pelo menos cerca de 0,01% (de preferência, pelo menos cerca de 0,1%; com mais preferência, pelo menos cerca de 0,2%) até cerca de 10% (de preferência, até cerca de 5%; com mais preferência, até cerca de 2%) em peso de um ou mais fotossensibilizadores; opcionalmente, 25 até cerca de 10% (de preferência, até cerca de 5%) em peso de um ou mais compostos dadores de elétron (de preferência, pelo menos cerca de 0,1%; com mais preferência, de cerca de 0,1% a cerca de 5%); e de cerca de 0,1% a cerca de 10%, em peso de um ou mais compostos receptores de elétrons (de preferência, de cerca de 0,1% a cerca de 5%) com base no peso total de sólidos (ou seja, o peso total de componentes além do solvente).

30 Uma grande variedade de adjuvantes podem ser incluída nas composições fotorreativas, dependendo do uso final desejado. Os adjuvantes adequados incluem solventes, diluentes, resinas, ligantes, plastificantes, pigmentos, corantes, cargas de reforço ou alargamento, inorgânicas ou orgânicas (em quantidades preferenciais de cerca de 10% a 90% em peso com base no peso total da composição), agentes tixotrópicos, indicadores, inibidores, 35 estabilizadores, absorvedores de raios ultravioleta, e similares. As quantidades e tipos de tais adjuvantes e sua maneira de adição às composições serão familiares aos versados na técnica.

Está dentro do escopo desta invenção incluir ligantes poliméricos não reativos nas composições a fim de, por exemplo, controlar a viscosidade e fornecer propriedades de formação de filme. Tais aglutinantes poliméricos podem geralmente ser escolhidos para ser compatíveis com as espécies reativas. Por exemplo, ligantes poliméricos que sejam 5 solúveis no mesmo solvente que é usado para as espécies reativas, e que são livres de grupos funcionais que podem afetar negativamente o curso da reação das espécies reativas, podem ser usados. Ligantes podem ser de um peso molecular apropriado para atingir as desejadas propriedades de formação de filme e reologia de solução (por exemplo, pesos moleculares entre cerca de 5.000 e 1.000.000 Daltons; de preferência 10 entre cerca de 10.000 e 500.000 Daltons; com mais preferência, entre cerca de 15.000 e 250.000 Daltons). Ligantes poliméricos adequados incluem, por exemplo, poliestireno, poli (metil metacrilato), poli (estireno)-co-(acrilonitrila), acetato butirato de celulose, e similares.

Antes da exposição, as composições resultantes fotorreativas podem ser revestidas sobre um substrato, se desejado, por qualquer um de uma variedade de 15 métodos de revestimento conhecidos pelos versados n técnica (incluindo, por exemplo, revestimento com lâmina e revestimento por rotação). O substrato pode ser escolhido dentre uma ampla variedade de filmes, folhas e outras superfícies (incluindo pastilhas de silício e placas de vidro), dependendo da aplicação em particular e do método de exposição a ser usado. Os substratos preferenciais são em geral suficientemente planos 20 para permitir a preparação de uma camada de composição fotorreativa que tem uma espessura uniforme. Para aplicações em que o revestimento é menos desejável, as composições fotorreativas podem, alternativamente, ser expostas em forma a granel.

Sistema de exposição e seus usos

Na realização do processo da invenção, uma composição fotorreativa pode ser 25 exposta à luz em condições tais que ocorre a absorção multifotônica, causando assim uma região de características de solubilidade diferencial (por exemplo, maior ou menor solubilidade num determinado solvente), em comparação com a composição fotorreativa antes da exposição. Tal exposição pode ser conseguida por quaisquer meios conhecidos, capazes de atingir intensidade suficiente da luz.

30 Um tipo de sistema exemplificador de fabricação que pode ser usado inclui uma fonte de luz, um sistema óptico que compreende um elemento óptico final (incluindo opcionalmente galvo-espelhos e um telescópio para controlar a divergência do feixe) e uma fase móvel. A fase 16 é móvel em uma, duas, ou, mais tipicamente, três dimensões. Um substrato montado sobre a fase tem uma camada de composição fotorreativa no mesmo. Um feixe de luz proveniente da fonte luminosa passa através do sistema óptico e sai através do elemento óptico final, o qual concentra a luz em um ponto P no interior da camada, assim controlando a distribuição espacial tridimensional da intensidade da luz no interior da composição e fazendo com que pelo menos 35

uma porção da composição fotorreativa na vizinhança do ponto P se torne mais ou menos solúvel em pelo menos um solvente do que ela era imediatamente antes da exposição ao feixe luminoso. A porção exposta da composição fotorreativa na vizinhança do ponto P causando uma mudança na solubilidade é um elemento de imagem tridimensional, ou voxel.

5 Ao deslocar a fase, ou dirigir o feixe de luz (por exemplo, movendo um feixe de laser utilizando galvo-espelhos e um telescópio) em combinação com o movimento de um ou mais elementos do sistema óptico, o ponto focal P pode ser digitalizado ou transladado em um padrão tridimensional que corresponde a uma forma desejada. A resultante porção reagida ou parcialmente reagida da composição fotorreativa cria então uma estrutura 10 tridimensional com a forma desejada. Por exemplo, em uma única passagem o perfil de superfície (que corresponde a uma espessura de cerca de um pixel de volume ou voxel) de uma ou mais características de formação do orifício de um padrão de molde de microbocal pode ficar exposto ou imageado, o qual após o desenvolvimento pode estar na forma de uma ou mais características de formação de orifícios de bocal usadas para fazer 15 um padrão de molde de um ou mais conjunto de microbocais.

20 A exposição ou imageamento do perfil da superfície do padrão de molde de microbocal pode ser feita escaneando pelo menos o perímetro de uma fatia plana de uma estrutura tridimensional desejada e, em seguida, escaneando uma pluralidade de fatias de preferência paralelas e planas para completar a estrutura. A espessura de corte pode ser controlada para atingir uma resolução suficientemente alta para a forma de cada característica 25 de formação de orifício de bocal. Por exemplo, espessuras menores da fatia podem ser desejáveis em regiões de maior conicidade de estrutura para auxiliar na obtenção de alta fidelidade de estrutura, mas maiores espessuras de corte podem ser usados em zonas de menor conicidade de estrutura para ajudar na manutenção de tempos de fabricação úteis. 30 Deste modo, características altamente detalhadas com dimensões menores do que a espessura da fatia (de preferência, inferior a cerca de metade da espessura da fatia; com mais preferência, menores do que cerca de um quarto da espessura do corte) podem ser obtidas sem sacrificar a velocidade de fabricação (o rendimento ou o número de conjuntos ou padrões de moldes de microbocal fabricadas por unidade de tempo).

35 A fonte de luz pode ser qualquer fonte de luz que produz intensidade de luz suficiente para realizar a absorção multifotônica. Fontes adequadas incluem, por exemplo, osciladores de safira titânio próximo do infravermelho femtossegundos (por exemplo, aquelas disponíveis junto à Coherent, Santa Clara, California, como "MIRA OPTIMA 900-F") bombeado por um laser de íons argônio (por exemplo, aquelas disponíveis junto à Coherent as "INNOVA"). Este laser, operando a 76 MHz, tem uma largura de impulso inferior a 200 femtossegundos, é ajustável entre 700 e 980 nm, e tem uma potência média de até 1,4 Watts. Outro laser útil está disponível junto à Spectra-Physics, Mountain View, California, sob o nome comercial "MAI

TAI", sintonizável para comprimentos de onda no intervalo de 750-850 nm, e tendo uma frequência de repetição de 80 megahertz, e uma largura de pulso de cerca de 100 femtossegundos (1×10^{-13} seg), com um nível de potência média de até 1 Watt.

No entanto, qualquer fonte de luz (por exemplo, um laser), que fornece a intensidade suficiente para efetuar a absorção multifotônica em um comprimento de onda apropriado para que o absorvedor de multifóton usado na composição fotorreativa possa ser usado. Tais comprimentos de onda podem ser geralmente na faixa de cerca de 300 a cerca de 1500 nm; de preferência, de cerca de 400 a cerca de 1100 nm; com mais preferência, de cerca de 600 a cerca de 900 nm; com mais preferência, de cerca de 750 a cerca de 850 nm, incluído.

5 Tipicamente, a fluência da luz (por exemplo, a intensidade de pico de um laser pulsado) é maior do que cerca de 10^6 W/cm². O limite superior para a fluência da luz é geralmente ditado pelo limiar de ablação da composição fotorreativa. Por exemplo, lasers Q-switched Nd:YAG (por exemplo, aqueles disponíveis junto à Spectra-Physics como "QUANTA-RAY PRO"), lasers de corante para comprimentos de onda visíveis (por exemplo, aqueles disponíveis junto à Spectra-

10 Physics como "SIRAH" bombeado por um laser Q-switched Nd:YAG de Spectra-Physics tendo o nome comercial "Quanta-Ray PRO"), e lasers bombeados por diodo Q-switched (por exemplo, aqueles disponíveis junto à Spectra-Physics como "FCBAR") podem também ser usados.

15

Fontes de luz preferenciais são lasers pulsados por infravermelho próximo, tendo um comprimento de pulso inferior a cerca de 10^{-8} segundo (com mais preferência, menos que cerca de 10^{-9} segundo; com a máxima preferência, menos que cerca de 10^{-11} segundo). Outros comprimentos de pulso podem ser usados, desde que os critérios acima de intensidade do pico e limiar de ablação sejam satisfeitos. A radiação pulsada pode, por exemplo, tem uma frequência de pulso de cerca de um kilohertz até cerca de 50 megahertz, ou mesmo maior. Os lasers de onda contínuos podem também ser usados.

20 25 O sistemas óptico podem incluir, por exemplo, elementos ópticos refrativos (por exemplo, conjuntos de lentes ou microlentes), elementos ópticos reflexivos (por exemplo, retrorrefletores ou espelhos de foco), elementos ópticos difrativos (por exemplo, retículos, máscaras de fase e hologramas), elementos ópticos polarizantes (por exemplo, polarizadores lineares e retardadores), elementos ópticos dispersivos (por exemplo, prismas e retículos), difusores, células Pockel, guia de ondas e similares. Tais elementos ópticos são úteis para focar, liberar feixe, formatar feixe/modo, formatar o pulso e temporizar o pulso. Geralmente, as combinações de elementos ópticos podem ser usados, e outras combinações apropriadas serão reconhecidas pelos versados na técnica. O elemento óptico final pode incluir, por exemplo, um ou mais elementos ópticos refrativos, reflexivos e/ou difrativos. Em uma modalidade, um objeto, como, por exemplo, aqueles usados em microscopia pode ser convenientemente obtido a partir de fontes comerciais, tais como, por exemplo, Carl Zeiss, North America, Thornwood, New York, e usado como o elemento óptico final. Por exemplo, o

30 35

sistema de fabricação pode incluir um microscópio confocal de varrimento (por exemplo, aqueles disponíveis junto à Bio-Rad Laboratories, Hercules, California, como "MRC600") equipado com uma abertura numérica 0,75 (NA) objetiva (como, por exemplo, aquelas disponíveis junto à Carl Zeiss, North America como "20X FLUAR").

5 Muitas vezes pode ser desejável usar lentes com relativamente grande abertura numérica para fornecer luz altamente focada. Entretanto, qualquer combinação de elementos ópticos que fornece um perfil de intensidade desejado (e posicionamento espacial dos mesmos) pode ser usada.

Os tempos de exposição geralmente dependerão do tipo de sistema de exposição 10 usado para provocar a reação das espécies reativas na composição fotorreativa (e as suas variáveis de acompanhamento, tais como a abertura numérica, a geometria da distribuição espacial da intensidade de luz, a intensidade de pico de luz durante o impulso de laser (intensidade mais elevada e duração de impulso mais curta correspondem aproximadamente a um pico de intensidade de luz), assim como da natureza da composição 15 fotorreativa. Geralmente, o maior pico de intensidade de luz nas regiões de focagem permite tempos de exposição mais curtos, se todo o resto é o mesmo. Imageamento linear ou velocidades "de gravação" em geral podem ser de cerca de 5 a 100.000 microns / segundo, usando uma duração de pulso de laser de cerca de 10^{-8} a 10^{-15} segundos (por exemplo, cerca de 10^{-11} a 10^{-14} segundos) e cerca de 10^2 a 10^9 pulsos por segundo (por exemplo, 20 cerca de 10^3 a 10^8 pulsos por segundo).

A fim de facilitar o desenvolvimento de solvente da composição fotorreativa exposta e 25 obter uma estrutura de padrão de molde de microbocal fabricado, uma dose limiar de luz (isto é, a dose limiar) pode ser usada. Esta dose limiar é tipicamente específica do processo, e pode depender de variáveis, tais como, por exemplo, o comprimento de onda, a frequência de pulso, a intensidade da luz, a composição específica fotorreativa, a estrutura específica do padrão de molde do microbocal sendo fabricado, ou o processo usado para o desenvolvimento de solvente. Assim, cada conjunto de parâmetros do processo pode ser tipicamente caracterizado 30 por uma dose limiar. As doses mais elevadas de luz do que o limiar podem ser usadas, e podem ser benéficas, mas as doses mais elevadas (uma vez acima da dose limiar) podem tipicamente ser usadas com uma velocidade de gravação mais lenta e/ou uma intensidade da luz mais alta.

O aumento da dose de luz tende a aumentar o volume e razão de aspecto de voxels gerados pelo processo. Assim, a fim de obter os voxels de baixa razão de aspecto, é geralmente preferível utilizar uma dose de luz que seja menos que cerca de 10 vezes a dose limiar, de preferência menos que cerca de 4 vezes a dose limiar e, com mais 35 preferência menos que cerca de 3 vezes a dose limiar. A fim de obter os voxels de baixa razão de aspecto, o perfil radial de intensidade do feixe de luz é de preferência gaussiana.

Através de absorção multifotônica, o feixe de luz induz uma reação na composição fotorreativa que produz uma região de volume de material com características de solubilidade diferente das da composição fotorreativa não exposta. O padrão resultante de solubilidade diferencial pode então ser realizado por um processo de desenvolvimento convencional, por exemplo, através da remoção de regiões expostas ou não expostas.

A composição fotorreativa exposta pode ser desenvolvida, por exemplo, colocando a composição fotorreativa exposta em solvente para dissolver as regiões de maior solubilidade em solventes, por lavagem com solvente, por evaporação, por erosão por plasma de oxigênio, por outros métodos conhecidos, e pelas combinações dos mesmos. Solventes que podem ser usados para desenvolver a composição fotorreativa exposta incluem solventes aquosos como, por exemplo, água (por exemplo, tendo um pH em uma faixa de 1 a 12) e blendas miscíveis de água com solventes orgânicos (por exemplo, metanol, etanol, propanol, acetona, acetonitrila, dimetil formamida, n-metil pirrolidona, e similares, e misturas dos mesmos); e solventes orgânicos. Solventes orgânicos úteis exemplificadores incluem alcoóis (por exemplo, metanol, etanol e propanol), cetonas (por exemplo, acetona, ciclopantanona e metil etil cetona), aromáticos (por exemplo, tolueno), halocarbonos (por exemplo, cloreto de metileno e clorofórmio), nitrilas (por exemplo, acetonitrila), ésteres (por exemplo, acetato de etila e acetato de éter metílico propileno glicol), éteres (por exemplo, éter dietílico e tetraidrofurano), amidas (por exemplo, n-metil pirrolidona), e similares, e misturas dos mesmos.

Um assamento opcional após a exposição à luz sob condições de absorção multifotônica, mas antes do desenvolvimento do solvente, pode ser útil para algumas composições fotorreativas tais como, por exemplo, espécies reativas de tipo epóxi. condições típicas de assamento incluem temperaturas no intervalo de desde cerca de 40°C a cerca de 200°C, por vezes em um intervalo de cerca de 0,5 minutos até cerca de 20 minutos.

Opcionalmente, após a exposição apenas do perfil de superfície de um padrão ou disposição de molde de microbocal, de preferência seguido do desenvolvimento de solvente, uma exposição nonimaginewise utilizando radiação actínica pode ser realizada para realizar a reação da composição fotorreativa remanescente que não reagiu. Tal exposição nonimaginewise pode ser preferencialmente realizada utilizando um processo de um fóton.

Complexos microbocais tridimensionais e disposições de microbocal podem ser preparados desta maneira.

Modalidades

Modalidades de microestrutura

Referindo-se às Figuras 26A-26F, uma modalidade de uma característica ou microestrutura de formação de orifício de bocal inclui uma base circular 806, juntamente com um lado curvo 804 e característica de formação de cavidade de controle plana 800

configurada de modo a formar um orifício de saída em forma circular, conforme indicado pela forma de seu topo de microestrutura 802.

Com referência à figura 27, uma outra modalidade de uma característica ou microestrutura de formação de orifício de bocal inclui uma base circular 814, juntamente com um lado curvo 812 e característica de formação de cavidade de controle plana 808 configurada de modo a formar um orifício de saída em forma circular, conforme indicado pela forma de seu topo de microestrutura 810. O lado curvo 812 inclui um primeiro conjunto de características de interrupção de fluxo de fluido anulares na forma de múltiplas ranhuras circunferenciais 816, que estão espaçadas entre si, paralelas umas às outras e começam na metade do caminho entre a base 814 e o topo 810. Um segundo conjunto onde tais características 818 estão dispostas adjacentes uma à outra e formadas perto da base 814. A característica de formação de orifício de bocal ou microestrutura da Figura 28 inclui uma base circular 828, juntamente com um lado curvo 824 e característica de formação de cavidade de controle plana 820 configurada de modo a formar uma saída em forma de orifício circular, como indicado pela forma de seu topo de microestrutura 822. O lado curvo 824 inclui uma variedade de características de interrupção de fluxo de fluido de fonte discreta ou ponto 825, 826 e 827. Uma característica de interrupção de fluxo de fluido é uma característica que faz com que, quando transmitida para a superfície interior do bocal através de orifícios de passagem, o fluido que flui seja interrompido através dos orifícios de passagem do bocal. Tais características podem incluir, por exemplo, as características que causam ou induzem qualquer um ou uma combinação de (a) cavidades, (b), turbulência, (c), ondas de pressão no fluido que se escoa através dos orifícios de passagem do bocal e que resultam em alterações no fluido que flui para além do orifício de saída do bocal.

A microestrutura de formação de orifício de bocal da Figura 29 inclui uma base circular 836, juntamente com um lado curvo 834 e característica de formação de cavidade de controle plana 830 configurada de modo a formar uma saída em forma de orifício circular, como indicado pela forma de seu topo de microestrutura 832. O lado curvo 834 é configurado de modo a incluir características de fluxo de fluido convergentes/divergentes duplas ou múltiplas que causam o fluido que flui através do orifício de passagem de bocal correspondente para convergirem e divergirem várias vezes, antes de sair através da saída do orifício. A característica de formação de orifício de bocal ou microestrutura da Figura 30, de modo semelhante inclui uma base circular 844, juntamente com um lado curvo 842 e característica de formação de cavidade de controle plana 838 configurada de modo a formar uma saída em forma de orifício circular, como indicado pela forma de seu topo de microestrutura 840. O lado curvo 842 é estruturado de forma semelhante ao da modalidade da figura 29, mas com uma única característica de fluxo de fluido convergente / divergente, que faz com que o fluido que flui através do bocal através de orifícios de passagem convergirem e divergirem uma vez, antes de sair através da saída do orifício.

Referindo-se às Figuras 31A e 31B, uma alternativa à microestrutura de formação de orifícios de bocal inclui uma base circular 852, juntamente com um lado curvilíneo 850 e características de formação de cavidades de controle planas 846 configuradas de modo a formar um orifício de saída em formato de estrela, como indicado pela forma de estrela da seu topo de microestrutura 848. A Figura 31B mostra a microestrutura da Figura 31A com a sua características de formação de cavidade de controle plana 846 removida para mostrar o formato de estrela esperado para a saída de orifício correspondente. O topo em formato de estrela 848, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por uma pluralidade de ranhuras de forma retangular ou ramificações 848b que se estendem para fora a partir de um núcleo 848a como os raios de uma roda. Cinco ranhuras de forma retangular 848B estão ilustradas, mas outras formas de ramificações e um número diferente de ramificações pode ser desejável. O lado 850 inclui uma seção curva 850a e uma seção linear 850b para cada uma das ramificações 848b.

A microestrutura de formação de orifícios de bocal das Figuras 32A e 32B incluem uma base circular 860, com um lado curvilíneo 858 e características de formação de cavidades de controle planas 854 configuradas de modo a formar uma orifício de saída em forma de cruz ou em forma de X, como indicado pela forma da sua microestrutura de topo 880. A Figura 32B mostra a microestrutura da Figura 32A com a sua características de formação de cavidade de controle plana 854 removida para mostrar o formato esperado para a saída de orifício correspondente. O topo 856, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por quatro ranhuras de 856b de forma retangular ou ramificações 856a que se estendem para fora a partir de um núcleo como os raios de uma roda. O lado 858 inclui uma seção curva 858a e uma seção linear 858b para cada uma das ramificações 856b.

De modo similar, a microestrutura de formação de orifícios de bocal da Figura 33 incluem uma base circular 868, juntamente com um lado curvilíneo 866 e características de formação de cavidades de controle planas 862 configuradas de modo a formar uma orifício de saída em forma de cruz ou em forma de X, como indicado pela forma da sua microestrutura de topo 864. O topo 864, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por quatro ranhuras de forma retangular ou ramificações que se estendem para fora a partir de um núcleo como os raios de uma roda. O lado 866 inclui uma seção curva 866a e uma seção linear 866b para cada uma das ramificações. A microestrutura de formação de orifícios de bocal da Figura 34 inclui uma base circular 876, juntamente com um lado curvilíneo 874 e características de formação de cavidades de controle planas 870 configuradas de modo a formar uma orifício de saída em forma de cruz ou em forma de X, como indicado pela forma da sua microestrutura de topo 872. O topo 872, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por quatro ranhuras de forma retangular ou ramificações que se estendem para fora a partir de um

núcleo como os raios de uma roda. O lado 874 inclui uma seção curva 874a e uma seção linear 874b para cada uma das ramificações. A base 876 é ligada ao lado 874 por um filete curvo circunferencial 874c. A microestrutura de formação de orifícios de bocal da Figura 35 incluem uma base circular 884, juntamente com um lado curvilíneo 882 e características de formação de cavidades de controle planas 878 configuradas de modo a formar uma orifício de saída em forma de cruz ou em forma de X, como indicado pela forma da sua microestrutura de topo 880. O topo 880, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por quatro ranhuras de forma retangular ou ramificações que se estendem para fora a partir de um núcleo como os raios de uma roda. O lado 882 inclui 10 uma seção curva 882a e de uma seção linear 882b para cada uma das ramificações. A microestrutura de formação de orifícios de bocal da Figura 36 incluem uma base 892, juntamente com um lado curvilíneo 890 e características de formação de cavidades de controle planas 886 configuradas de modo a formar uma orifício de saída em forma de cruz ou em forma de X, como indicado pela forma da sua microestrutura de topo 888. O topo 888, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por quatro ranhuras de forma retangular ou ramificações que se estendem para fora a partir de um 15 núcleo como os raios de uma roda. O lado 890 inclui uma seção curva 890a e de uma seção 890b linear para cada uma das ramificações.

Em contraste, a microestrutura de formação de orifícios de bocal da Figura 37 incluem uma base circular 898, mas juntamente com um lado retilíneo 897 e características de formação de cavidades de controle planas 894 configuradas de modo a formar uma orifício de saída em forma de cruz ou em forma de X, como indicado pela forma da sua microestrutura de topo 896. O topo 896, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por quatro ranhuras de forma retangular ou ramificações que se estendem para fora a partir de um 20 núcleo como os raios de uma roda. o lado 897 inclui uma primeira seção linear 897a e uma segunda seção linear 897b para cada uma das ramificações.

Referindo-se às Figuras 38A-38D, uma modalidade diferente de uma microestrutura de formação de orifícios de bocal inclui uma base semi-circular 1106, juntamente com um lado curvilíneo 1104 e características de formação de cavidade de controle planas 1100 25 configuradas para formar um único orifício de saída em forma de ranhura retangular, como indicado pela forma do seu topo de microestrutura 1102. o topo 1102, e, por conseguinte, o orifício correspondente de saída, é definido por uma única ranhura de formato retangular. o lado 1104 incluem uma única seção curva 1104A e seção linear 1104b.

Pode ser desejável combinar quaisquer duas ou mais das características acima 30 descritas em uma determinada microestrutura de formação de orifícios de bocal.

Acredita-se que as estruturas laterais curvilíneas (isto é, cada conjunto de uma seção curva e linear) das microestruturas das Figuras 31 a 36 e 38, bem como a estrutura

lateral retilínea da microestrutura da Figura 37, produzirão orifícios de passagem de bocal com superfícies internas correspondentes que causam diferentes porções do fluido que flui através do mesmo para se deslocar aproximando-se e atingindo o seu orifício de saída em dois ou mais vetores de força diferentes, como um resultado do fluido que flui ao longo de 5 duas ou mais vias diferentes ao longo da superfície interior que define o orifício de passagem do bocal. Acredita-se também que tais vetores de força diferentes irão resultar em corte do fluido que sai do orifício de saída, que por sua vez fará com que pequenas gotículas do líquido se formem eventualmente fora da saída do orifício. É ainda teorizado que o aumento das forças de cisalhamento exercidas sobre o fluido que sai do orifício de 10 saída pode produzir gotículas ainda menores. Para os furos de passagem de bocal com ranhuras ou ramificações se prolongam para fora de um núcleo como os raios de uma roda (por exemplo, como as microestruturas das Figuras 31 a 37), acredita-se também que tais forças de corte irão fazer com que o fluido que se escoa para fora de cada ranhura ou 15 ramificações para separar em várias correntes individuais, iguais ao número da ramificações, enquanto o fluido sai do orifício de saída. Acredita-se ainda que cada um destas correntes irá, eventualmente, transformar-se em gotículas que são menores do que as gotículas formadas a partir de um orifício circular ou retangular com mesma área de 20 abertura total do orifício de saída ramificada. Estas gotas menores podem ser de cerca de, ou aproximadamente tantas vezes menores quanto o número de ramificações que formam o orifício de saída, em comparação com as gotas formadas a partir de um único orifício de saída circular ou retangular, de mesma área total de abertura de saída.

Referindo-se às Figuras 39A a 39C, uma modalidade de um padrão microestruturado de formação de molde 1116 inclui um único grupo ou conjunto de réplica com localização central de microestruturas ou características de formação de orifícios de 25 bocal 1108, réplicas de características de formação de cavidades de controle planas 1112, e as réplicas de características de formação de canaleta de influxo de fluido adicionais 1114. O padrão microestruturado 1116 é formado sobre um substrato 1110, utilizando um material 1135 capaz de sofrer reação multifotônica ao absorver simultaneamente vários fótons, de acordo com os ensinamentos anteriores. Referindo-se às Figuras 40A a 40C, 30 um bocal microestruturado 1118 formado utilizando o padrão microestruturado de formação de molde 1116 das Figuras 39, incluem um grupo de orifícios de passagem do bocal 1122 situados no centro do padrão 1116 e um conjunto de canaletas separadas adicionais de influxo de fluido 1120. Cada orifício de passagem 1122 inclui uma superfície interior 1126 conectando um orifício de entrada 1128 a um orifício de saída 1124. 35 Conforme pode ser visto, as entradas de orifício 1128 dos orifícios de passagem do bocal 1122 estão bem juntas no centro da placa do bocal 1118, enquanto que as saídas do orifício 1124 estão separadas. Isto é possível, porque as entradas de orifício 1128 são

consideravelmente maiores em área do que as saídas de orifício 1124. Cada uma das canaletas 1120 está conectada a um único orifício de passagem 1122a localizado na periferia exterior do aglomerado de orifícios de passagem. Os orifícios de passagem 1122b restantes não são tão conectados a qualquer canaleta 1120. As canaletas 1120 5 podem ser usadas para fornecer um fluido adicional através do bocal 1118 a partir de uma fonte de fluido separada da que fornece aos outros orifícios de passagem 1122b.

Porque as saídas de orifícios de passagem presentes podem ser muito pequenas em tamanho (por exemplo, em diâmetro), as entradas de orifício de passagem dos bocais da invenção podem ser dispostas bem próximas ou agrupadas juntas, por exemplo, como 10 mostrado nas Figuras 40 e 41. Tal agrupamento das entradas de orifícios de passagem pode pelo menos reduzir, e até mesmo eliminar todos, a maioria, ou pelo menos uma quantidade substancial de qualquer pressão de retorno negativo exercida contra a superfície do lado de entrada do bocal pelo fluido que passa através do bocal, porque um tal agrupamento perto das entradas do orifício pode eliminar ou pelo menos reduzir significativamente a área de superfície 15 entre as aberturas de entrada dos orifícios de passagem. Com as entradas do orifício sendo maiores do que as saídas do orifício, a redução da pressão de retorno é também facilitada pela utilização de orifícios de passagem que possuem paredes interiores que afunilam para baixo ou não incluem um arco curvo do orifício de entrada para o orifício de saída.

O bocal microestruturado 1130 da Figura 41 inclui um padrão alternativo de orifícios 20 de passagem de bocal 1134 e canaletas de influxo de fluidos adicionais alternativos 1132. Como pode ser visto, existem dois grupos ou conjuntos de orifícios de passagem de bocal 1132. Um grupo de orifícios de passagem 1134a está em uma padrão circular e localizado adjacente à periferia circunferencial exterior da placa do bocal 1130. O outro grupo de orifícios de passagem 1134b está localizado centralmente no bocal 1130. Cada uma dos 25 canaletas adicionais de influxo de fluidos 1132 está conectada apenas a um dos orifícios de passagem 1134a formando o anel externo dos orifícios de passagem do bocal.

Referindo-se às Figuras 42A e 42B, outra modalidade de um padrão microestruturado de formação de molde 1136 incluem dois grupos ou conjuntos de réplicas de microestruturas ou características de formação de orifícios de bocal 1138, com os 30 respectivos réplicas de características de formação de cavidade de controle planas sendo opcionais, e uma réplica de características de separação de bocal em forma de anel 1140 com um conjunto adicional ou alternativo de pelo menos 3 e de preferência 4 réplicas de características de formação de cavidades de controle planas 1142 dispostas sobre a réplica de anel de separação 1140. Um grupo de réplicas de microestruturas de formação de 35 orifícios de bocal 1138a está em um padrão circular localizado próximo do anel de separação de 1140, e o outro grupo de réplicas de microestruturas de formação de orifícios de bocal 1138b tem uma localização central no padrão microestruturado de formação de

molde 1136. O padrão microestruturado 1136 é formado sobre um substrato 1110, de acordo com os ensinamentos anteriores. Quando as réplicas de características de formação de cavidade de controle planas 1142 são formadas na réplica do anel de separação 1140, as réplicas de microestruturas de formação de orifícios de bocal 1138 não precisam exigir a

5 sua própria réplica de característica de formação de cavidade de controle plana. Alternativamente, em vez de usar as características 1142 ou usar uma réplica de característica de formação de cavidade de controle plana para cada microestrutura 1138, o número de réplicas microestruturas de formação de orifícios de bocal 1138 que tem uma réplica de características de formação de cavidade de controle plana pode ser limitado a

10 pelo menos 3 e de preferência 4. para facilidade de fabricação, a réplica de anel de separação 1140 pode incluir duas ou mais réplicas de características de conexão dos bocais 1144, que são usados quando é desejável fabricar um lote de bocais ao mesmo tempo, em vez de um de cada vez. Esta característica 1144 será discutida em mais detalhe abaixo. O padrão microestruturado de formação de molde 1136 pode ser usado para formar um

15 padrão de molde microestruturado ou o primeiro molde 1146 (mostrado em linha tracejada).

Referindo-se às Figuras 43A a 43D, o padrão de molde microestruturado ou o primeiro molde 1146, feito usando o padrão microestruturado de formação de molde 1136 da Figura 42, é uma imagem negativa do padrão 1136, com o primeiro molde 1146 tendo um correspondente anel externo da réplica de orifícios de bocal 1148a, um grupo central de réplica de orifícios de bocal 1148b, e um canal de separação anular 1150, que inclui um número correspondente de réplicas de cavidades de controle planas 1152 e bocais conectando sulcos 1154.

Referindo-se às Figuras 44A e 44B, um padrão microestruturado de formação de bocal 1156 é feito usando o padrão de molde microestruturado 1146 da Figura 43. O padrão 1156 incluem dois grupos ou conjuntos de microestruturas ou características 1158 formando orifícios de bocal, com as respectivas características de formação de cavidade de controle planas sendo opcionais, e uma características de separação de bocal em forma de anel 1160 com um conjunto adicional ou alternativo de pelo menos 3 e de preferência 4 características de formação de cavidades de controle planas 1162 disposta sobre o anel de separação 1160. Um grupo de microestruturas de formação de orifícios de bocal 1158a está em um padrão circular e localizado 25 adjacente ao anel de separação 1160, e o outro grupo de microestruturas de formação de orifícios de bocal 1158b tem uma localização central no padrão de molde microestruturado 1146. O padrão de molde microestruturado 1146 é uma estrutura unitária formada, por exemplo, por moldagem por injeção usando o padrão de molde microestruturado 1146 de acordo com os ensinamentos anteriores. Quando as características de formação de cavidades de controle 30 planas 1162 são formadas sobre o anel de separação 1160, as microestruturas de formação de orifícios de bocal 1158 não precisam exigir duas próprias réplicas de característica de formação de cavidade de controle plana. Alternativamente, em vez de usar as características 1162 ou usar

uma característica de formação de cavidade de controle plana para cada microestrutura 1158, o número de microestruturas de formação de orifícios de bocal 1158 que tem uma características de formação de cavidade de controle plana pode ser limitado a pelo menos 3 e de preferência 4.

Para facilidade de fabricação, o anel de separação 1160 pode incluir duas ou mais 5 características de conexão dos bocais 1164, que são usadas quando é desejável fabricar um lote de bocais ao mesmo tempo, em vez de um bocal de cada vez. Por exemplo, o conjunto linear de qualquer comprimento desejado de bocais conectados 1166 da Figura 46 podem ser feitos por primeiro alinhar um conjunto linear do padrão microestruturado de formação de bocal 1156 nas suas respectivas características de ligação 1164, como mostrado na Figura 45. Da 10 mesma forma, uma disposição plana de qualquer área desejada de bocais conectados 1166 (não mostrada) pode também ser feita através da formação do número necessário de características adicionais de conexão 1164 em cada anel de separação 1160 para formar pelo menos uma característica de conexão ou jito 1170 entre os bocais adjacentes 1166. O número e localização das características de conexão 1164 dependerão do desejado padrão de 15 empacotamento usado para posicionar o padrão microestruturado de formação de bocal 1156 individual (por exemplo, hexagonal, cúbica, etc) Um conjunto correspondente de uma pré-forma de bocal 1165 é então formado, por exemplo, por deposição de um material adequado em cada um dos padrões adjacentes 1156. Em seguida, o conjunto de pré-formas 1165 tem a sua superfície exposta planarizada para baixo para o nível 1167 necessário para descobrir a saída 20 do orifício de tamanho desejado para cada um dos orifícios de passagem do bocal 1168a e 1168b, que são formados por correspondentes características de formação de orifício 1158a e 1158b do padrão 1156. Por causa das características de conexão 1164, a disposição resultante de bocais 1166 está conectada por jitos ou características de conexão 1170, que podem ser facilmente separadas (por exemplo, quebrada, cortada, etc) para separar os bocais individuais 25 1166. Assim, toda o conjunto de bocais resultante 1166 pode ser removido do conjunto de padrões 1156 em uma única peça, e os bocais individuais 1166 removidos como desejado.

A Figura 47 é uma vista lateral em seção transversal esquemática de um padrão microestruturado de formação de bocal e uma pré-forma de bocal de múltiplos componentes depositada no mesmo;

30 Com referência à figura 47, ao fazer uma pré-forma de bocal (por exemplo, ver a Figura 1J), uma ou mais camadas iniciais 1127 e 1186, de um ou mais materiais podem ser depositadas ou de outra forma aplicada em um padrão microestruturado de formação de bocal 1194, tendo características de formação de orifícios de bocal 1182 e características de formação de cavidades de controle planas 1184, de modo a formar a 35 superfície de lado de entrada da pré-forma resultante de bocal (isto é, bocal), incluindo a superfície interior dos orifícios de pré-forma de bocal (isto é, orifícios de passagem de bocal). Uma ou mais de outras camadas 1188, 1190 e 1192 de um ou mais outros

materiais podem ser depositados para completar a formação da pré-forma de bocal. O bocal correspondente pode então ser feito como descrito acima, removendo as características 1184 e materiais aplicados correspondentes ao longo da linha tracejada. Da mesma forma, adicionalmente ou alternativamente, fazendo um padrão de molde ou 5 microestruturado o primeiro molde (por exemplo, ver a Figura 1D), as fases iniciais de 1127 e 1186 podem ser depositados ou de outra forma aplicada de modo a formar a superfície do lado de entrada do primeiro molde. As outras camadas 1188, 1190 e 1192 podem ser depositadas ou de outra forma aplicadas na mesma ou de uma maneira diferente, de modo a formar o volume ou o restante do primeiro molde.

10 Somente a título de exemplo, a camada 1127 pode ser uma camada de partícula inicial para conferir condutividade elétrica à superfície do padrão microestruturado 1194. A próxima camada 1186 pode ser uma estrutura e/ou camada fornecedora de desempenho. A camada 1188 pode ser uma camada de volume que forma uma grande parte ou todo do restante do bocal e/ou primeiro molde. Uma ou ambas as camadas 1190 e 1192, podem 15 então ser opcionais ou aplicadas para conferir as características estruturais e/ou desempenho desejado para o resto do bocal e/ou primeiro molde.

Deste modo, por exemplo, o primeiro molde e/ou bocal pode ter uma superfície do lado de entrada formada por um material de melhor desempenho e/u mais caro (por exemplo, alta temperatura de corrosão e/ou metal resistente ao desgaste, que é eletrodepositado), com 20 o volume ou restante do primeiro molde e/ou bocal a ser formado usando um material de desempenho inferior e/ou mais barato. Assim, os materiais mais baratos podem ser usados para fazer a maior parte do primeiro molde e/ou bocal sem se sacrificar substancialmente o desempenho. O presente processo para fabricar bocais injetores de combustível pode também ser mais eficiente (por exemplo, envolvendo menos etapas) e ser menos caro do que 25 os processos de fabricação de bocais convencionais existentes que usam moldagem próxima da forma final, com a usinagem de orifícios de passagem.

Com referência à figura 48, os bocais da presente invenção podem ser usados em um injetor de combustível convencional 1172, o qual inclui uma válvula de controle 1180 que vedá contra uma vedação 1174 e uma placa de bocais 1178 tipicamente soldada ao 30 longo da sua periferia 1176 com a vedação 1174, com o bocal 1178 tendo um grupo de orifícios de passagem 1178.

Modalidades adicionais

Modalidades do método

1. Um método para fabricação de um bocal, o método compreendendo:
 35 (a) fornecer um padrão de molde microestruturado definido pelo menos uma porção de uma cavidade de molde e que compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais e réplicas de cavidades de controle planas. Cada réplica de orifício de

bocal pode ou não ser conectada a (por exemplo, estar em comunicação fluida com) pelo menos uma réplica de cavidade de controle plana.

- 5 (b) moldagem de um primeiro material em um padrão microestruturado de formação de bocais usando o padrão de molde microestruturado, com o padrão microestruturado de formação de bocal compreendendo uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocais e características de formação de cavidade de controle plana. Cada característica de formação de orifício de bocal pode ou não ser conectada a (por exemplo, estar em comunicação fluida com) pelo menos uma característica de formação de cavidade de controle plana. As características de formação de orifício de 10 bocal são réplicas substancialmente negativas (isto é, réplicas negativas de todas, da maioria, ou pelo menos uma porção substancial) das réplicas de orifícios de bocal, e as características de formação de cavidades de controle planas são réplicas substancialmente negativas (isto é, réplicas negativas de todas, da maioria, ou pelo menos uma porção substancial) das réplicas de cavidades de controle planas.
- 15 (c) sinterização, modelagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de outro modo depositar ou formar um segundo material em uma pré-forma de bocal usando o padrão microestruturado de formação de bocal, com a pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal e cavidades de controle planas de sacrifício. Cada orifício de pré-forma de bocal compreende uma abertura de entrada e pode ou não ser 20 conectada para (por exemplo, sendo em comunicação fluida com) pelo menos uma cavidade de controle plana de sacrifício. Os orifícios de pré-forma de bocal são réplicas substancialmente negativas (isto é, réplicas negativas de todas, da maioria, ou pelo menos uma porção substancial) das características de formação de orifício de bocal e as cavidades de controle planas de sacrifício são réplicas substancialmente negativas (isto é, réplicas negativas de todas, 25 da maioria, ou pelo menos uma porção substancial) das características de formação de cavidades de controle planas. Ou seja, os orifícios de pré-forma de bocal são réplicas substancialmente positivas (isto é, réplicas positivas de todas, da maioria, ou pelo menos uma porção substancial) da réplica de orifícios de bocal e as cavidades de controle planas de sacrifício são réplicas substancialmente positivas (isto é, réplicas positivas de todas, da maioria, 30 ou pelo menos uma porção substancial) das réplicas de cavidades de controle planas.

- 35 (d) formar pelo menos um bocal a partir da pré-forma de bocal, a formação de bocal compreende remover suficiente do segundo material para remover as cavidades de controle planas de sacrifício (por exemplo, por usinagem por descarga elétrica, trituração mecânica, etc.) de modo a formar uma superfície de topo da pré-forma de bocal em uma superfície de topo plana (isto é, planarizar a superfície de topo) do bocal, e de modo a formar cada um dos orifícios de pré-forma de bocal em um orifício de passagem de bocal acabado que compreende um orifício de entrada e um orifício de saída ligado a (por exemplo, estar em comunicação fluida)

com o orifício de entrada por uma cavidade oca definida por uma superfície interior. O bocal pode ter também uma superfície de fundo plana, e a superfície de topo plana e a superfície de fundo plana podem ser paralelas entre si ou em um ângulo agudo entre si.

2. O método de acordo com a modalidade 1, em que o segundo material compreende 5 uma pluralidade de diferentes segundos materiais, e a pré-forma de bocal é formada por deposição separada de cada um dos segundos materiais como uma camada sobre todo, a maior parte ou, pelo menos, uma porção substancial do padrão microestruturado de formação de bocal de modo a que a pré-forma de bocal resultante e, por conseguinte, o bocal, compreende uma acumulação ou de outro modo compreende múltiplas (ou seja, 2, 3, 4, 5 ou 10 mais) camadas, com cada camada sendo um segundo material diferente.

3. O método de acordo com a modalidade 2, em que a pluralidade de diferentes segundos materiais é pelo menos três segundos materiais diferentes, sendo o primeiro dos segundos materiais depositado como uma camada sobre o padrão microestruturado de formação de bocal formando uma camada eletricamente condutora.

15 4. O método de acordo com a modalidade 2 ou 3, em que nenhuma das múltiplas camadas está sob a forma de uma camada de partícula inicial eletricamente condutiva fina.

5. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 2 a 4, em que pelo menos uma dentre as múltiplas camadas é um catalisador de combustão (por exemplo, 20 paládio, platina, ouro, rutênio, ródio, e irídio) que é a primeira camada depositada sobre o padrão microestruturado de formação de bocal e está em uma forma que é suficientemente solúvel no combustível (por exemplo, gasolina, álcool, combustível diesel, etc), sofrendo combustão (isto é, sendo queimado), de modo a ser entregue com o combustível dentro do câmara de combustão do motor de combustão interna, um inibidor de corrosão, um inibidor de depósito de subproduto da combustão, uma cerâmica, uma liga de metal, ou de qualquer 25 outro material sob a forma de uma camada que facilita a taxa de fluxo de combustível (por exemplo, onde a superfície da camada em contato com o combustível que passa através do bocal apresenta baixa fricção na interface entre o combustível e a superfície interna do bocal), para alimentar a mistura de ar, e/ou uma transferência de calor desejada entre o injetor de combustível que compreende o bocal e a parte externa do bocal exposto à câmara 30 de combustão da um motor de combustão interna.

Os segundos materiais depositados como camadas sobre o padrão microestruturado de formação de bocal podem também ser escolhidos de modo que a primeira camada depositada é feita de um segundo material que é compatível com o combustível que passa através do bocal, a última camada é feita de um segundo material que é adequado para ser 35 exposto ao ambiente no interior da uma câmara de combustão de um motor de combustão interna, e pelo menos uma outra camada depositada entre a primeira e última camadas é feita de um segundo material que pode não ser adequado como a primeira camada, última

camada, ou ambas a primeira e a última camada, mas tem outras propriedades desejáveis (por exemplo, é relativamente barato, tem características térmicas, de vibração e/ou acústicas desejáveis, etc). Quando um catalisador de combustão é usado como uma das camadas, ele é a primeira camada depositada e pode também funcionar como uma camada semeadora.

5 Pode ser desejável depositar o material catalisador de combustão de modo que a camada resultante seja relativamente porosa (isto é, tem uma densidade relativamente baixa), de modo a aumentar significativamente a área de superfície da interface entre o material catalisador de combustão depositado e o combustível que passa através do bocal.

10 6. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 5, em que o primeiro material é diferente do segundo material.

15 7. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 6, em que cada réplica de padrão de molde microestruturado de orifício de bocal tem uma superfície interior que compreende pelo menos uma ou mais características afetando o fluxo de fluido (por exemplo, interrompendo). As características afetando o fluxo de fluido de cada réplica de orifícios de bocal são configuradas (por exemplo, tamanho, forma e desenho), de modo a ser transferível como uma réplica negativa da superfície exterior de uma característica correspondente de formação de orifícios de bocal, do padrão microestruturado de formação de bocal, e em seguida como uma réplica positiva para a superfície interior de um orifício de pré-forma de bocal correspondente da pré-forma de bocal (isto é, a superfície interior do orifício de passagem correspondente do bocal acabado).

20 As características afetando fluxo de fluido são características estruturais sobre a superfície interior da réplica de orifícios de bocal que, quando transferidas para a superfície interior dos orifícios de passagem de bocal, se destinam a induzir ou de outro modo causar, por exemplo: cavitações, turbulência, ou de outro modo impedir ou interromper o fluxo de um fluido (por exemplo, um combustível líquido), através do bocal de modo a afetar positivamente a corrente, pulverizador, ligamento, pluma de gotículas ou gotículas individuais formadas pelo fluido que sai do bocal. Estas características afetando o fluxo de fluido podem ser, por exemplo, sob a forma de saliências, nervuras anulares contínuas, nervuras espaçadas descontínuas (por exemplo, formadas concentricamente em volta da superfície interior do orifício de passagem do bocal ou ao longo do eixo longitudinal do orifício de passagem do bocal), estrias (por exemplo, perpendiculares ou paralelas ao fluxo do fluido através do orifício de passagem do bocal), bem como outras obstruções estruturais forma que sejam compatíveis com o método da invenção. Acredita-se que estas características afetando fluxo de fluido podem ajudar a provocar a atomização do fluido (por exemplo, de combustível líquido) que sai do bocal. Acredita-se que o grau de atomização do combustível líquido e da sua configuração de pluma dentro de uma câmara de combustão afeta tanto o consumo de combustível quanto as emissões de escape de um motor de combustão interna.

8. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 7, em que o padrão de molde microestruturado compreende pelo menos um ou mais fluidos (isto é, um gás ou líquido), características de rebaixo ou canaleta conectando, pelo menos, uma réplica de orifícios de bocal com (a) pelo menos uma outra réplica de orifícios de bocal, (b) uma porção do molde além da periferia exterior do padrão de molde microestruturado, ou (c) ambos (a) e (b). As características da canaleta de fluido do padrão de molde microestruturado são configurados (por exemplo, tamanho, forma e desenho), de modo a ser transferível como uma réplica negativa correspondente ou característica de crista para a superfície de topo do padrão microestruturado de formação de bocal, e em seguida, como uma réplica positiva ou característica de canal à superfície interior da pré-forma de bocal (ou seja, o bocal acabado). Estas características de canaleta podem ser projetadas para uso, por exemplo, como portas adicionais, como (a), para a introdução de fluido adicional (por exemplo, combustíveis, gás ou líquido, ar, óleo, aditivos de combustível, catalisadores, etc) para o fluxo de combustível de um número desejado de orifícios de passagem de bocal de uma fonte alternativa separada da principal fonte injetora de combustível, (b) para conectar dois ou mais orifícios de passagem de bocal em comunicação fluida, por exemplo, para ajustar as taxas de fluxo de fluido e/ou pressões nos orifícios de passagem de bocal conectados em relação ao orifícios de passagem de bocal não conectados, (c) para ser usado com bocais convergentes e/ou divergentes, (d) para a produção de fluxos de combustível que colide para efetuar uma melhor atomização do combustível, (e), de modo a diminuir pressões de combustível, (f), para extrair o ar proveniente da câmara de combustão (isto é, o cilindro do motor) e para a circulação em direção ao fluxo de combustível que flui no orifício de passagem do bocal para melhor atomizar o combustível, ou (g) qualquer combinação de (a) a (f), e por qualquer outro motivo desejado.

9. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 8, em que cada um de pelo menos três réplica de orifícios de bocal do padrão de molde microestruturado está conectado (por exemplo, se encontra em comunicação fluida com), pelo menos uma réplica de cavidade de controle plana. Pode ser desejável que todas as réplica de orifícios de bocal sejam assim conectadas a uma réplica de cavidade de controle plana.

10. O método de acordo com a modalidade 9, em que o padrão de molde microestruturado define uma disposição ou padrão de réplica de orifícios de bocal, a disposição tendo uma periferia e as pelo menos três réplicas de orifícios de bocal e réplicas de cavidades de controle planas conectadas são separadas na periferia da disposição.

11. O método de acordo com a modalidade 9 ou 10, em que cada réplica de orifícios de bocal e sua conectada réplica de cavidade de controle plana está configurada (isto é, o tamanho, forma e desenho) de modo que, após a remoção da cavidade de sacrifício correspondente de controle plana para formar a superfície superior plana do bocal, os orifícios

de passagem de bocal são configurados para formar pelo menos uma característica de controle de forma ou de saída (por exemplo, um fluxo ou pluma de combustível) do fluxo de fluido.

Tais características podem ser usadas para controlar a forma de um fluido que sai dos orifícios de passagem do bocal. Por exemplo, essas características podem ser usadas 5 para controlar (por exemplo, interromper), o fluxo de combustível que flui para fora dos orifícios de passagem de bocal em um esforço para formar uma pluma de combustível com gotículas de combustível de um tamanho, forma e distribuição desejados. Tais características de controle de formato de saída de fluido podem incluir (a) uma abertura de saída do orifício de passagem do bocal que tem um formato de estrela, formato de cruz ou formato de X, por 10 exemplo, como os mostrados nas figuras 31 a 37, (b) uma superfície interior do orifício de passagem do bocal que é estriada para conferir uma rotação para o fluido que flui através dos orifícios de passagem do bocal em uma direção em torno do eixo longitudinal do correspondente orifício de passagem do bocal, antes de sair através da correspondente abertura de saída do orifício de passagem do bocal, por exemplo, como aquela mostrada na 15 Figura 14 e indicado pela Figura 9A, (c) pelo menos um ou uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal tendo cada um pelo menos uma, duas ou mais superfícies interiores curvas (por exemplo, superfícies interiores com formato de um quarto de volta) e, pelo menos, uma, duas ou mais aberturas de saída em forma de ranhura, em que a(s) superfície(s) interior(es) curva(s) de cada orifício de passagem de bocal está configurado para fazer com 20 que o fluido saia através da(s) abertura(s) de saída(s) em um ângulo (por exemplo, um ângulo agudo), a partir do eixo longitudinal orifício de passagem do bocal, por exemplo, como mostrado nas Figuras 31 a 36 e 38, ou (d) qualquer combinação de (a) a (c).

Em adição aos ensinamentos relacionados encontrados em outras partes deste documento, também se verificou que ao controlar a direção do líquido que sai dos orifícios de 25 passagem do bocal (por exemplo, através do ajustamento da orientação relativa da superfície interior curva ou de quarto de círculo orifícios de passagem do bocal), a saída de fluido resultante (por exemplo, uma corrente e/ou gotículas de pluma de fluido) pode ser dirigida como desejado. Pode ser desejável controlar a direção de uma saída de fluido combustível, por exemplo, para dirigir a corrente e/ou pluma de combustível em um ou mais locais 30 desejados no interior de uma câmara de combustão de um motor de combustão interna, forno, etc, ou para evitar colisão do combustível, por exemplo, sobre o êmbolo do motor, a válvula e/ou a parede da câmara de combustão de um motor de combustão interna. Tal colisão pelo combustível pode causar qualquer combinação de: (a) resfriamento do combustível, válvula, pistão e/ou câmara de combustão durante o processo de combustão, (b) remoção de óleo ou 35 outro lubrificante da válvula e/ou pistão (o que pode provocar o desgaste prejudicial), (c) “perda pelo atrito do vento” prejudicial, e/ou (d) o combustível sendo mal direcionado para longe da periferia da vela de ignição na câmara de combustão. Tal característica pode

também ter a capacidade de gerar um fluxo e/ou pluma não-simétrica de combustível, o que pode ter algumas vantagens por controlar o tamanho, a distribuição, a localização ou outros aspectos do fluxo e/ou pluma de combustível dentro da câmara de combustão.

12. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 11, em que pelo 5 menos três das réplicas de cavidades de controle planas não estão conectadas (por exemplo, não estão em comunicação fluida com) uma réplica de orifícios de bocal do padrão de molde microestruturado. Pode ser desejável que nenhuma das réplicas de cavidades de controle planas sejam conectadas a qualquer uma das réplicas de orifícios de bocal.

13. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 12, em que o 10 bocal tem uma borda periférica, e o padrão microestruturado de formação de bocal compreende uma características de separação de bocal que forma ou pelo menos define a borda periférica do bocal. As características de separação de bocal podem estar na forma de um anel de separação para cada bocal.

14. O método de acordo com a modalidade 13, em que pelo menos três, e de 15 preferência 4, réplicas de cavidades de controle planas são formadas na característica de separação de bocal. As réplicas de cavidades de controle planas podem ser, mas não tem que ser, as únicas tais características de formação de parte do padrão de molde microestruturado.

15. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 14, em que fornecer um padrão de molde microestruturado compreende:

20 (a) formar um terceiro material em um padrão microestruturado de formação de molde que compreende uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal e réplicas de características de formação de cavidade de controle plana. Cada réplica de característica de formação de orifício de bocal pode ou não ser conectada a (por exemplo, estar em comunicação fluida com) pelo menos uma réplica de 25 característica de formação de cavidade de controle plana.

(b) sinterização, moldagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de outra forma depositar ou formar um quarto material para o padrão de molde microestruturado usando o padrão microestruturado de formação de molde, com as réplicas de características de formação de orifícios de bocal sendo réplicas substancialmente negativas (ou seja, uma 30 réplica negativa do todo, da maioria, ou pelo menos de uma porção substancial) das réplicas de orifícios de bocal, e as réplicas de características de formação de cavidades de controle planas sendo réplicas substancialmente negativas (ou seja, uma réplica negativa do todo, da maioria, ou pelo menos de uma porção substancial) das réplicas de cavidades de controle planas.

35 Cada das acima descritas característica afetando fluxo de fluido, canaleta de fluido ou característica de rebaixo, e característica de controle de forma de pluma de combustível podem, cada, ser formada inicialmente como uma característica correspondente em qualquer padrão microestruturado de formação de molde sendo usado

para fazer o bocal, ou se um padrão microestruturado de formação de molde não é usado (isto é, o padrão de molde microestruturado é formado sem tal etapa), então essas características podem ser inicialmente formadas no padrão de molde microestruturado.

16. O método de acordo com a modalidade 15, em que o quarto material 5 compreende uma pluralidade de diferentes quartos materiais, e o padrão de molde microestruturado é formado por deposição separada de cada um dos quarto materiais como uma camada sobre o todo, a maior parte ou, pelo menos, uma porção substancial do padrão microestruturado de formação de molde de modo que o padrão de molde microestruturado resultante compreende uma acumulação ou de outro modo compreende 10 várias camadas, com cada camada sendo um quarto material diferente.

17. O método de acordo com a modalidade 15 ou 16, em que o primeiro material é diferente do quarto material, o segundo material é diferente do primeiro e terceiro materiais, e o terceiro material é diferente do quarto material.

18. O método de acordo com a modalidade 17, em que o primeiro material é o 15 mesmo ou diferente do terceiro material, e o segundo material é o mesmo ou diferente do quarto material.

19. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 15 a 18, em que o terceiro material é capaz de sofrer uma reação de cura por multifóton ao absorver simultaneamente vários fótons, e o padrão microestruturado de formação de molde é 20 formado no terceiro material usando um processo multifotônico que provoca uma reação de cura por multifóton no terceiro material absorvente ao simultaneamente absorver múltiplos fótons em locais desejados/especificados no terceiro material, o que faz com que o padrão microestruturado de formação de molde seja construído.

20. Um método para fabricação de um bocal, o método compreendendo:
25 (a) fornecer um primeiro material, como, por exemplo, um que é capaz de sofrer reação multifotônica ao absorver simultaneamente vários fótons;

(a) formar um primeiro material em um primeiro padrão microestruturado utilizando (1) 30 um processo multifotônico que provoca uma reação multifotônica no primeiro material ao simultaneamente absorver múltiplos fótons em locais desejados/especificados dentro do primeiro material e/ou (2) um processo de sinterização, com o primeiro padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal para a formação de orifícios de passagem de bocal e réplicas de características de formação de cavidades de controle planas. Cada réplica de característica de formação de orifício de bocal pode ou não ser conectada a (por exemplo, estar em comunicação fluida com) pelo menos uma 35 réplica de característica de formação de cavidade de controle plana.

(b) sinterização, moldagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de outra forma o depósito ou a formação de um segundo material em um segundo padrão

microestruturado usando o primeiro padrão microestruturado, com o segundo padrão microestruturado que define pelo menos uma porção de uma cavidade do molde e que compreende uma réplica substancialmente negativa (isto é, uma réplica negativa de toda, da maioria, ou pelo menos uma porção substancial) do primeiro padrão microestruturado;

- 5 Ou seja, o segundo padrão microestruturado compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais e réplicas de cavidades de controle planas. Cada réplica de orifício de bocal pode ou não ser conectada a (por exemplo, estar em comunicação fluida com) pelo menos uma réplica de cavidade de controle plana.

 (c) moldagem de um terceiro material em um terceiro padrão microestruturado
10 usando o segundo padrão microestruturado do molde, com o terceiro padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocal e características de formação de cavidades de controle planas. Cada característica de formação de orifício de bocal pode ou não ser conectada a (por exemplo, estar em comunicação fluida com) pelo menos uma característica de formação de cavidade de controle plana. O terceiro
15 padrão microestruturado compreende uma réplica substancialmente negativa (isto é, uma réplica negativa de todo, da maioria, ou pelo menos de uma porção substancial) do segundo padrão microestruturado. Em outras palavras, o terceiro padrão microestruturado compreende uma réplica substancialmente positiva (ou seja, uma réplica positiva de todo, da maioria, ou de pelo menos uma porção substancial) do primeiro padrão microestruturado, incluindo a
20 pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal e réplicas de características de formação de cavidades de controle planas;

 (d) sinterização, moldagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de outra forma o depósito ou a formação de um quarto material em um quarto padrão microestruturado utilizando o terceiro padrão microestruturado, com o quarto padrão microestruturado que
25 compreende uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal e cavidades de controle de sacrifício planas, e cada orifício de pré-forma de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pode ou não pode ser ligado a (por exemplo, estar em comunicação fluida com) pelo menos uma cavidade de controle plana de sacrifício. O quarto padrão microestruturado compreende uma réplica substancialmente negativa (ou seja, uma réplica negativa do todo, da
30 maioria, ou pelo menos de uma porção substancial) do terceiro padrão microestruturado, incluindo a pluralidade de características de formação de orifícios de bocal e características de formação de cavidades de controle planas. Ou seja, o quarto padrão microestruturado compreende uma réplica substancialmente positiva (ou seja, uma réplica positiva do todo, da
35 maioria, ou pelo menos de uma porção substancial) do segundo padrão microestruturado; e

 (e) formar um bocal a partir do quarto padrão microestruturado, a formação do bocal compreendendo a remoção (por exemplo, por usinagem por descarga elétrica, moagem mecânica, etc) suficiente do quarto material para remover as cavidades de

controle planas de sacrifício, de modo a transformar uma superfície de topo do quarto padrão microestruturado em uma superfície de topo plana (isto é, planarizar a superfície de topo) do bocal, e formar cada um dos orifícios de pré-forma de bocal em um orifício de passagem de bocal acabado que compreende uma abertura de entrada e pelo menos uma

5 abertura de saída conectada (por exemplo, estando em comunicação fluida com) a abertura de entrada por uma cavidade definida por uma superfície interior. O bocal pode ter também uma superfície de fundo plana, e a superfície de topo plana e a superfície de fundo plana podem ser paralelas entre si ou em um ângulo agudo entre si.

10 21. O método de acordo com a modalidade 20, em que o segundo material é diferente do primeiro material, o terceiro material é diferente do segundo material, e o quarto material é diferente do primeiro e terceiro materiais

22. O método de acordo com a modalidade 21, em que o terceiro material é o mesmo ou diferente do primeiro material, e o quarto material é o mesmo ou diferente do segundo material.

15 23. Um método para fabricação de um bocal, o método compreendendo:

(a) fornecer um padrão de molde microestruturado definindo pelo menos uma porção de uma cavidade de molde e compreendendo uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais;

20 (b) moldagem de um primeiro material em um padrão microestruturado de formação de bocais usando o padrão de molde microestruturado, com o padrão microestruturado de formação de bocal compreendendo uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocais;

(c) sinterização, moldagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de outra forma o depósito ou a formação de um segundo material em uma pré-forma de bocal usando o padrão microestruturado de formação de bocal, com a pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal, o segundo material compreendendo uma pluralidade de diferentes segundos materiais, e a pré-forma de bocal é formada por deposição separada de cada um dos segundos materiais, como uma camada separada ou outra porção sobre o todo, a maior parte, ou pelo menos uma porção substancial do padrão microestruturado de formação de bocal de modo que a pré-forma de bocal resultante, e, por conseguinte o bocal,

25 30 compreende uma acumulação de, ou de outro modo compreende múltiplas camadas ou porções, com cada porção ou camada sendo um segundo diferente material; e

(d) formar um bocal a partir da pré-forma de bocal, a formação do bocal compreendendo a remoção (por exemplo, por usinagem por descarga elétrica, moagem mecânica, etc) suficiente do segundo material para abrir uma abertura de saída em cada um 35 dos orifícios de pré-forma de bocal e assim formar cada um dos orifícios de pré-forma de bocal em um orifício de passagem de bocal acabado que compreende uma abertura de entrada e

pelo menos uma abertura de saída ligada ao (por exemplo, estando em comunicação fluida com) a abertura de entrada de uma cavidade oca definida por uma superfície interior.

24. O método de acordo com a modalidade 23, em que a pluralidade de diferentes segundos materiais é pelo menos três segundos materiais diferentes, sendo o primeiro dos 5 segundos materiais depositados como uma camada sobre o padrão microestruturado de formação de bocal forma uma camada eletricamente condutora.

25. O método de acordo com a modalidade 23 ou 24, em que nenhuma das múltiplas camadas está sob a forma de uma camada de partícula inicial eletricamente condutiva fina.

26. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 23 a 25, em que 10 pelo menos uma das camadas múltiplas é um inibidor de corrosão, um inibidor de depósito de subproduto de combustão, cerâmica, ou liga de metal.

27. O método de acordo com qualquer uma das modalidades 23 a 26, em que o fornecimento de um padrão de molde microestruturado compreende:

(a) formar um terceiro material em um padrão microestruturado de formação de 15 molde que compreende uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal;

(b) sinterização, moldagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de 20 outra forma depositar ou formar um quarto material para o padrão de molde microestruturado usando o padrão microestruturado de formação de molde, com as réplicas de características de formação de orifícios de bocal sendo réplicas substancialmente negativas (ou seja, uma réplica negativa do todo, da maioria, ou de pelo menos uma porção substancial) das réplicas de orifícios de bocal.

28. O método de acordo com a modalidade 27, em que o quarto material 25 compreende uma pluralidade de diferentes quartos materiais, e o padrão de molde microestruturado é formado por deposição separada de cada um dos quarto materiais como uma camada sobre o todo, a maior parte ou, pelo menos, uma porção substancial do padrão microestruturado de formação de molde de modo que o padrão de molde microestruturado resultante compreende uma acumulação ou de outro modo compreende várias camadas, com cada camada sendo um quarto material diferente.

30 29. O método de acordo com a modalidade 27 ou 28, em que o primeiro material é diferente do quarto material, o segundo material é diferente do primeiro e terceiro materiais, e o terceiro material é diferente do quarto material.

30. O método de acordo com a modalidade 29, em que o primeiro material é o mesmo ou diferente do terceiro material, e o segundo material é o mesmo ou diferente do 35 quarto material.

31. Um método para fabricação de um bocal, o método compreendendo:

(a) fornecer um primeiro material, como, por exemplo, um que é capaz de sofrer reação multifotônica ao absorver simultaneamente vários fótons;

5 (a) formar um primeiro material em um primeiro padrão microestruturado utilizando (1) um processo multifotônica que provoca uma reação multifotônica no primeiro material ao simultaneamente absorver múltiplos fótons em locais desejados/especificados dentro do primeiro material e/ou (2) um processo de sinterização, com o primeiro padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal para a formação de orifícios de passagem de bocal;

10 (b) sinterização, moldagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de outra forma o depósito ou a formação de um segundo material em um segundo padrão microestruturado usando o primeiro padrão microestruturado, com o segundo padrão microestruturado que define pelo menos uma porção de uma cavidade do molde e que compreende uma réplica substancialmente negativa (isto é, uma réplica negativa de toda, da maioria, ou pelo menos uma porção substancial) do primeiro padrão microestruturado;

15 Ou seja, o segundo padrão microestruturado compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais.

20 (c) moldagem de um terceiro material em um terceiro padrão microestruturado usando o segundo padrão microestruturado do molde, com o terceiro padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocal. O terceiro padrão microestruturado compreende uma réplica substancialmente negativa (isto é, uma réplica negativa de todo, da maioria, ou pelo menos de uma porção substancial) do segundo padrão microestruturado. Em outras palavras, o terceiro padrão microestruturado compreende uma réplica substancialmente positiva (ou seja, uma réplica positiva de todo, da maioria, ou de pelo menos uma porção substancial) do primeiro padrão microestruturado, 25 incluindo a pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal;

30 (d) sinterização, moldagem por injeção de metal (MIM), eletro-deposição, ou de outra forma o depósito ou a formação de um quarto material em um quarto padrão microestruturado utilizando o terceiro padrão microestruturado, com o quarto padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal a quarto material que compreende uma pluralidade de diferentes quartos materiais, e o quarto padrão microestruturado é formada por deposição separada de cada um dos quartos materiais como uma camada sobre o todo, a maior parte ou pelo menos uma porção substancial do quarto padrão microestruturado de modo que a resultante pré-forma de bocal, e por conseguinte do bocal, compreende uma acumulação ou de outro modo 35 compreende múltiplas camadas, com cada camada sendo um quarto material diferente; e

(e) formar um bocal a partir do quarto padrão microestruturado, a formação do bocal compreendendo a remoção (por exemplo, por usinagem por descarga elétrica, moagem

mecânica, etc) suficiente do quarto material para abrir uma abertura de saída em cada um dos orifícios de pré-forma de bocal e assim formar cada um dos orifícios de pré-forma de bocal em um orifício de passagem de bocal acabado que compreende uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada ao (por exemplo, estando em comunicação fluida com) a

5 abertura de entrada de uma cavidade oca definida por uma superfície interior.

32. O método de acordo com a modalidade 20 ou 31, em que o primeiro material compreende poli(metacrilato de metila).

33. O método da modalidade 20 ou 31, em que o primeiro material é capaz de sofrer uma reação bifotônica.

10 34. O método da modalidade 20 ou 31, em que o primeiro padrão microestruturado compreende uma pluralidade de microestruturas distintas.

35. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma microestrutura distinta que é um corpo retilíneo tridimensional.

15 36. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma microestrutura distinta que é uma porção de um corpo retilíneo tridimensional.

37. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma microestrutura distinta que é um corpo curvilíneo tridimensional.

20 38. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma microestrutura distinta que é uma porção de um corpo curvilíneo tridimensional.

39. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma porção de um poliedro.

40. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma porção de um cone.

25 41. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma microestrutura afunilada distinta.

42. O método da modalidade 34, em que a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma microestrutura em espiral distinta.

30 43. O método da modalidade 20 ou 31, em que o primeiro padrão microestruturado é formado no primeiro material com o uso de um processo bifotônico.

44. O método da modalidade 20 ou 31, em que a etapa de formar o primeiro padrão microestruturado no primeiro material compreende expor pelo menos uma porção do primeiro material para ocasionar uma absorção simultânea de múltiplos fótons.

35 45. O método da modalidade 44, em que a etapa de formar o primeiro padrão microestruturado no primeiro material compreende remover as porções expostas do primeiro material.

46. O método da modalidade 44, em que a etapa de formar o primeiro padrão microestruturado no primeiro material compreende remover as porções não expostas do primeiro material.

5 47. O método da modalidade 20 ou 31, em que a replicação do primeiro padrão microestruturado no segundo material compreende a galvanoplastia do primeiro padrão microestruturado.

48. O método da modalidade 20 ou 31, em que o segundo material compreende um material de galvanoplastia.

10 49. O método da modalidade 20 ou 31, em que o molde compreende um metal.

50. O método da modalidade 20 ou 31, em que o molde compreende um Ni.

51. O método da modalidade 20 ou 31, em que o segundo padrão microestruturado é pelo menos substancialmente uma réplica negativa do primeiro padrão microestruturado.

15 52. O método da modalidade 20 ou 31, em que o terceiro padrão microestruturado é pelo menos substancialmente uma réplica negativa do segundo padrão microestruturado e pelo menos substancialmente uma réplica positiva do primeiro padrão microestruturado.

53. O método da modalidade 20 ou 31, em que a etapa de moldagem de um terceiro material em um terceiro padrão microestruturado usando o segundo padrão microestruturado do molde compreende moldagem por injeção.

20 54. O método da modalidade 20 ou 31, em que o terceiro material compreende um polímero.

55. O método da modalidade 20 ou 31, em que o terceiro material compreende policarbonato.

56. O método da modalidade 20 ou 31, em que o segundo molde compreende um polímero.

25 57. O método da modalidade 20 ou 31, em que o terceiro padrão microestruturado é pelo menos substancialmente uma réplica negativa do segundo padrão microestruturado.

58. O método da modalidade 20 ou 31, em que a etapa de formação de um quarto material em um quarto padrão microestruturado utilizando o terceiro padrão microestruturado compreende galvanoplastia do terceiro padrão microestruturado com o quarto material.

30 59. O método da modalidade 20 ou 31, em que a etapa de formação de um quarto material em um quarto padrão microestruturado utilizando o terceiro padrão]microestruturado compreende revestimento do terceiro padrão microestruturado com o quarto material.

35 60. O método da modalidade 20 ou 31, em que a etapa de remover o suficiente do quarto material é realizado por um método de moagem mecânica ou por usinagem por descarga elétrica.

61. O método da modalidade 20 ou 31, em que o quarto material compreende um material de galvanoplastia.

62. O método da modalidade 20 ou 31, em que o bocal compreende um metal, uma cerâmica, ou uma combinação de um metal e de uma cerâmica.

63. O método da modalidade 20 ou 31, em que o bocal compreende uma cerâmica selecionada do grupo que compreende sílica, zircônia, alumina, óxido de titânio, 5 ou óxidos de ítrio, estrôncio, bário, háfnio, nióbio, tântalo, tungstênio, bismuto, molibdênio, estanho, zinco, e de elementos lantanídeos que têm números atômicos na faixa de 57 a 71, cério e combinações dos mesmos.

Modalidades de padrão microestruturado

64. Padrão microestruturado para a formação de uma pré-forma de bocal 10 compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal, cavidades de controle planas de sacrifício e uma periferia plana exterior, o padrão microestruturado compreendendo:

uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocal que são substancialmente réplicas negativas dos orifícios de pré-forma de bocal, e

15 uma pluralidade de características de formação de cavidades de controle planas que são substancialmente réplicas negativas das cavidades de controle planas de sacrifício.

65. O padrão microestruturado de acordo com a modalidade 64, em que cada característica de formação de orifício de bocal pode ou não ser conectada a pelo menos uma característica de formação de cavidade de controle plana.

66. O padrão microestruturado de acordo com a modalidade 64 ou 65, 20 compreendendo adicionalmente uma parede periférica anular para definir a periferia planar exterior da pré-forma de bocal.

67. O padrão microestruturado de acordo com a modalidade 66, em que a parede periférica é ligada a pelo menos uma característica de controle planar.

Modalidades de Pré-forma de Bocal

68. Uma pré-forma de bocal para a formação de um bocal que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem do bocal, cada um orifício de passagem de bocal 25 compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída conectada ao (por exemplo, estando em comunicação fluida com) a abertura de entrada de uma cavidade definida por uma superfície interior, a pré-forma de bocal compreendendo:

uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal correspondente aos orifícios de 30 passagem de bocal; e

uma pluralidade de cavidades de controle de sacrifício planas,

em que cada dos ditos orifícios de pré-forma de bocal pode ou não estar conectado a pelo menos uma das ditas cavidades de controle de sacrifício planas.

69. A pré-forma de bocal de acordo com a modalidade 68, em que cada orifício de pré-forma de bocal está em comunicação fluida com pelo menos uma cavidade de controle 35 plana de sacrifício.

70. A pré-forma de bocal de acordo com a modalidade 68 ou 69, em que a pré-forma de bocal e, portanto, o bocal compreende uma acumulação de múltiplas camadas, com cada camada sendo um material diferente.

5 71. A pré-forma de bocal de acordo com a modalidade 70, em que as múltiplas camadas são camadas depositadas de diferentes materiais, na forma de uma estrutura monolítica.

72. A pré-forma de bocal de acordo com a modalidade 70 ou 71, em que as múltiplas camadas são pelo menos três camadas, com uma primeira camada de múltiplas camadas sendo uma camada eletricamente condutiva.

10 73. A pré-forma de bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 70 a 72, em que nenhuma das múltiplas camadas está sob a forma de uma camada de partícula inicial eletricamente condutiva fina.

15 74. A pré-forma de bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 70 a 73, em que o material formando pelo menos uma das camadas múltiplas é um inibidor de corrosão, um inibidor de depósito de subproduto de combustão, cerâmica, ou liga de metal.

Modalidades de bocal

20 75. Um bocal que compreende um padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, cada orifício de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída conectada (por exemplo, estando em comunicação fluida com) a abertura de entrada por uma cavidade oca definida por uma superfície interior, em que o padrão microestruturado tem uma periferia exterior, e o bocal compreende uma acumulação de múltiplas camadas, com cada camada sendo um material diferente, e com ou (a) nenhuma das múltiplas camadas estando na forma de uma camada de partícula inicial fina eletricamente condutora, (b) as 25 camadas múltiplas sendo pelo menos três camadas, ou (c) ambos (a) e (b).

76. O bocal de acordo com a modalidade 75, em que as múltiplas camadas são camadas depositadas de diferentes materiais, na forma de uma estrutura monolítica.

30 77. A pré-forma de bocal de acordo com a modalidade 75 ou 76, em que as múltiplas camadas são pelo menos três camadas, com uma primeira camada de múltiplas camadas sendo uma camada eletricamente condutiva.

78. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 77, em que o material formando pelo menos uma das camadas múltiplas é um inibidor de corrosão, um inibidor de depósito de subproduto de combustão, cerâmica, ou liga de metal.

35 79. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 78 compreendendo adicionalmente uma superfície de fundo plana e uma superfície de topo plana, em que a superfície de fundo plana e a superfície de topo plana ou são paralelas entre si ou em um ângulo agudo entre si.

80. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 79, em que cada uma das múltiplas camadas é uma camada eletro depositada de material metálico, material não metálico inorgânico, ou uma combinação dos mesmos.

5 81. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 79, em que cada uma das múltiplas camadas é uma camada de metal sinterizado, material não metálico inorgânico, ou uma combinação dos mesmos.

82. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 81, em que nenhuma das múltiplas camadas sob a forma de uma camada fina de partícula inicial eletricamente condutiva.

10 83. A pré-forma de bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 82, em que as múltiplas camadas são pelo menos três camadas.

15 84. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 83, compreendendo adicionalmente pelo menos um ou mais fluidos (isto é, um gás ou líquido), características de canaleta ou rebaixo conectando pelo menos um orifício de passagem de bocal para (a) pelo menos um outro orifício de passagem de bocal, (b) uma porção da periferia exterior do padrão microestruturado, ou (c) ambos (a) e (b).

20 85. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 84, compreendendo adicionalmente pelo menos uma característica de controle de forma de pluma de fluido para controlar a forma de uma pluma formada por um fluido que se escoa através e sai das aberturas de saída dos ditos orifícios de passagem do bocal.

86. O bocal de acordo com a modalidade 85, em que a característica de controle de forma de pluma de fluido é operativamente adaptada para quebrar uma corrente de fluido que flui para fora dos ditos orifícios de passagem de bocal para controlar o tamanho e distribuição de gotas de fluido formando a pluma.

25 87. O bocal de acordo com a modalidade 86, em que a característica de controle de forma de pluma de combustível compreende (a) pelo menos uma das aberturas de saída tendo formato de cruz ou formato de X, (b), a superfície interior de pelo menos um dos orifícios de passagem de bocal sendo estriado, de modo a conferir uma rotação a um fluido que flui através do bocal através de orifícios em uma direção em torno do eixo longitudinal dos orifícios do bocal, antes de sair através da abertura de saída correspondente do orifício de passagem do bocal, (c) pelo menos uma ou uma pluralidade de orifícios de passagem do bocal que tem pelo menos uma, duas ou mais superfícies curvas interiores (por exemplo, superfícies interiores em forma de um quarto de volta) e pelo menos uma, duas ou mais aberturas em forma de fenda de saída, em que a(s) superfície(s) interior(es) curva(s) dos orifícios do bocal estão configuradas para fazer com que o fluido saia através da(s) abertura(s) de saída com um ângulo (por exemplo, um ângulo agudo), a partir do eixo longitudinal dos orifícios do bocal, ou (d) qualquer combinação de (a) a (c).

88. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 87, compreendendo adicionalmente pelo menos um orifício de passagem do bocal tendo uma superfície interior, que compreende pelo menos uma ou mais características afetando o fluxo de fluido para induzir ou de outro modo provocar cavitações, turbulência, ou de outro modo obstruir o fluxo de um fluido

5 (por exemplo, um combustível líquido) através da bocal de modo a afetar positivamente uma pluma de gotículas formadas pela passagem do fluido através do orifício de passagem do bocal e sai da abertura de saída do orifício de passagem de bocal correspondente.

89. O bocal de acordo com a modalidade 88, em que a característica afetando o fluxo de fluido compreende pelo menos uma ou qualquer combinação de saliências, 10 nervuras anulares contínuas, nervuras separadas descontínuas e estrias.

90. Um bocal que compreende:

um padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de saída de bocal que compreende uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída conectada (por exemplo, estando em 15 comunicação fluida com) a abertura de entrada de uma cavidade definida por uma superfície interior, e o padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e

pelo menos um ou mais fluidos (isto é, um gás ou líquido), características de canaleta ou rebaixo conectando pelo menos um orifício de passagem de bocal para (a) pelo menos um outro orifício de passagem de bocal, (b) uma porção da periferia exterior 20 do padrão microestruturado, ou (c) ambos (a) e (b).

91. Um bocal que compreende:

um padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de saída de bocal que compreende uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída conectada (por exemplo, estando em 25 comunicação fluida com) a abertura de entrada de uma cavidade definida por uma superfície interior, e o padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e

pelo menos uma característica de controle de forma de pluma de fluido para controlar a forma de uma pluma formada por um fluido que se escoa através e sai das 30 aberturas de saída dos ditos orifícios de passagem de bocal.

92. O bocal de acordo com a modalidade 91, em que a característica de controle de forma de pluma de fluido é operativamente adaptada para quebrar uma corrente de fluido que flui para fora dos ditos orifícios de passagem de bocal para controlar o tamanho e distribuição de gotas de fluido formando a pluma.

93. O bocal de acordo com a modalidade 92, em que a característica de controle de forma de pluma de combustível compreende (a) pelo menos uma das aberturas de saída tendo formato de cruz ou formato de X, (b), a superfície interior de pelo menos um dos orifícios de passagem de bocal sendo estriado, de modo a conferir uma rotação a um fluido

que flui através do bocal através de orifícios em uma direção em torno do eixo longitudinal dos orifícios do bocal, antes de sair através da abertura de saída correspondente do orifício de passagem do bocal, (c) pelo menos uma ou uma pluralidade de orifícios de passagem do bocal que tem pelo menos uma, duas ou mais superfícies curvas interiores (por exemplo, 5 superfícies interiores em forma de um quarto de volta) e pelo menos uma, duas ou mais aberturas em forma de fenda de saída, em que a(s) superfície(s) interior(es) curva(s) dos orifícios do bocal estão configuradas para fazer com que o fluido saia através da(s) abertura(s) de saída com um ângulo (por exemplo, um ângulo agudo), a partir do eixo longitudinal dos orifícios do bocal, ou (d) qualquer combinação de (a) a (c).

10 94. Um bocal que compreende:

um padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de saída de bocal que compreende uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída conectada (por exemplo, estando em comunicação fluida com) a abertura de entrada de uma cavidade definida por uma 15 superfície interior, e o padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e

pelo menos um orifício de passagem do bocal tendo uma superfície interior, que compreende pelo menos uma ou mais características afetando o fluxo de fluido para induzir ou de outro modo provocar cavitações, turbulência, ou de outro modo obstruir o fluxo de um fluido (por exemplo, um combustível líquido) através da bocal de modo a afetar positivamente uma 20 pluma de gotículas formadas pela passagem do fluido através do orifício de passagem do bocal e sai da abertura de saída do orifício de passagem de bocal correspondente.

95. O bocal de acordo com a modalidade 94, em que a característica afetando o fluxo de fluido compreende pelo menos uma ou qualquer combinação de saliências, nervuras anulares contínuas, nervuras separadas descontínuas e estrias.

25 96. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 95, em que a abertura de entrada e a abertura de saída de cada orifício de passagem do bocal têm formas diferentes.

97. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 95, em que a abertura de entrada e a abertura de saída de cada bocal do orifício de passagem têm 30 formatos diferentes, os formatos sendo selecionados a partir do grupo de formatos que consistem de um formato elíptico, um formato circular, um formato de pista de corrida.

98. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 95, em que apenas uma dentre a abertura de entrada e a abertura de saída de pelo menos um orifício de passagem de bocal tem uma formato com um perímetro que compreende arcos exteriores de círculos justapostos, com os arcos exteriores sendo conectada pela curva como filete.

35 99. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 98, em que cada abertura de entrada tem um diâmetro de menos de 300 mícrons, 200 mícrons, ou menos que ou igual a 160 mícrons.

100. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 99, em que cada abertura de saída tem um diâmetro menor que 300 mícrons, menor que 100 mícrons, ou menor que ou igual a 40 mícrons.

101. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 100, em que o bocal é um bocal injetor de combustível

102. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 101, em que o bocal compreende um material metálico, um material não metálico inorgânico (por exemplo, uma cerâmica), ou uma combinação dos mesmos.

103. O bocal de acordo com a modalidade 102, em que o bocal compreende uma cerâmica selecionada do grupo que compreende sílica, zircônia, alumina, óxido de titânio, ou óxidos de ítrio, estrôncio, bário, hafnio, nióbio, tântalo, tungstênio, bismuto, molibdênio, estanho, zinco, e de elementos lantanídeos que têm números atômicos na faixa de 57 a 71, cério e combinações dos mesmos.

104. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 103, em que a superfície interior de pelo menos um orifício de passagem do bocal tem uma seção transversal que gira a partir da sua abertura de entrada até a sua abertura de saída.

105. O bocal de acordo com a modalidade 104, em que a seção transversal tem pelo menos um entre um aumento da velocidade de rotação, uma diminuição da velocidade de rotação, uma velocidade de rotação constante, ou uma combinação dos mesmos.

106. O bocal de acordo com qualquer uma das modalidades 75 a 105, em que pelo menos um orifício de passagem do bocal é uma pluralidade de orifícios de passagem do bocal dispostos em um conjunto de círculos concêntricos, compreendendo um círculo externo, em que os orifícios de passagem do bocal estão dispostos de tal modo que nenhum diâmetro do círculo mais externo compreende pelo menos um orifício de passagem do bocal de cada círculo no conjunto de círculos concêntricos.

107. O bocal de acordo com a modalidade 106, em que cada círculo no conjunto de círculos concêntricos compreende orifícios de passagem do bocal distintos igualmente espaçados

Espessura da camada folheada;

30 Espessura da camada de partícula inicial da modalidade preferencial $\leq 50 \mu\text{m}$ ou $\leq 100 \mu\text{m}$ com uma máxima espessura de $\leq 200 \mu\text{m}$.

Faixa de espessura de galvanização de (alguns)materiais de proteção:

Cromo duro $8 \mu\text{m}$ (0,0003") a $50 \mu\text{m}$ (0,002").

Níquel sem fonte externa de corrente $2,5 \mu\text{m}$ (0,0001") a $127 \mu\text{m}$ (0,005").

35 Zinco $5 \mu\text{m}$ (0,0002") a $15 \mu\text{m}$ (0,0006")

PTFE/níquel/fósforo

Bombardeamento iônico e chapeamento por íons poderiam ser outros métodos de revestimento.

Pode ser desejável que a espessura de um bocal injetor de combustível seja pelo menos cerca de 100 um, de preferência maior do que cerca de 200 um; e menos que 5 cerca de 3 mm, de preferência menos que cerca de 1 mm, mais preferivelmente menos que cerca de 500 um.

Todas as patentes, pedidos de patente e outras publicações citadas acima estão aqui incorporados a título de referência neste documento, como se reproduzidos em sua totalidade. Enquanto exemplos específicos da invenção são descritos em detalhes acima 10 para facilitar a explanação de vários aspectos da invenção, deve-se compreender que a intenção não é limitar a invenção às características dos exemplos. Em vez disso, a intenção é abranger todas as modificações, modalidades e alternativas que se enquadram no espírito e escopo da invenção, conforme definido pelas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de um bocal, o dito método **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) fornecer um padrão de molde microestruturado definindo pelo menos uma porção de um molde e que compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais e réplicas de cavidades de controle planas;

(b) moldar um primeiro material em um padrão microestruturado de formação de bocais usando o padrão de molde microestruturado, com o padrão microestruturado de formação de bocal compreendendo uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocais moldados a partir de réplicas de orifícios de bocais e características de formação de cavidade de controle plana moldadas a partir de réplicas de cavidades de controle planas;

(c) formar um segundo material em uma pré-forma de bocal usando o padrão microestruturado de formação de bocal, com a pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal formados a partir de características de formação de orifícios de bocais e cavidades de controle planas de sacrifício formadas a partir de características de formação de cavidade de controle plana; e

(d) formar um bocal a partir da pré-forma de bocal, a dita formação de bocal compreendendo remover suficiente do segundo material para remover as cavidades de controle planas de sacrifício, de modo a transformar uma superfície de topo da pré-forma de bocal em uma superfície de topo plana do bocal, e para transformar cada um dos orifícios de pré-forma de bocal em um orifício de passagem do bocal, sendo que a remoção das cavidades de controle planas de sacrifício permite que o bocal através dos orifícios seja aberto da forma desejada.

25 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o segundo material compreende uma pluralidade de segundos materiais diferentes, e a pré-forma de bocal é formada por deposição de cada um dos segundos materiais como uma camada sobre o padrão microestruturado de formação de bocal de modo a que a pré-forma de bocal resultante compreende uma acumulação de múltiplas camadas, com cada 30 camada sendo um segundo material diferente.

35 3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o padrão de molde microestruturado compreende pelo menos uma característica de canaleta de fluido conectando pelo menos uma réplica de orifício de bocal para (a) pelo menos uma outra réplica de orifício de bocal, (b), uma porção do molde além da periferia exterior do padrão de molde microestruturado, ou (c) ambos (a) e (b).

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que existem pelo menos três réplicas de cavidades de controle planas.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada réplica de orifício de bocal e sua réplica conectada de cavidade de controle planar são configuradas de tal forma que após a remoção da cavidade correspondente de controle plana de sacrifício, para formar a superfície plana de topo de bocal, os orifícios de 5 passagem de bocal são configurados para formar pelo menos uma característica de controle de forma de pluma de combustível.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito fornecimento de um padrão de molde microestruturado compreende:

10 (a) formar um terceiro material em um padrão microestruturado de formação de molde que compreende uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal e réplicas de características de formação de cavidade de controle plana; e

15 (b) formar um quarto material para o padrão de molde microestruturado usando o padrão microestruturado de formação de molde, com as réplicas de características de formação de orifício de bocal sendo substancialmente réplicas negativas das réplicas dos orifícios de bocal, e as réplicas de características de formação de cavidade de controle plana sendo substancialmente réplicas negativas das réplicas de cavidades de controle planas.

7. Método para fabricação de um bocal, o dito método **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

20 (a) formar um primeiro material em um primeiro padrão microestruturado que compreende uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal e réplicas de características de formação de cavidade de controle plana;

25 (b) formar um segundo material em um segundo padrão microestruturado usando o primeiro padrão microestruturado, com o segundo padrão microestruturado definindo pelo menos uma porção de um molde e compreendendo substancialmente uma réplica negativa do primeiro padrão microestruturado;

(c) moldagem de um terceiro material em um terceiro padrão microestruturado usando o segundo padrão microestruturado do molde, com o terceiro padrão microestruturado que compreende substancialmente uma réplica negativa do segundo padrão microestruturado;

30 (d) formar um quarto material em um quarto padrão microestruturado usando o terceiro padrão microestruturado, com o quarto padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal e cavidades de controle planas de sacrifício que formam substancialmente uma réplica negativa do terceiro padrão microestruturado; e

35 (e) formar um bocal a partir do quarto padrão microestruturado, a dita formação de bocal compreendendo a remoção suficiente do quarto material para remover as cavidades de controle planas de sacrifício, de modo a formar uma superfície de topo do quarto padrão microestruturado em uma superfície de topo plana do bocal, e formar cada um dos orifícios de pré-forma de bocal em um orifício de passagem de bocal.

8. Método para fabricação de um bocal, o dito método **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) fornecer um padrão de molde microestruturado definindo pelo menos uma porção de um molde e que compreende uma pluralidade de réplicas de orifícios de bocais;

5 (b) moldar um primeiro material em um padrão microestruturado de formação de bocais usando o padrão de molde microestruturado, com o padrão microestruturado de formação de bocal compreendendo uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocais;

10 (c) formar um segundo material em uma pré-forma de bocal usando o padrão microestruturado de formação de bocal, com a pré-forma de bocal compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal, o segundo material compreendendo uma pluralidade de diferentes segundos materiais, e a pré-forma de bocal sendo formada pela deposição de cada um dos diferentes segundos materiais como uma porção separada sobre o padrão microestruturado de formação de bocal de modo que a pré-forma de bocal resultante 15 compreende porções múltiplas, com cada porção sendo um segundo material diferente; e

(d) formar um bocal a partir da pré-forma de bocal, a dita formação de bocal compreendendo a remoção suficiente do segundo material para abrir uma abertura de saída em cada um dos orifícios de pré-forma de bocal e a formação de cada um dos orifícios da pré-forma de bocal em um orifício de passagem do bocal.

20 9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito fornecimento de um padrão de molde microestruturado compreende:

(a) formar um terceiro material em um padrão microestruturado de formação de molde que compreende uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal; e

25 (b) formar um quarto material para o padrão de molde microestruturado usando o padrão microestruturado de formação de molde, com as réplicas de características de formação de orifício de bocal sendo substancialmente réplicas negativas das réplicas dos orifícios de bocal.

30 10. Método para fabricação de um bocal, o dito método **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

(a) formar um primeiro material em um primeiro padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de réplicas de características de formação de orifícios de bocal;

35 (b) formar um segundo material em um segundo padrão microestruturado usando o primeiro padrão microestruturado, com o segundo padrão microestruturado definindo pelo menos uma porção de um molde e compreendendo substancialmente uma réplica negativa do primeiro padrão microestruturado;

(c) moldar um terceiro material em um terceiro padrão microestruturado usando o segundo padrão microestruturado do molde, com o terceiro padrão microestruturado que compreende substancialmente uma réplica negativa do segundo padrão microestruturado;

5 (d) formar um quarto material em um quarto padrão microestruturado usando o terceiro padrão microestruturado, com o quarto padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal, o quarto material compreendendo uma pluralidade de diferentes quartos materiais, e o quarto padrão microestruturado é formado pela deposição de cada um dos quartos materiais como uma camada no quarto padrão microestruturado de modo a que a pré-forma de bocal resultante compreende uma 10 acumulação de múltiplas camadas, com cada camada sendo um quarto material diferente; e

10 (e) formar um bocal a partir do quarto padrão microestruturado, a dita formação de bocal compreendendo a remoção suficiente do quarto material para abrir uma abertura de saída em cada um dos orifícios de pré-forma de bocal e a formação de cada um dos orifícios da pré-forma de bocal em um orifício de passagem do bocal.

15 11. Método, de acordo com a reivindicação 7 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o primeiro padrão microestruturado compreende uma pluralidade de microestruturas separadas, e a pluralidade de microestruturas distintas compreende uma microestrutura distinta que é um corpo curvilíneo tridimensional.

12. Padrão microestruturado para a formação de uma pré-forma de bocal, 20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal, cavidades de controle planas de sacrifício e uma periferia plana exterior, o dito padrão microestruturado compreendendo:

uma pluralidade de características de formação de orifícios de bocal que são substancialmente réplicas negativas dos orifícios de pré-forma de bocal, e

25 uma pluralidade de características de formação de cavidades de controle planas que são substancialmente réplicas negativas das cavidades de controle planas de sacrifício.

13. Pré-forma de bocal para formar um bocal, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, cada um dos orifícios de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura 30 de saída ligada à abertura de entrada de uma cavidade oca definida por uma superfície interior, a dita pré-forma de bocal compreendendo:

uma pluralidade de orifícios de pré-forma de bocal correspondente aos orifícios de passagem de bocal; e

35 uma pluralidade de cavidades de controle de sacrifício planas, sendo que cada um dos ditos orifícios de pré-forma de bocal está ligado a pelo menos uma das ditas cavidades de controle de sacrifício planas.

14. Bocal compreendendo um padrão microestruturado, **CARACTERIZADO** pelo

fato de que comprehende uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, cada orifício de passagem de bocal comprehendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada por uma cavidade oca definida por uma superfície interior, em que o dito padrão microestruturado tem uma periferia exterior, e o dito bocal comprehende uma acumulação de múltiplas camadas, com cada camada sendo um material diferente, e com ou (a) nenhuma das ditas múltiplas camadas estando na forma de uma camada de partícula inicial fina eletricamente condutora, (b) as ditas camadas múltiplas sendo pelo menos três camadas, ou (c) ambos (a) e (b).

5 15. Bocal, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que comprehende adicionalmente pelo menos uma característica de canaleta de fluido conectando pelo menos um orifício de passagem de bocal para (a) pelo menos um outro orifício de passagem de bocal, (b) uma porção da periferia exterior do dito padrão microestruturado, ou (c) ambos (a) e (b).

10 16. Bocal, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que comprehende adicionalmente pelo menos uma característica de controle de forma de pluma de fluido para controlar a forma de uma pluma formada por um fluido que se escoa através e sai das aberturas de saída dos ditos orifícios de passagem de bocal, em que a dita característica de controle de forma de pluma de fluido é operativamente adaptada para quebrar uma corrente de fluido que flui para fora dos ditos orifícios de passagem de bocal 20 para controlar o tamanho e distribuição de gotas de fluido formando a pluma.

17. Bocal, **CARACTERIZADO** pelo fato de que comprehende:

um padrão microestruturado comprendendo uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de passagem de bocal comprehendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada de 25 uma cavidade oca definida por uma superfície interior, e o dito padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e

pelo menos uma característica de canaleta de fluido conectando pelo menos um orifício de passagem de bocal para (a) pelo menos um outro orifício de passagem de bocal, (b) uma porção da periferia exterior do dito padrão microestruturado, ou (c) ambos (a) e (b).

30 18. Bocal, **CARACTERIZADO** pelo fato de que comprehende:

um padrão microestruturado comprendendo uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de passagem de bocal comprehendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada de uma cavidade oca definida por uma superfície interior, e o dito padrão microestruturado 35 tendo uma periferia externa; e

pelo menos uma característica de controle de forma de pluma de fluido para controlar a forma de uma pluma formada por um fluido que se escoa através e sai das

aberturas de saída dos ditos orifícios de passagem de bocal.

19. Bocal, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita característica de controle de forma de pluma de fluido é operativamente adaptada para quebrar uma corrente de fluido que flui para fora dos ditos orifícios de passagem de bocal para controlar o tamanho e distribuição de gotas de fluido formando a pluma.

5 20. Bocal, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

um padrão microestruturado compreendendo uma pluralidade de orifícios de passagem de bocal, com cada orifício de passagem de bocal compreendendo uma abertura de entrada e pelo menos uma abertura de saída ligada à abertura de entrada de 10 uma cavidade oca definida por uma superfície interior, e o dito padrão microestruturado tendo uma periferia externa; e

pelo menos um orifício de passagem de bocal tendo uma superfície interior que compreende pelo menos um fluxo de fluido que afeta a característica para causar cavitações, turbulência, ou de outro modo obstruir o fluxo de um fluido através do dito bocal, de modo a afetar positivamente uma pluma de gotas formadas pelo fluido passando através do dito orifício de passagem de bocal e saindo da correspondente abertura de saída do dito orifício de passagem de bocal.

15 21. Bocal, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada abertura de entrada tem um diâmetro menor que 300 microns.

20 22. Bocal, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada abertura de saída tem um diâmetro menor que 300 microns, menor que 100 microns, ou menor que ou igual a 40 microns.

25 23. Bocal, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o bocal é um bocal injetor de combustível.

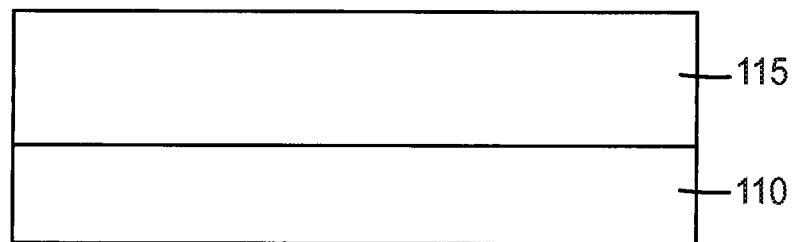


Fig. 1A

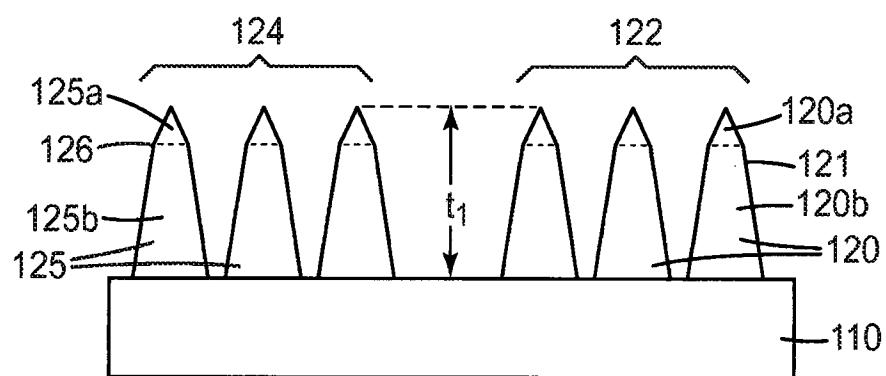


Fig. 1B

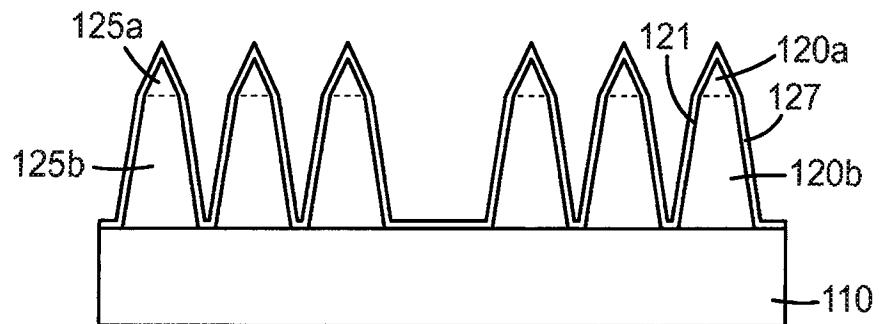
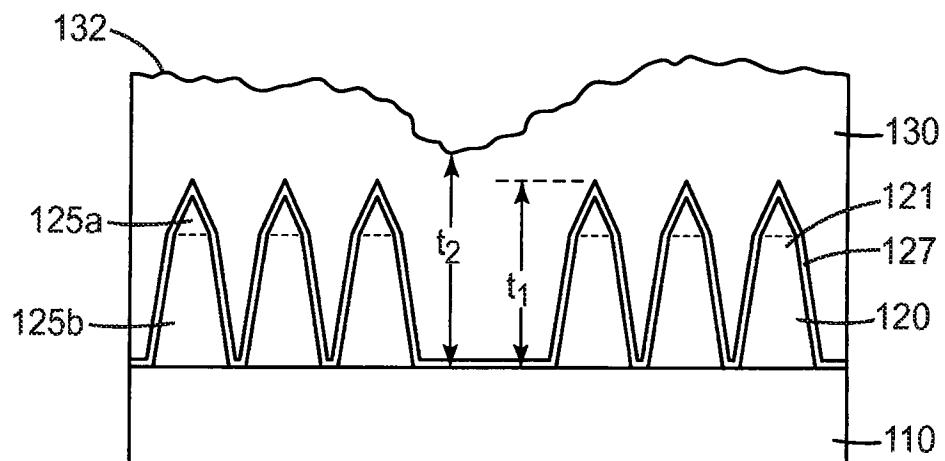
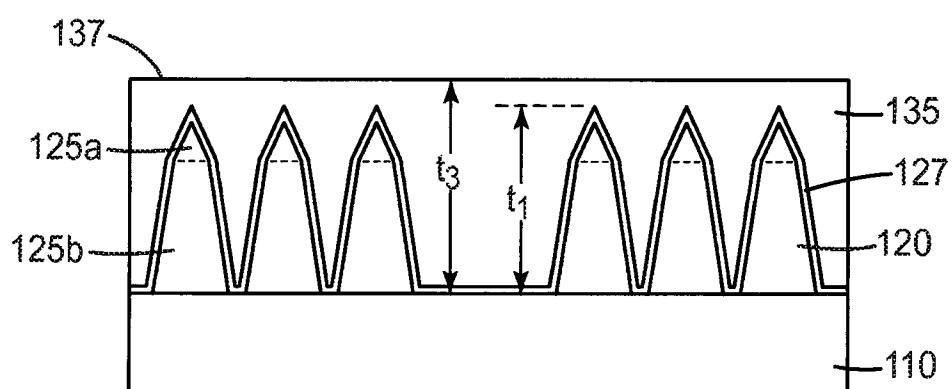
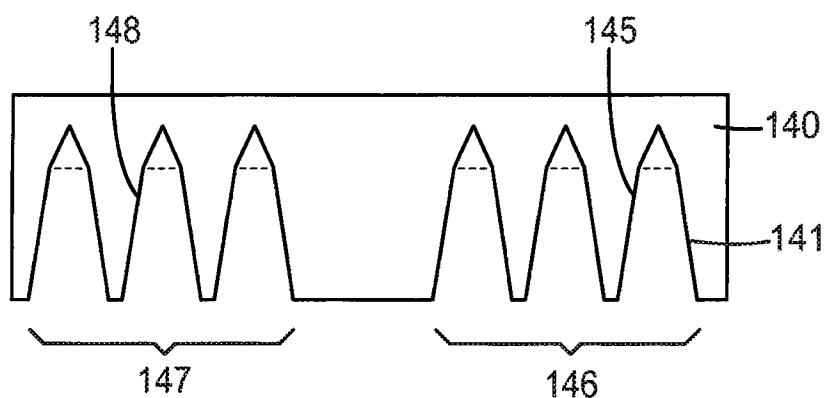


Fig. 1C

*Fig. 1D**Fig. 1E**Fig. 1F*

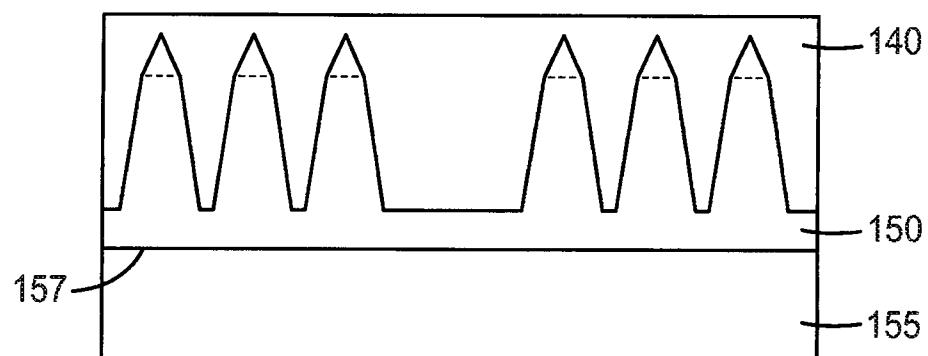


Fig. 1G

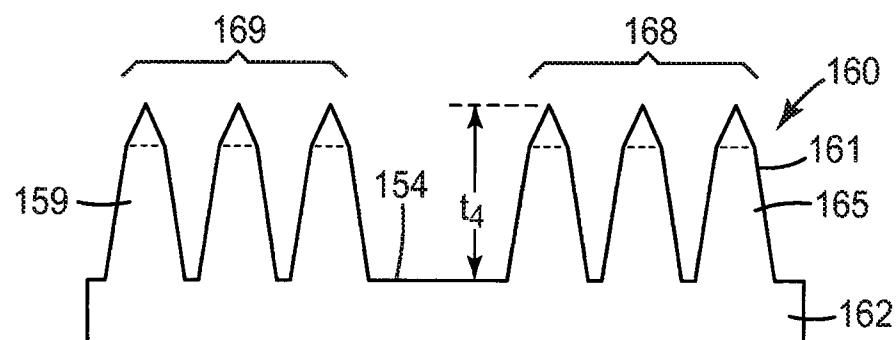


Fig. 1H

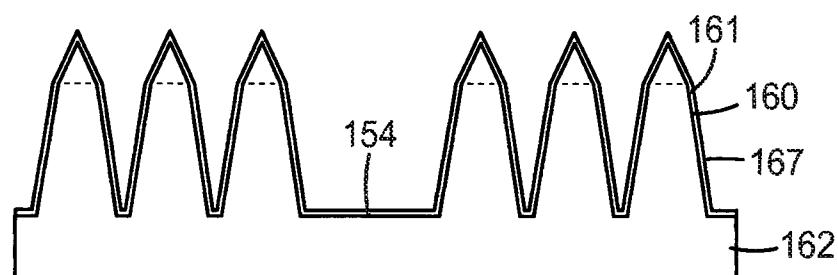


Fig. 1I

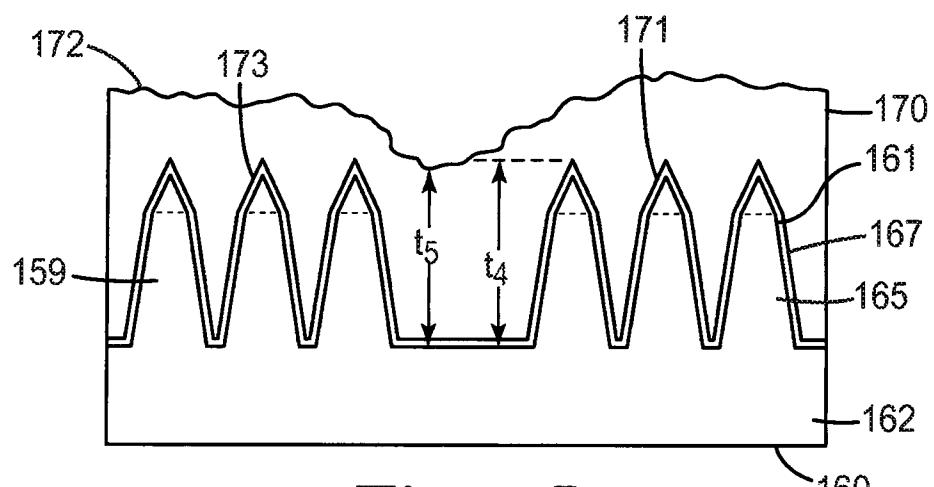


Fig. 1J

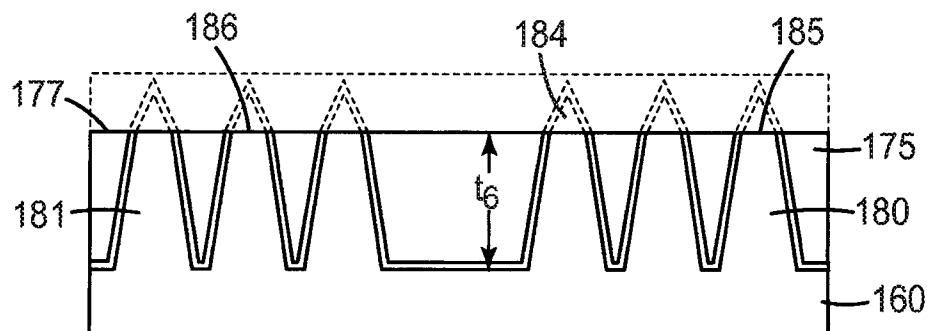


Fig. 1K

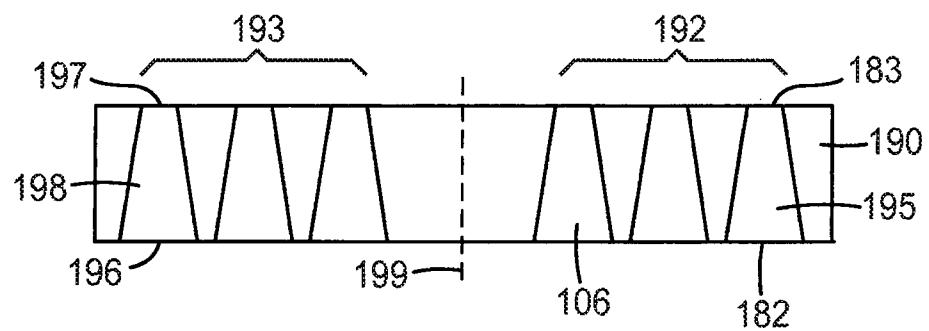


Fig. 1L

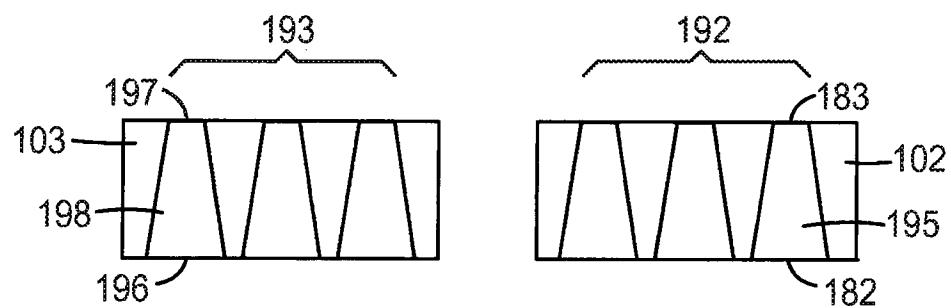


Fig. 1M

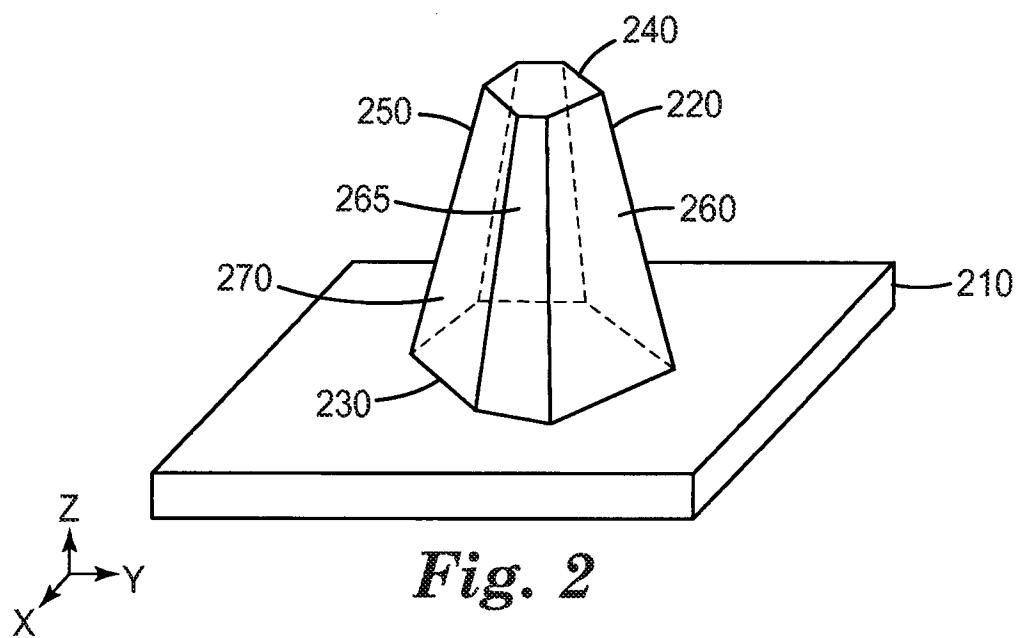


Fig. 2

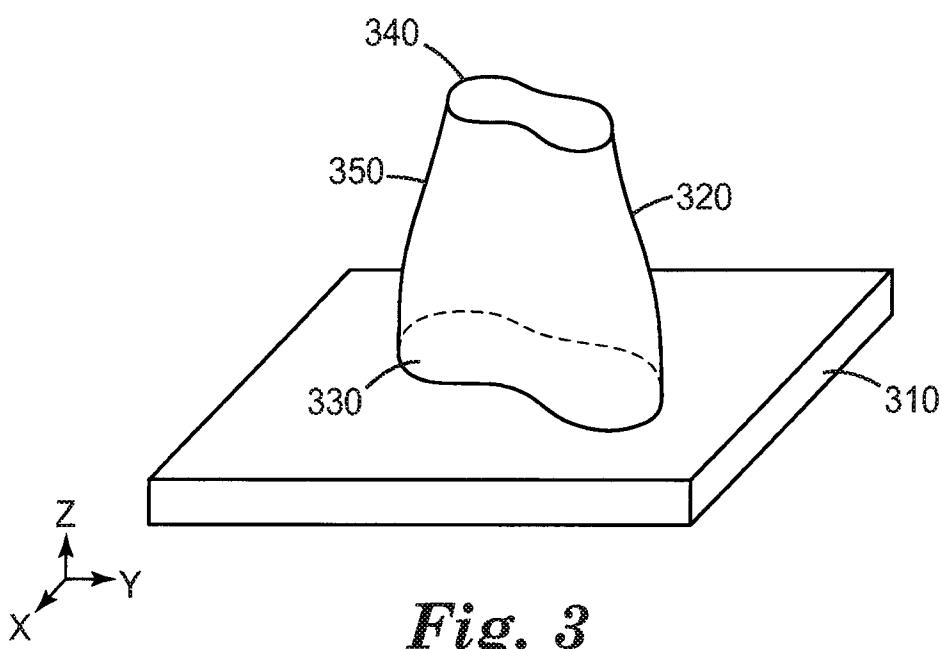


Fig. 3

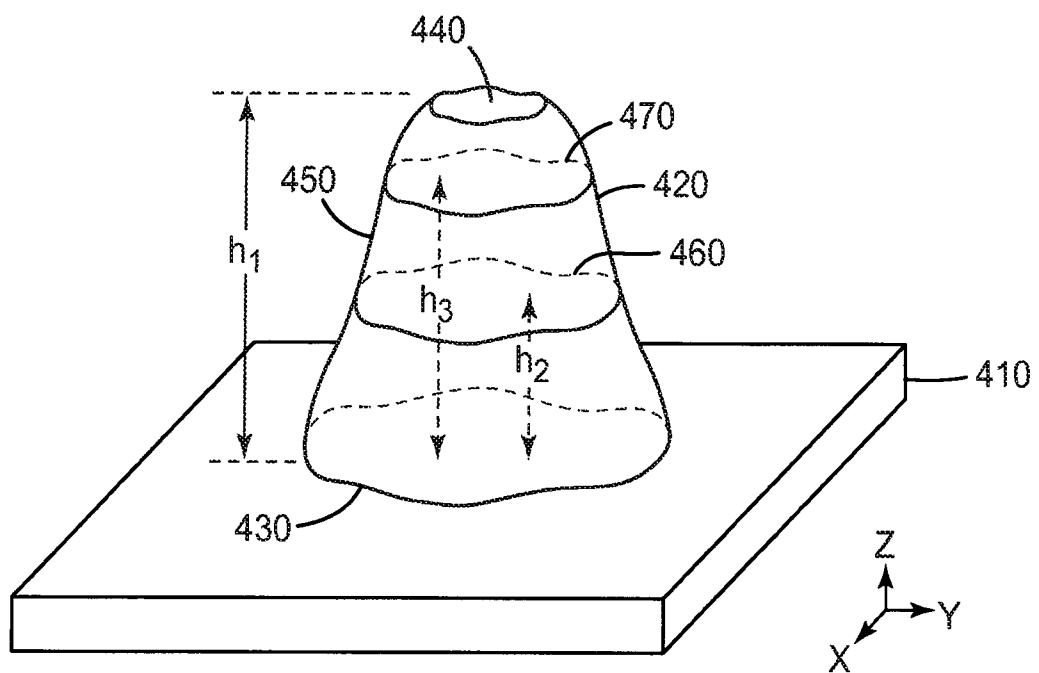


Fig. 4

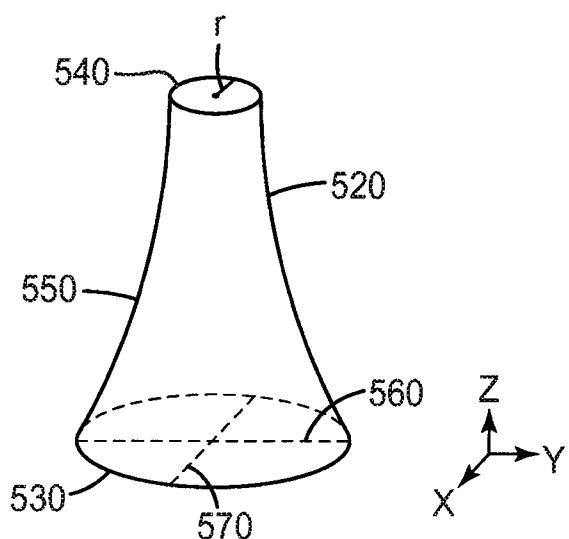


Fig. 5

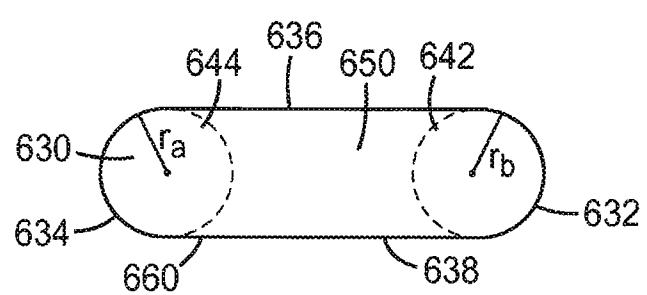


Fig. 6

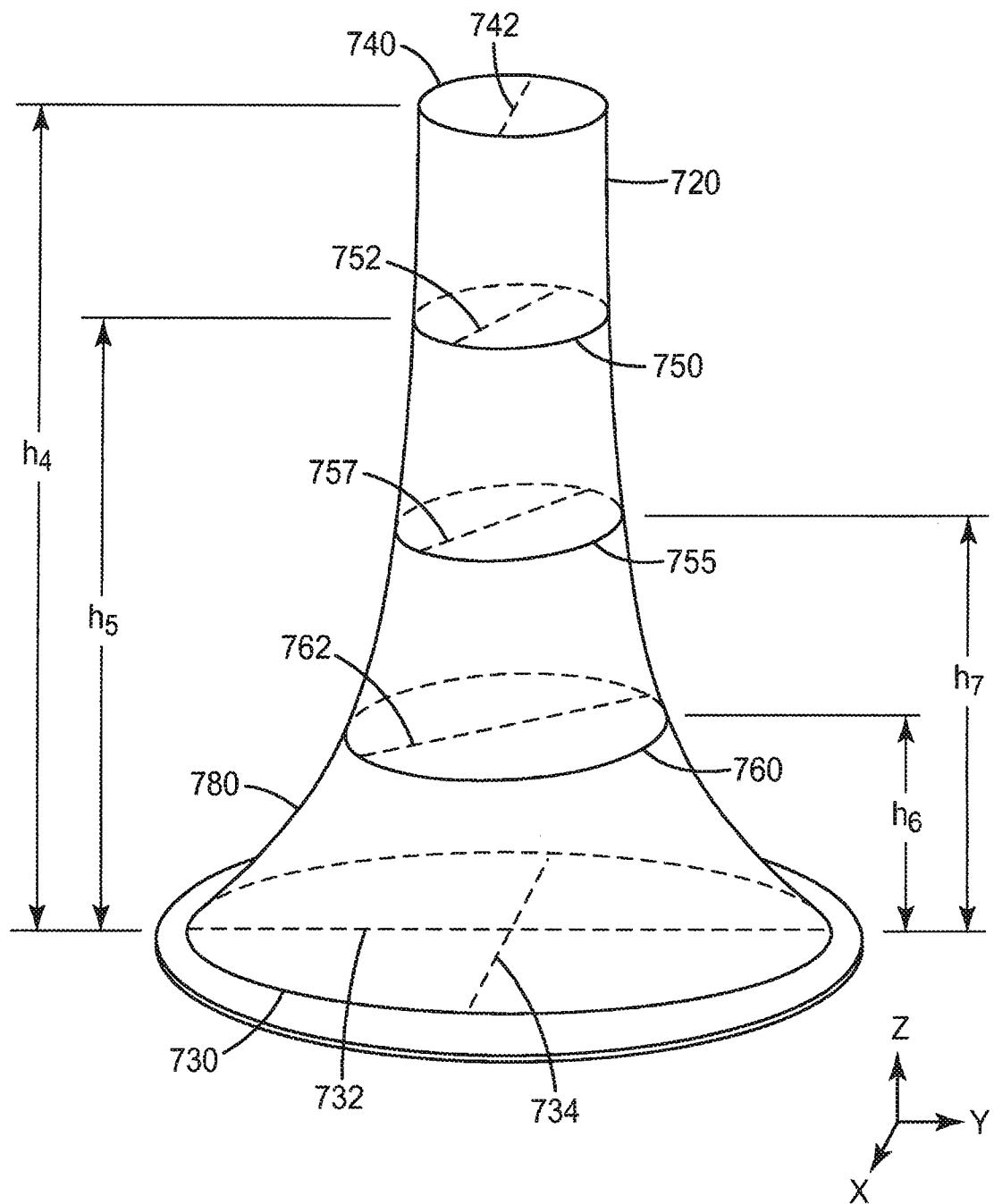


Fig. 7

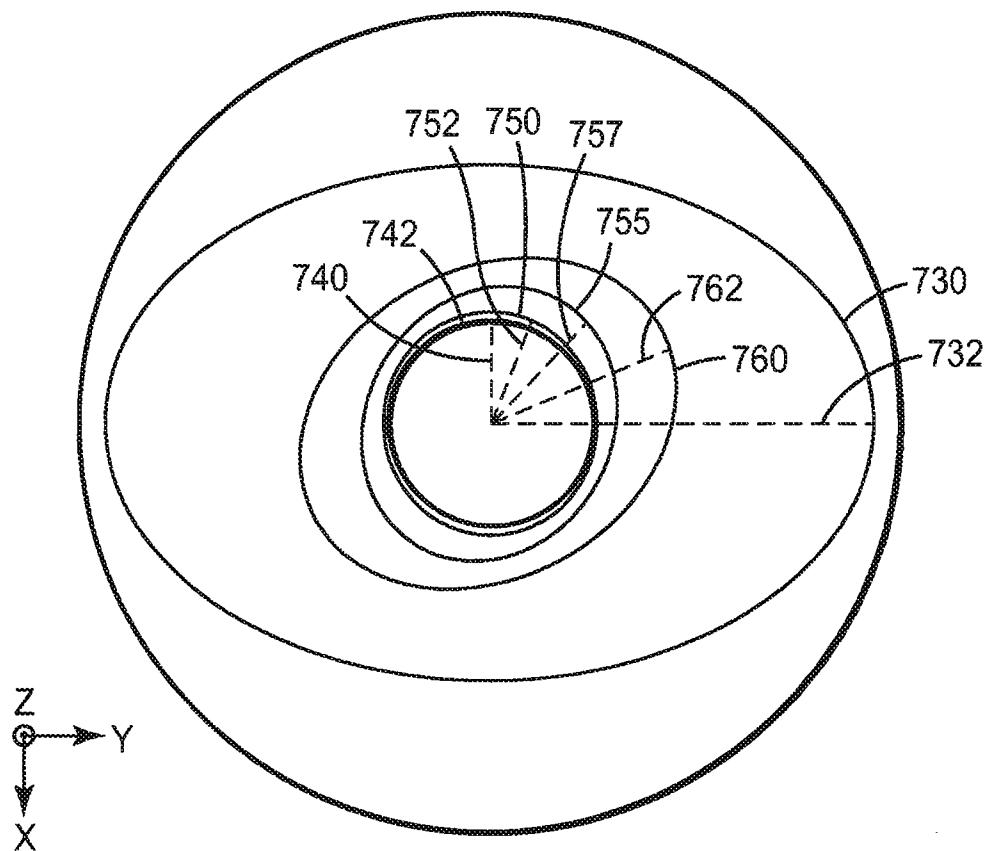


Fig. 8

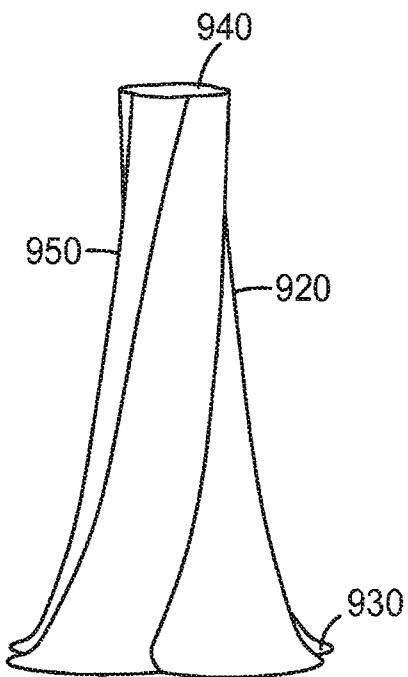


Fig. 9A

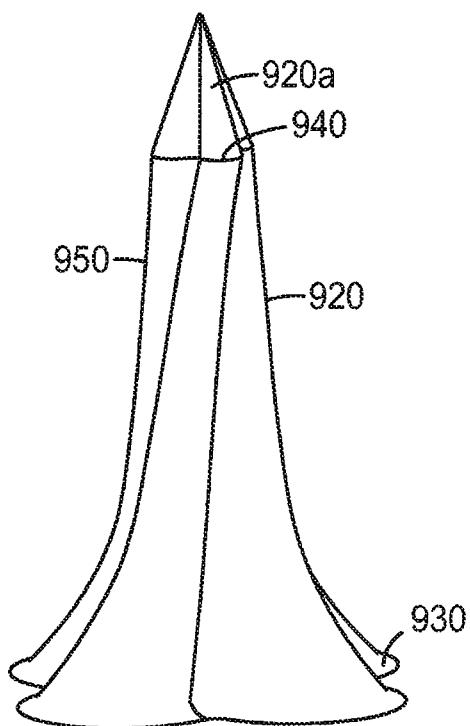


Fig. 9B

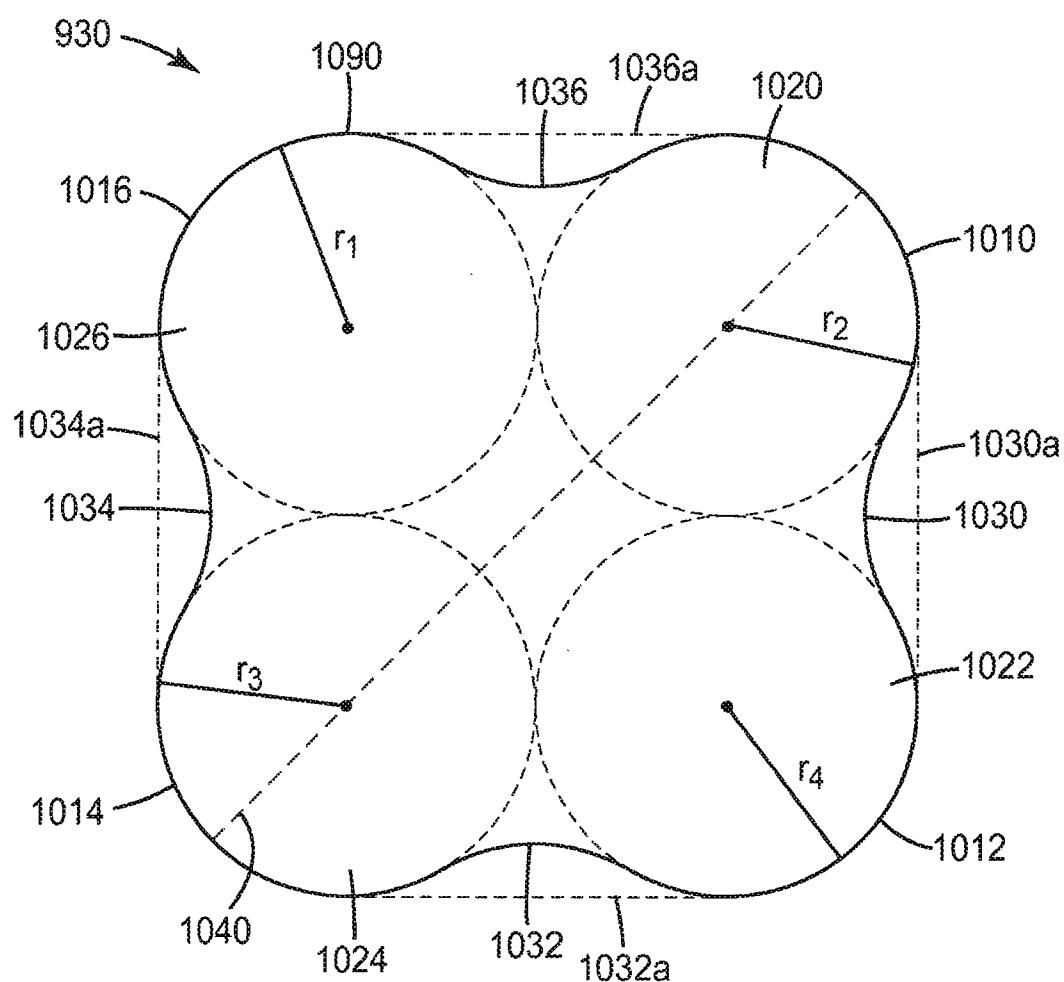


Fig. 10

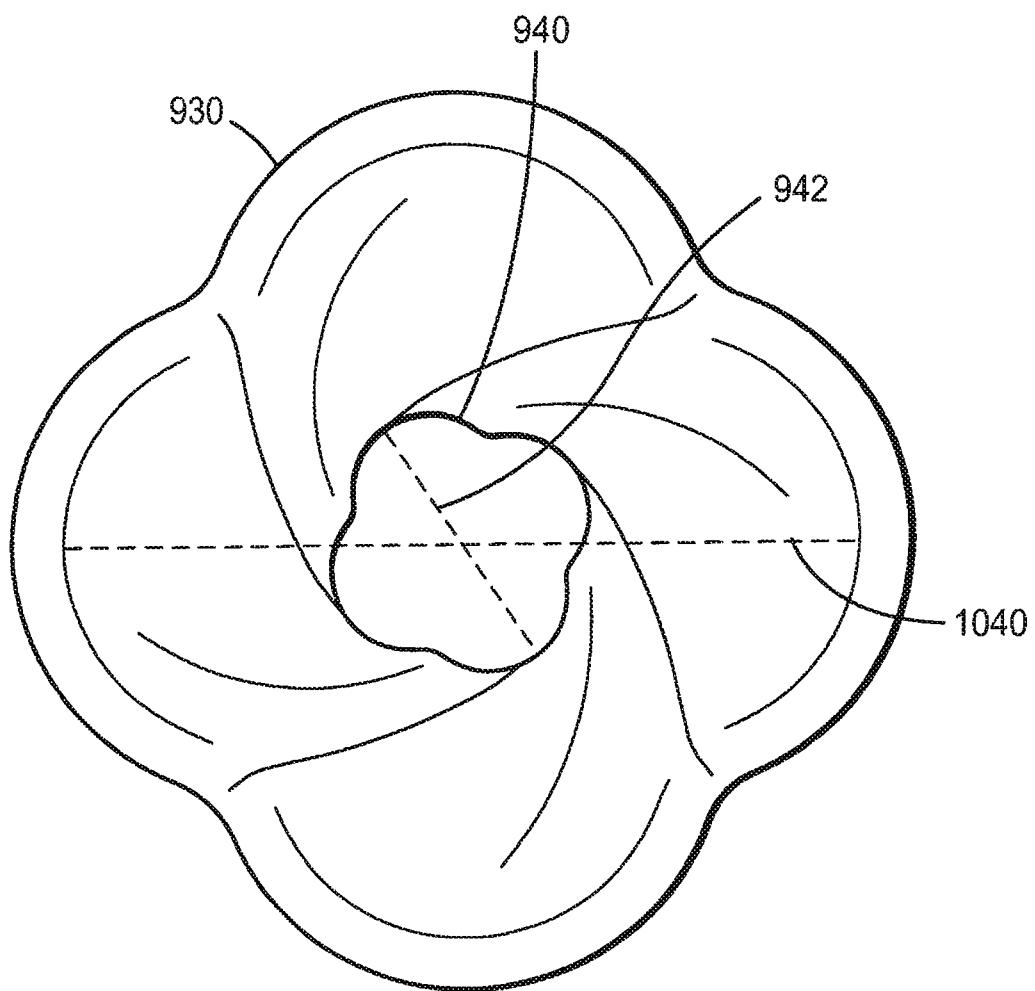


Fig. 11

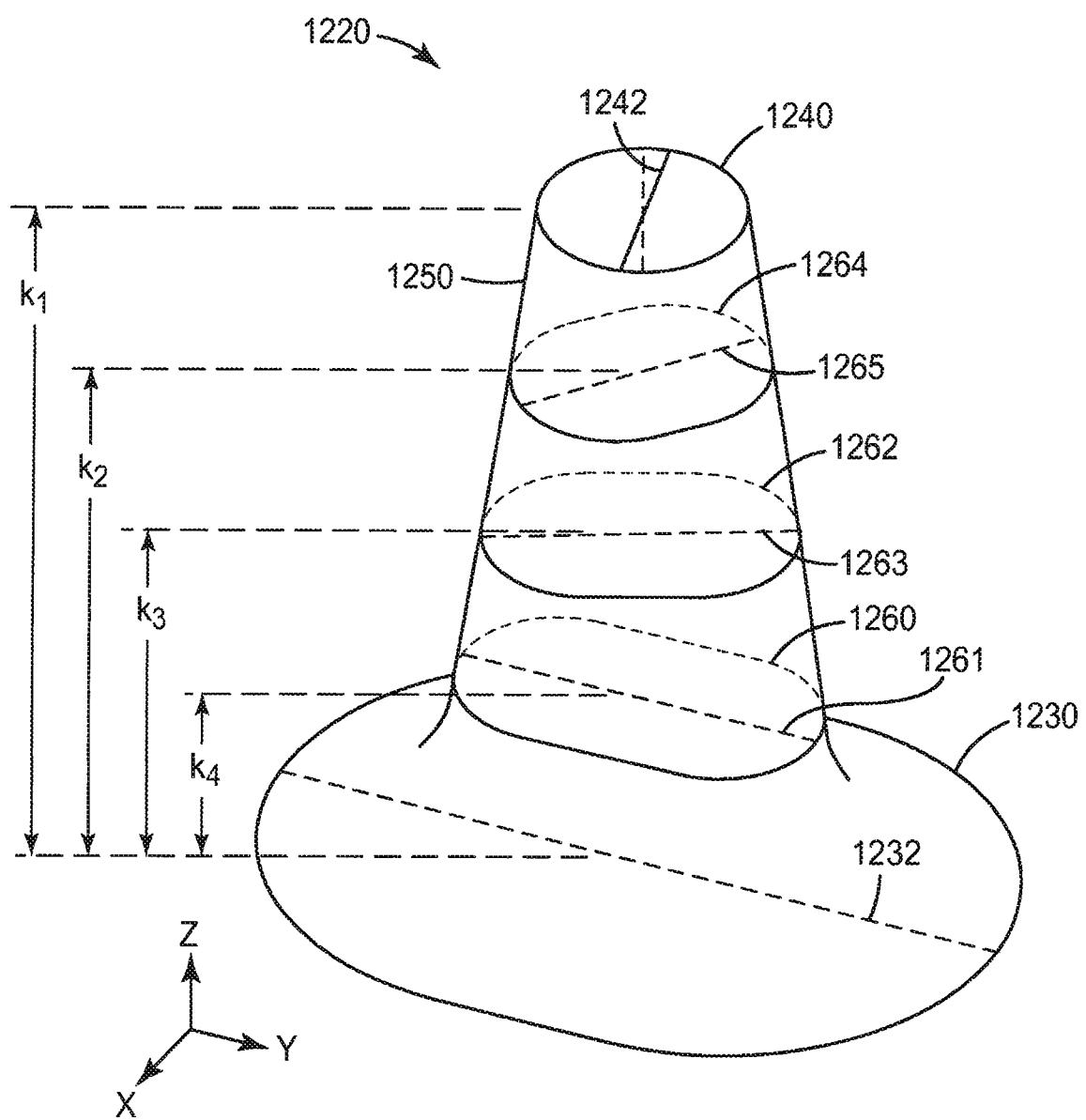


Fig. 12

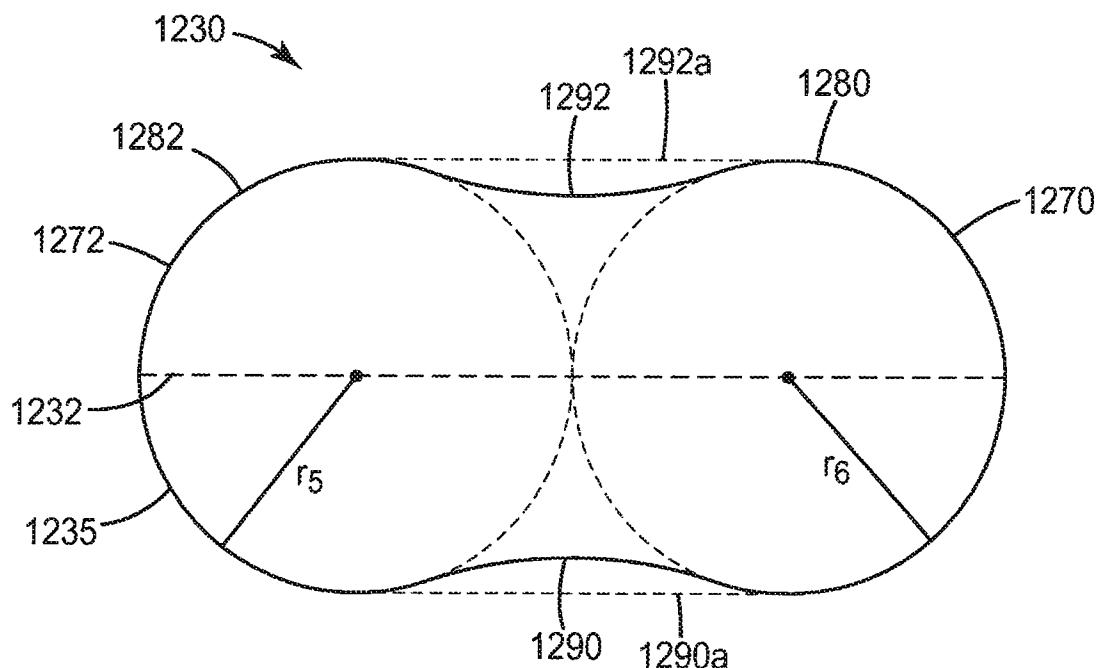


Fig. 13

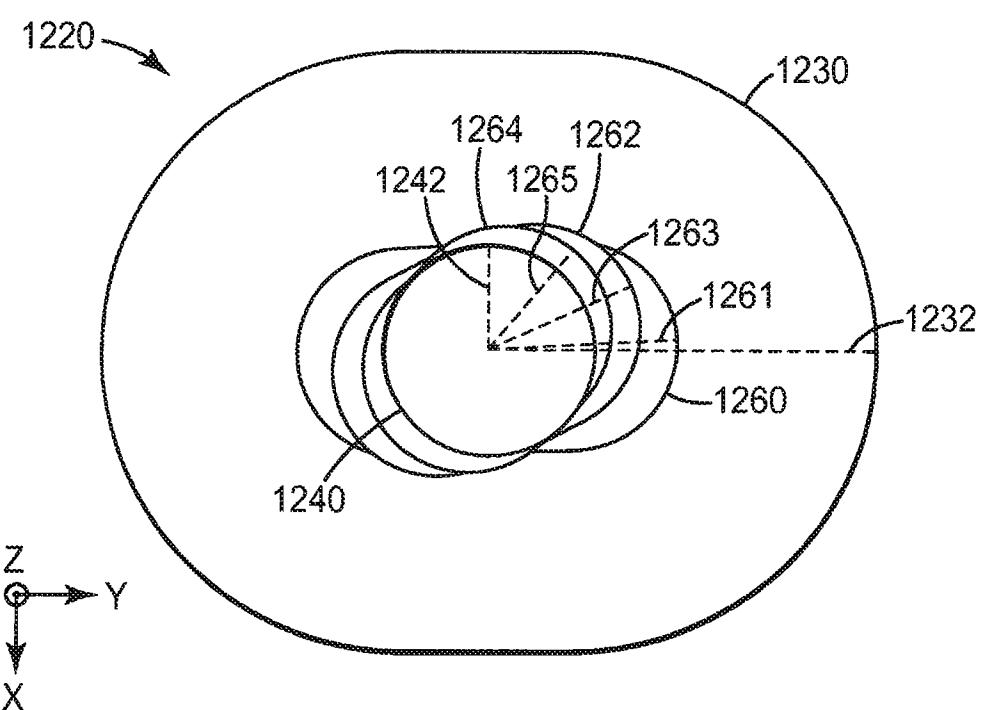


Fig. 14

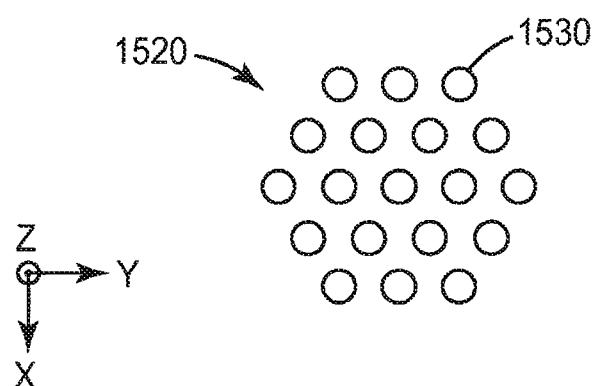
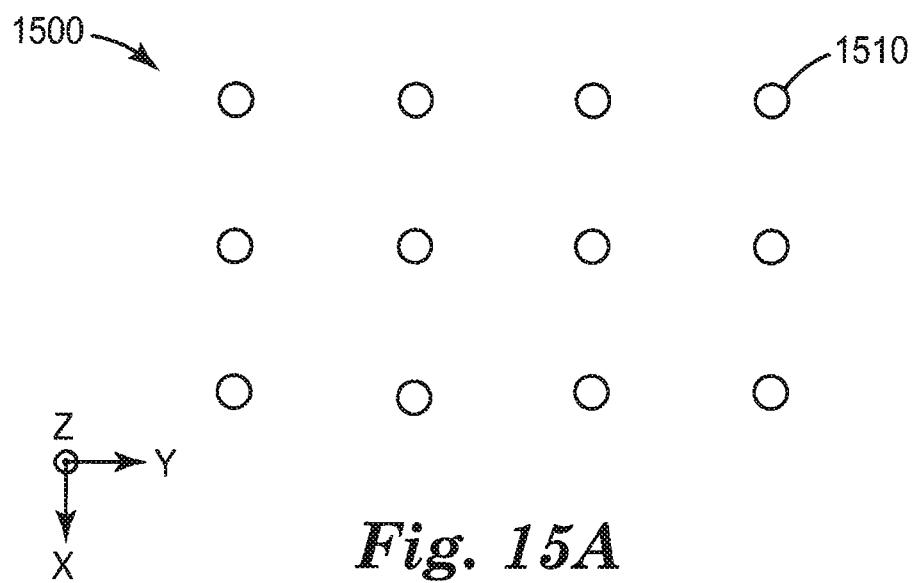


Fig. 15B

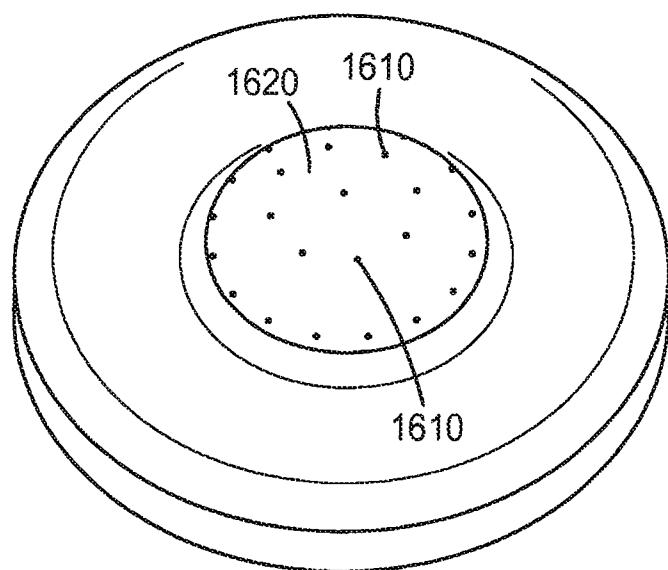


Fig. 16

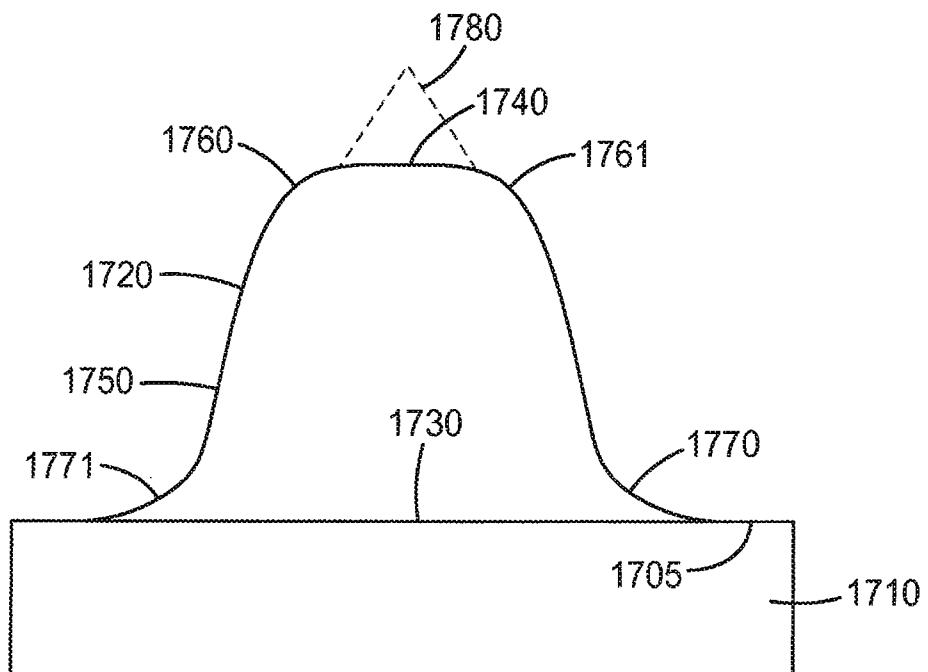


Fig. 17

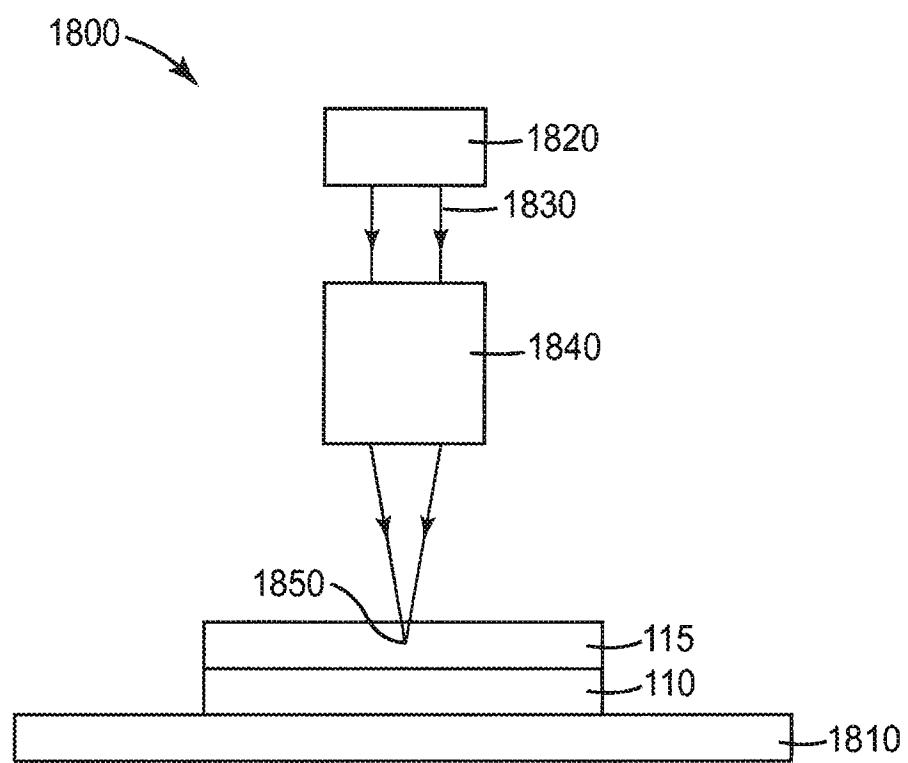


Fig. 18

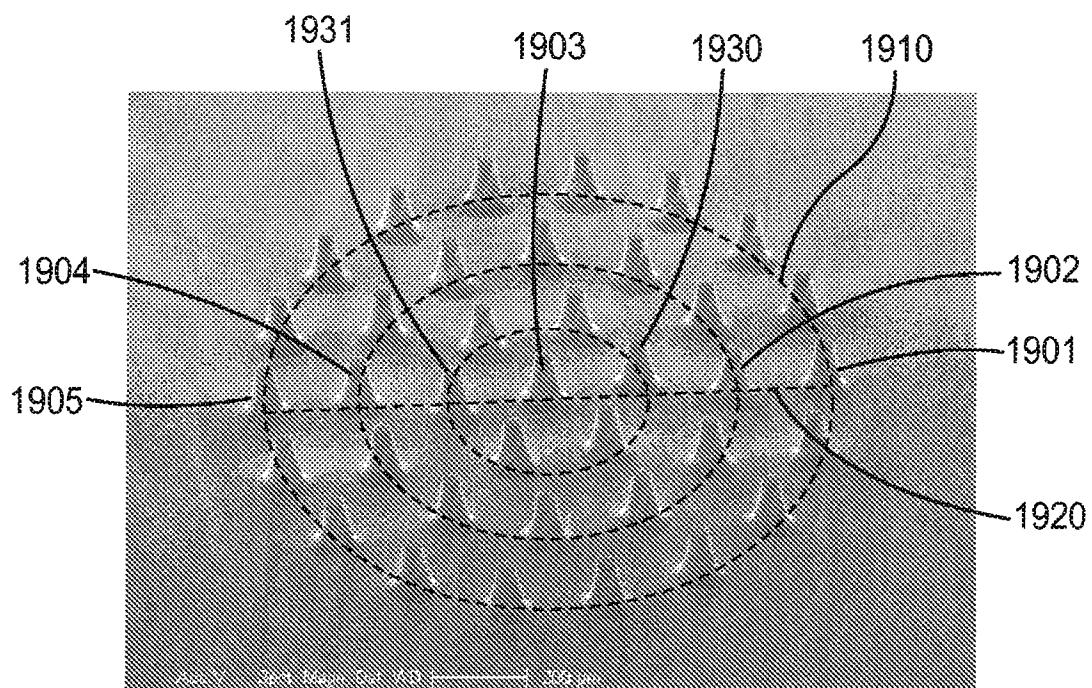


Fig. 19

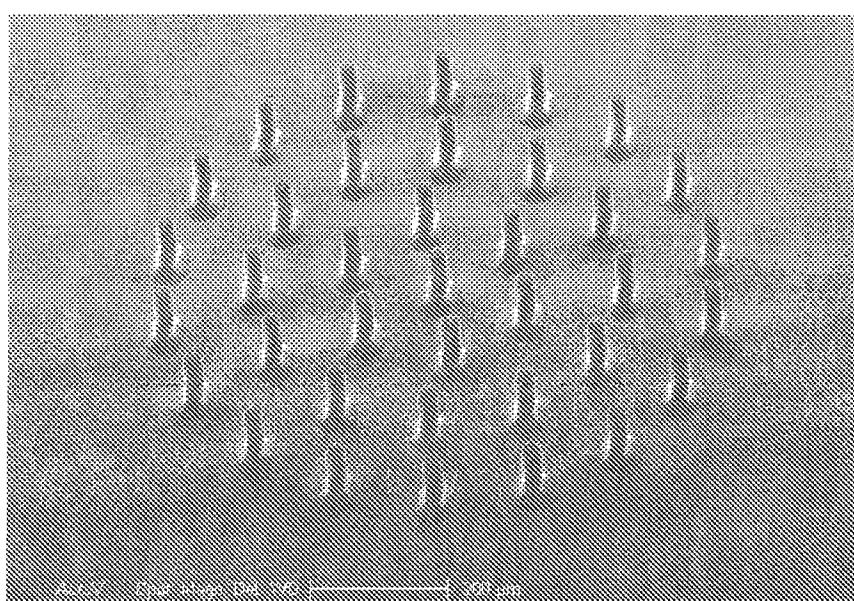


Fig. 20

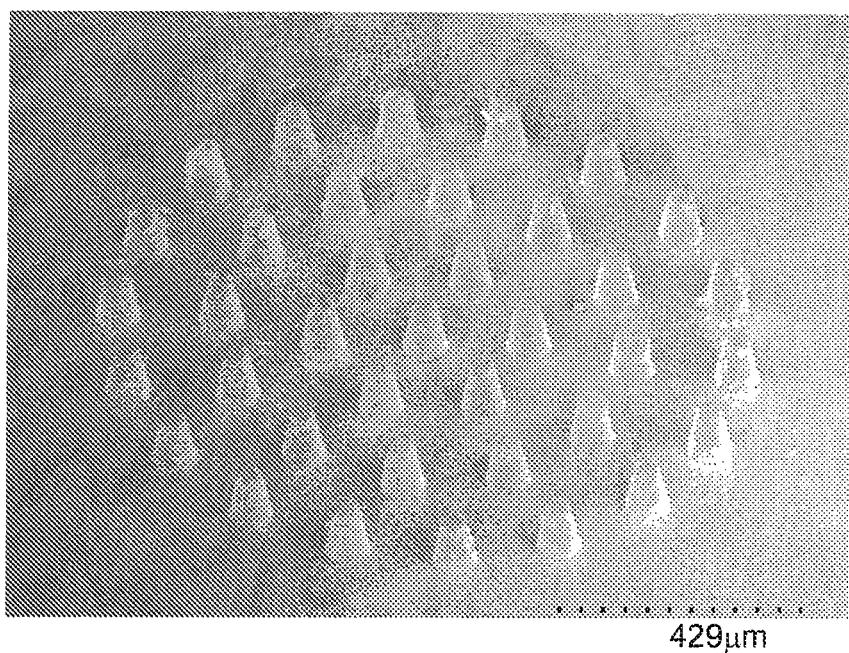


Fig. 21

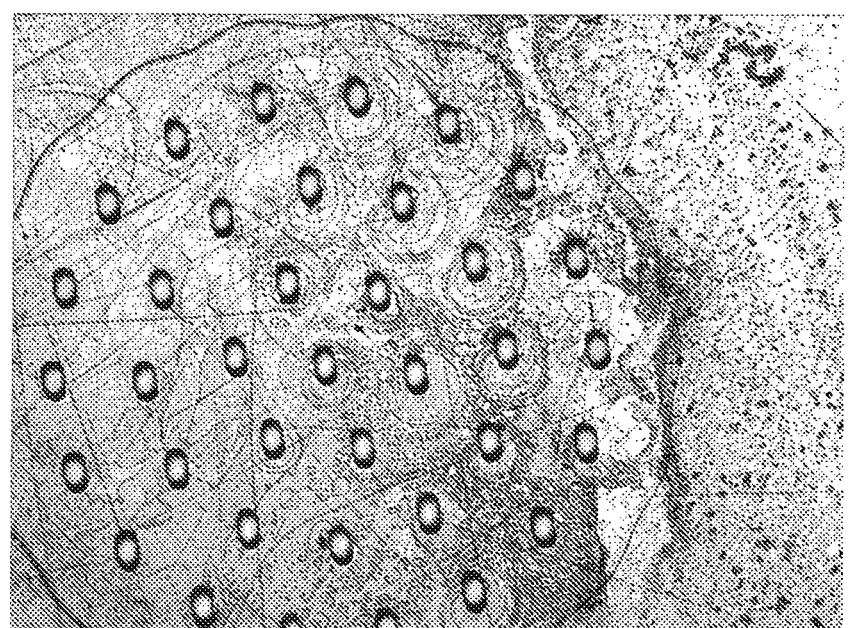


Fig. 22

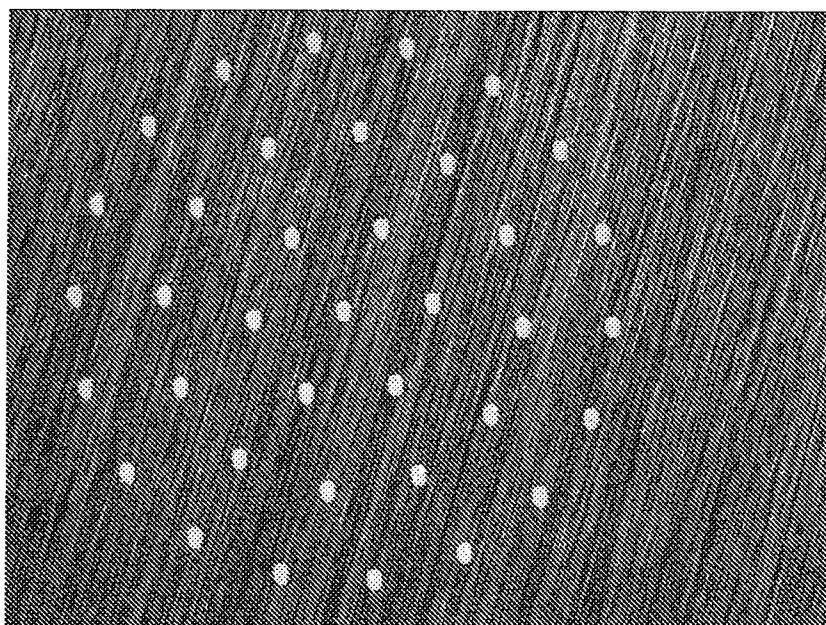


Fig. 23

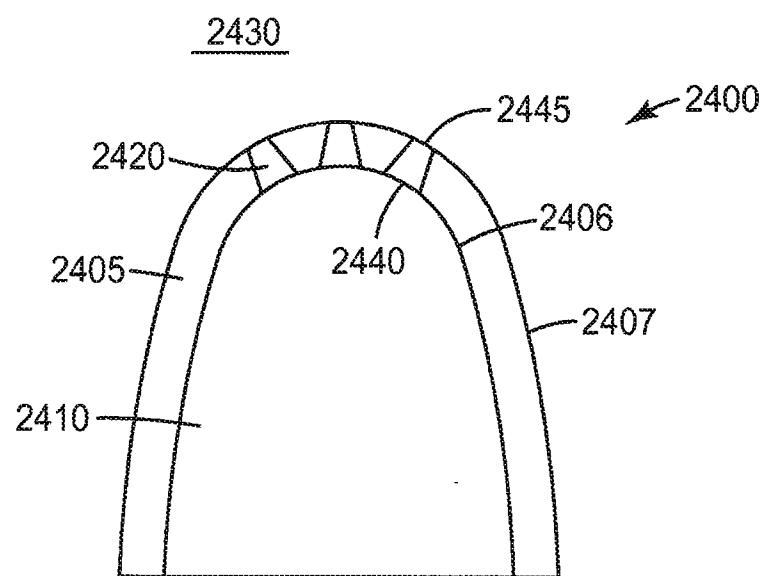


Fig. 24

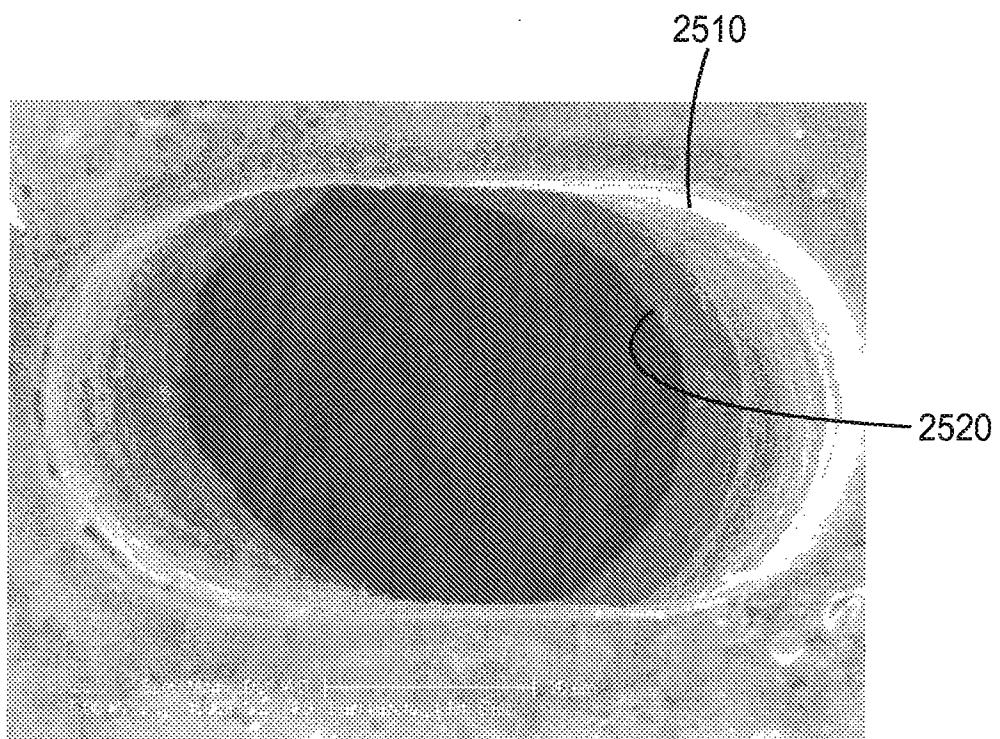


Fig. 25

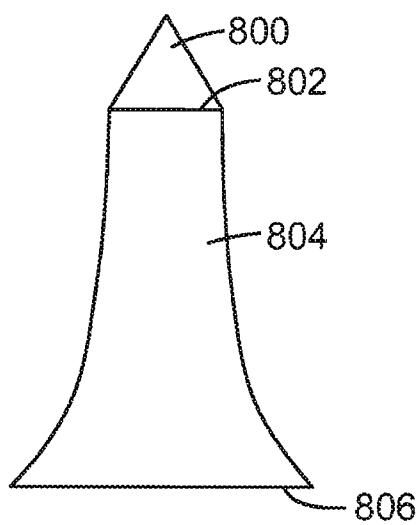


Fig. 26A

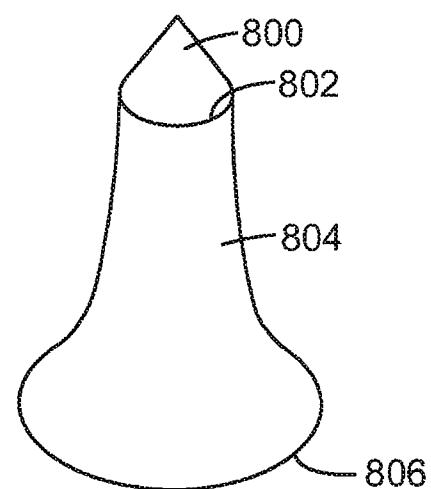


Fig. 26B

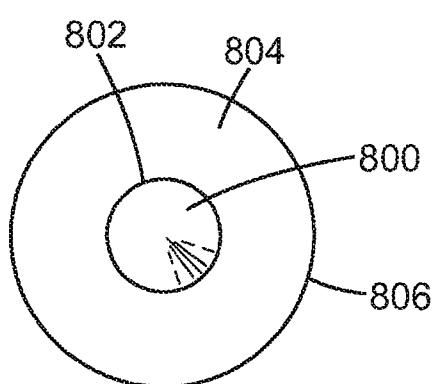


Fig. 26C

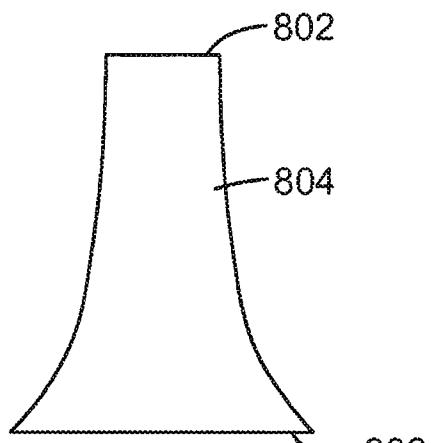


Fig. 26D

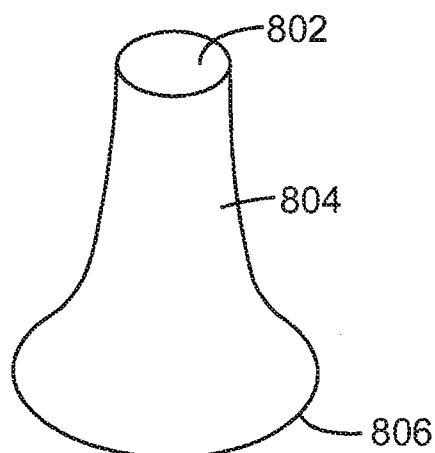


Fig. 26E

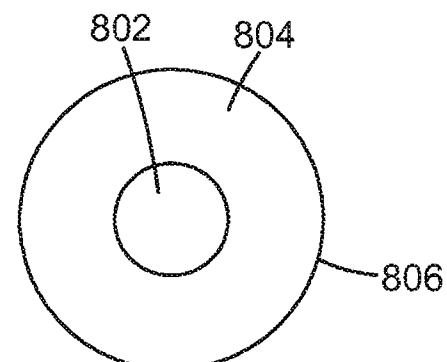
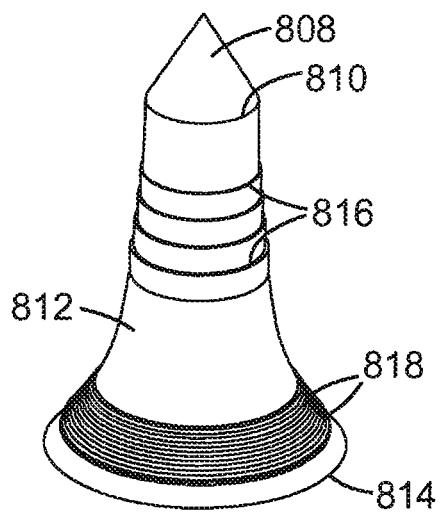
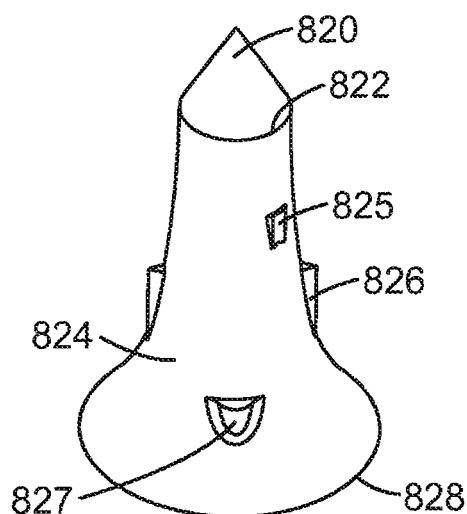
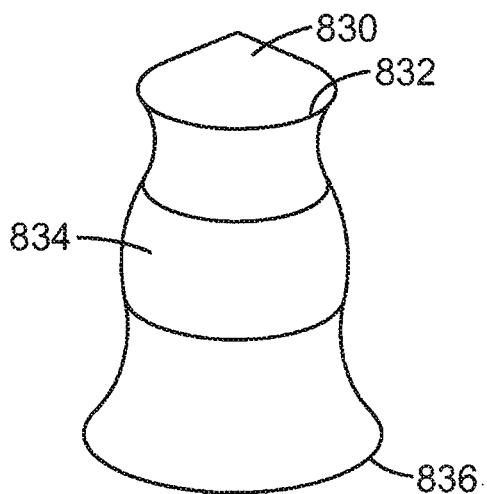
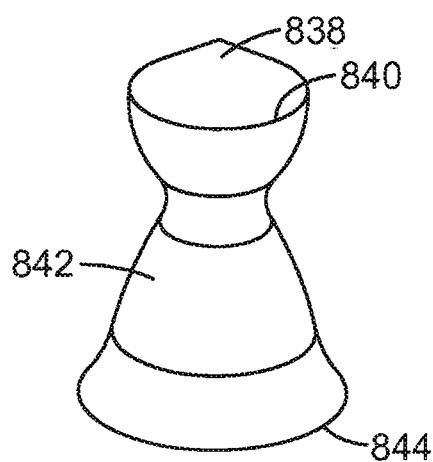
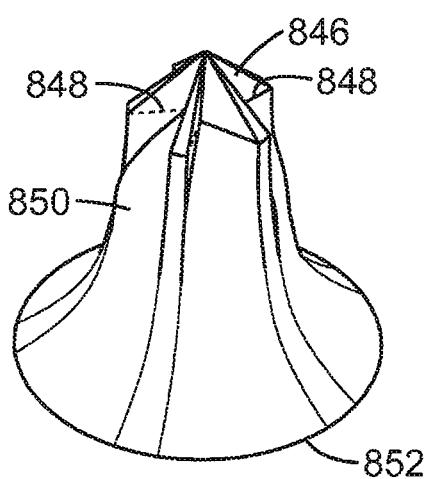
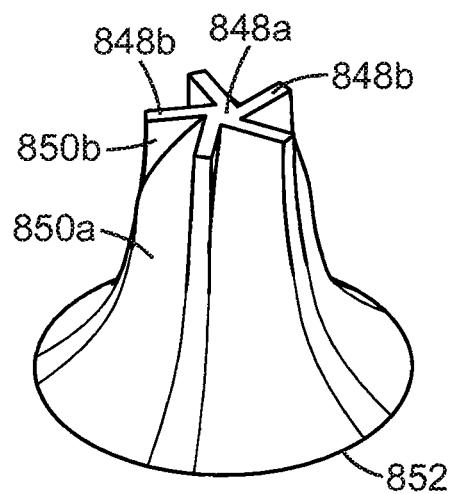
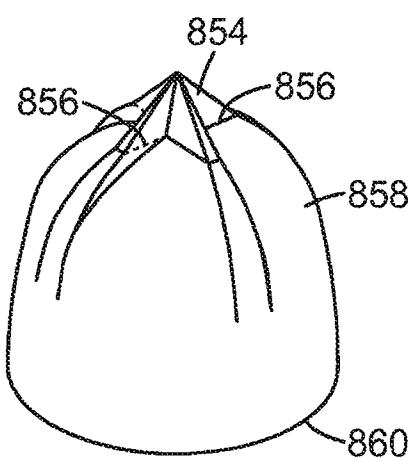
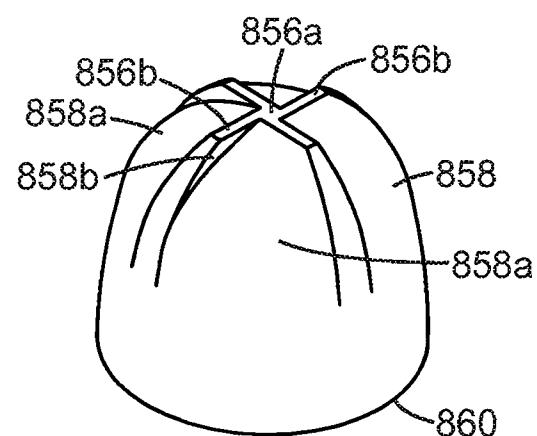
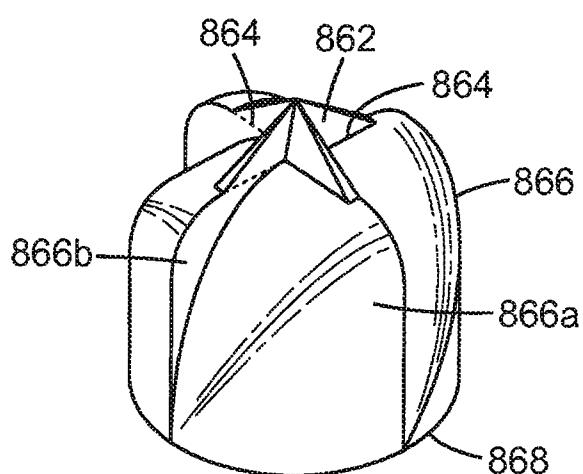
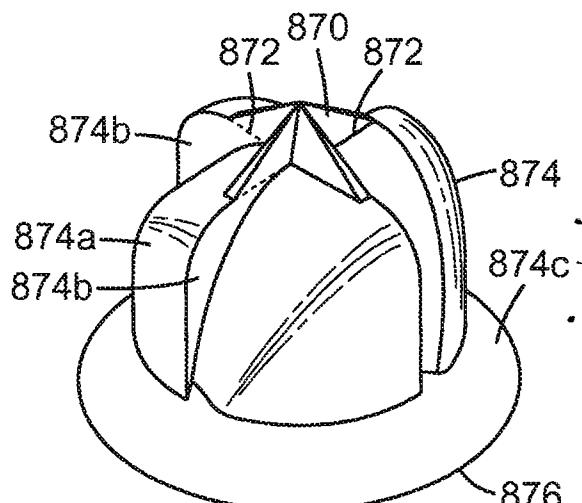
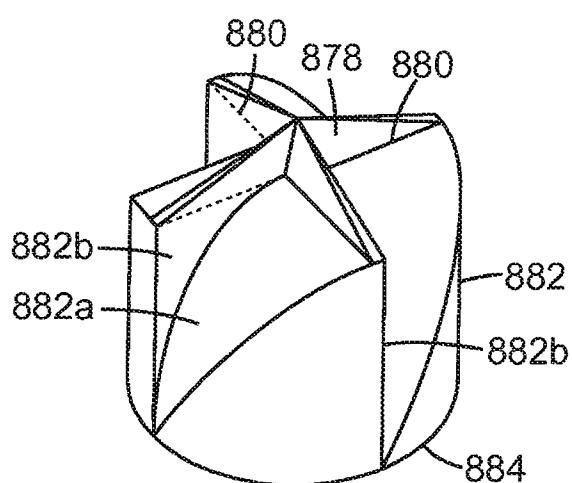
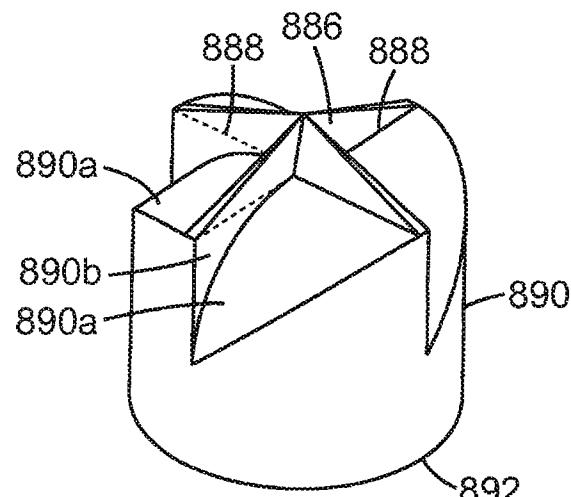


Fig. 26F

*Fig. 27**Fig. 28**Fig. 29**Fig. 30**Fig. 31A**Fig. 31B*

*Fig. 32A**Fig. 32B**Fig. 33**Fig. 34**Fig. 35**Fig. 36*

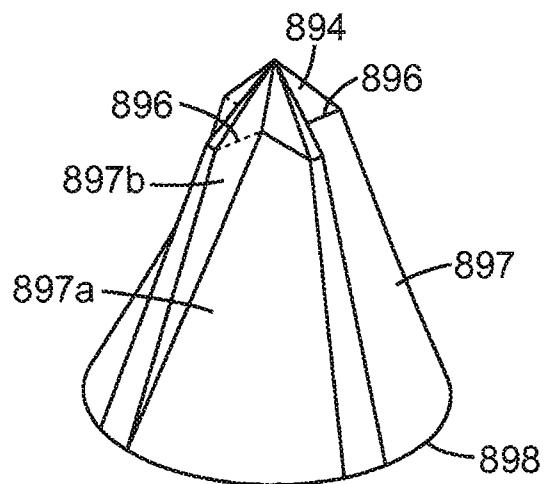


Fig. 37

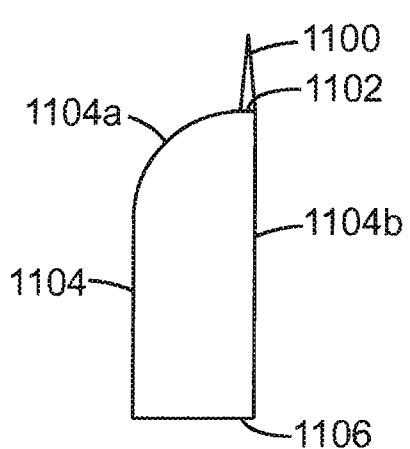


Fig. 38A

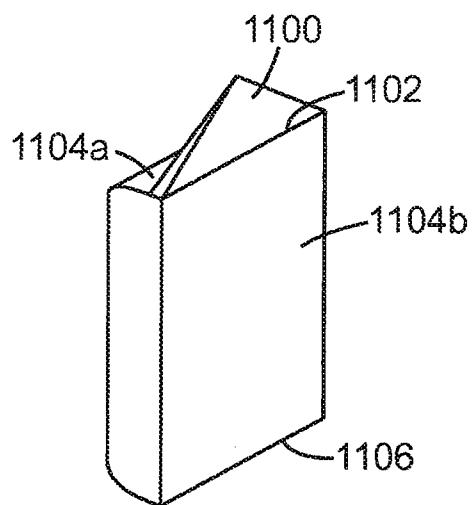


Fig. 38B

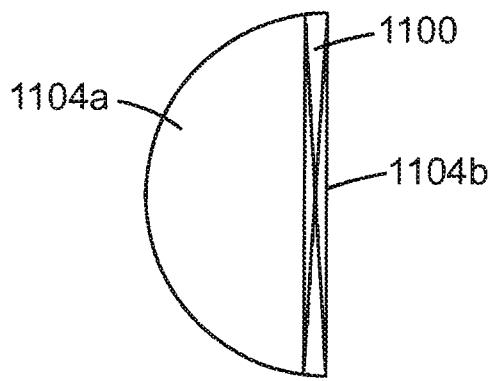


Fig. 38C

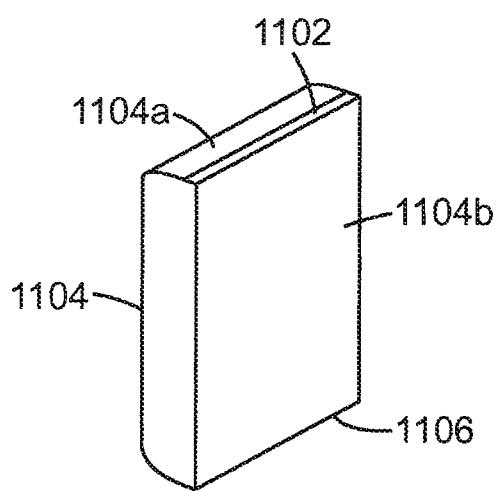
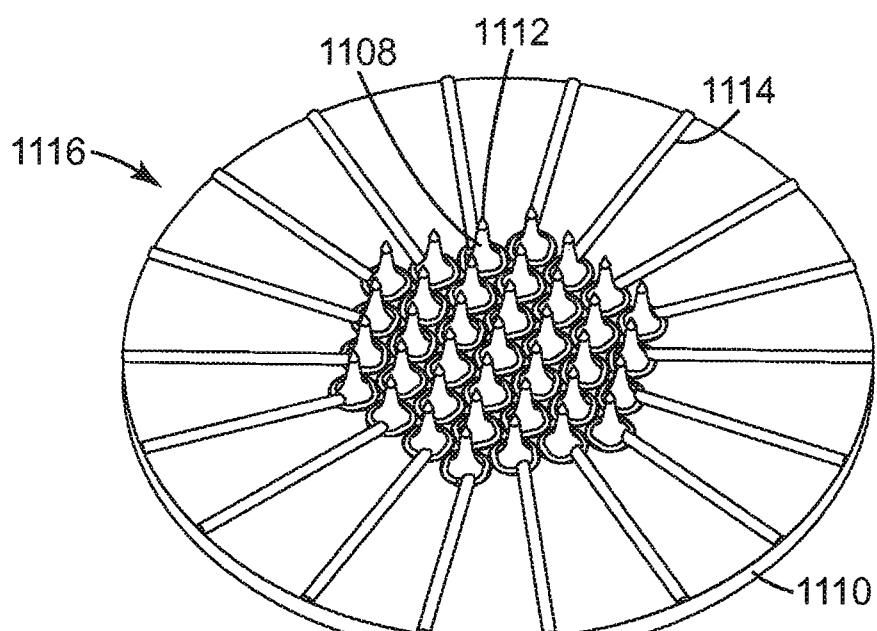
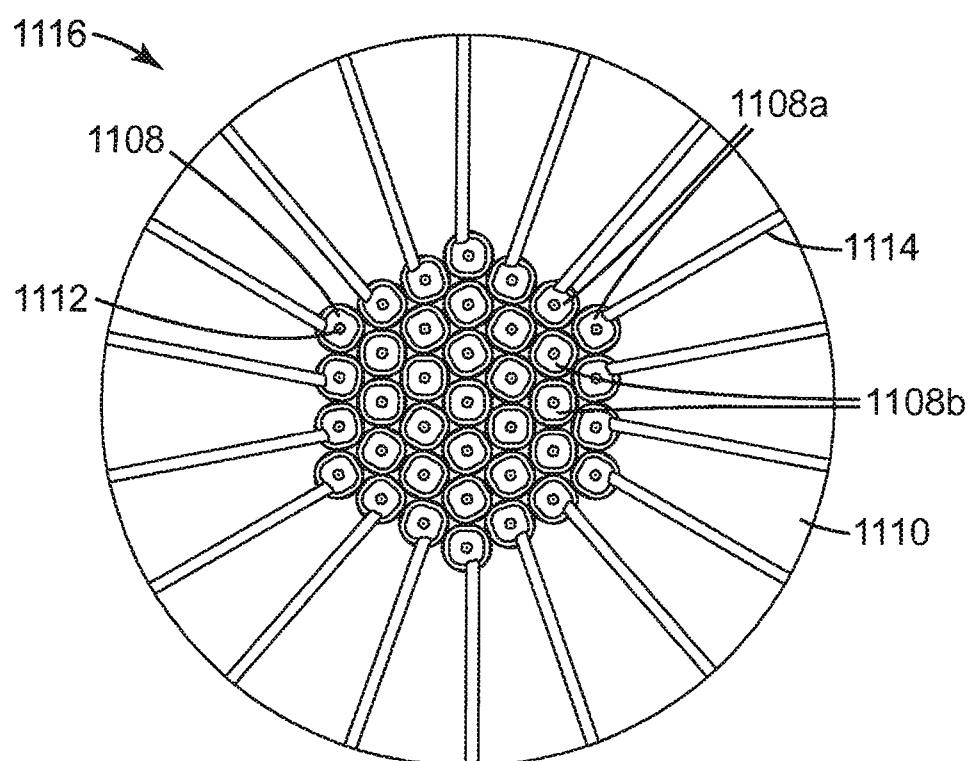
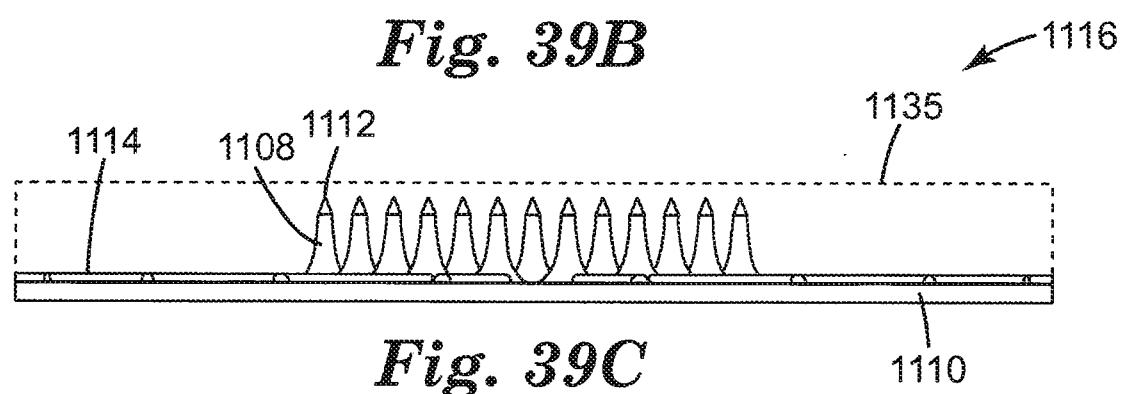


Fig. 38D

*Fig. 39A**Fig. 39B**Fig. 39C*

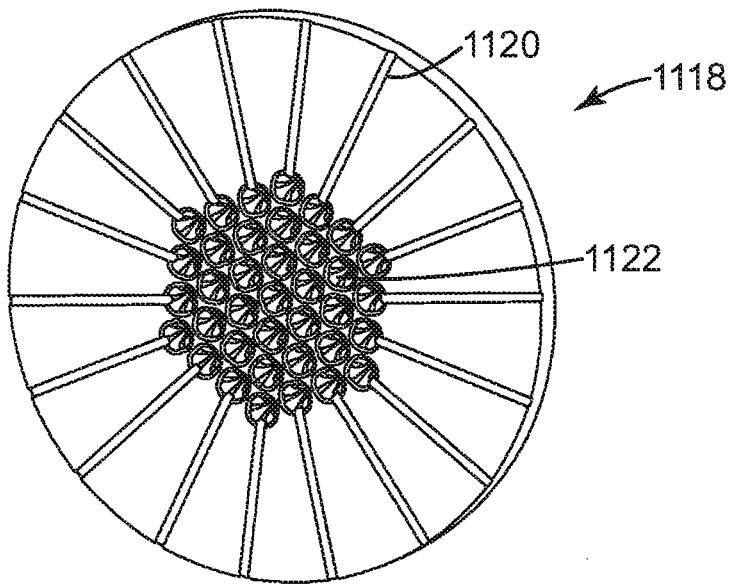


Fig. 40A

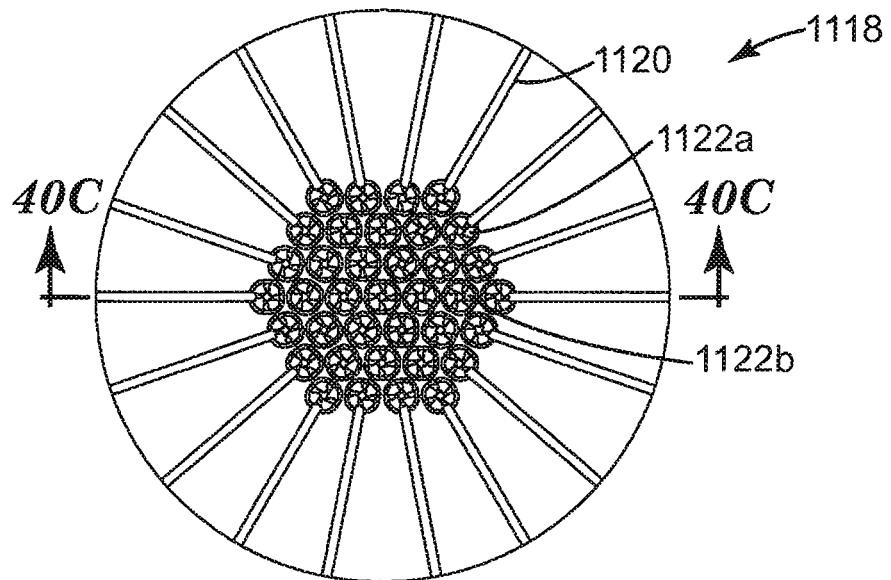


Fig. 40B

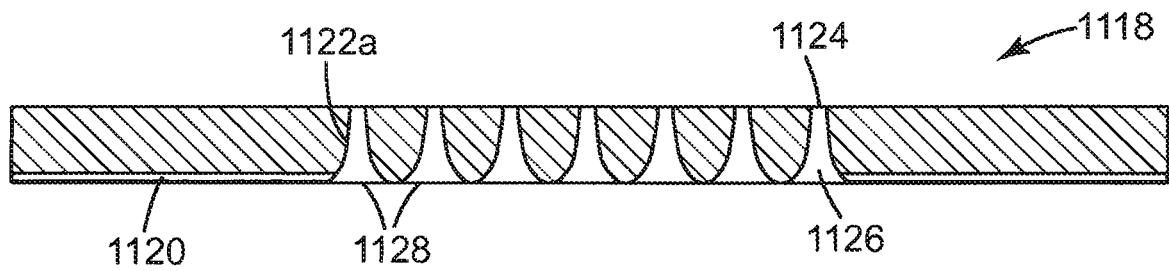


Fig. 40C

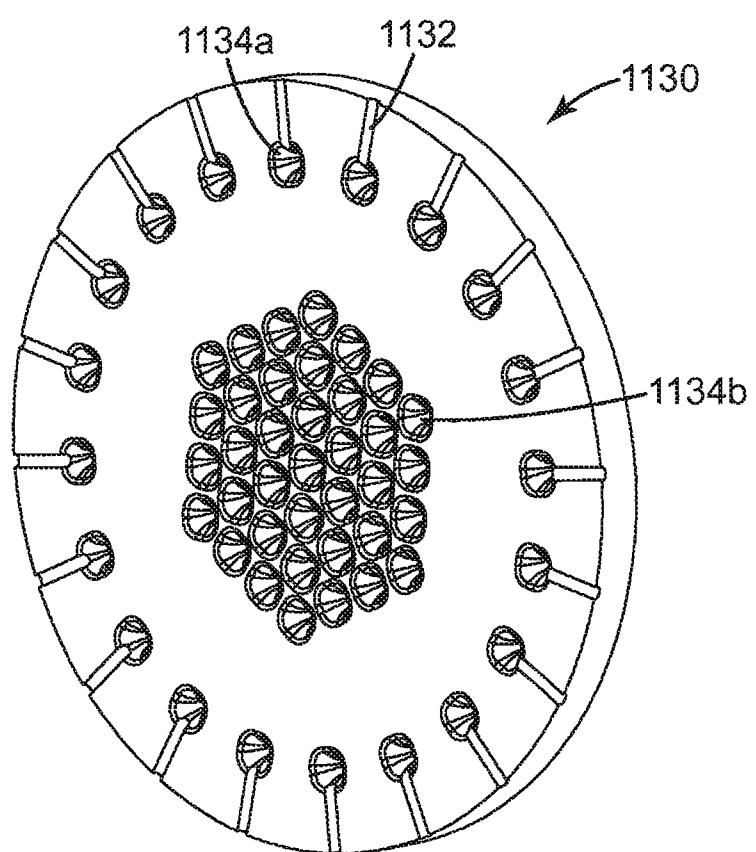


Fig. 41

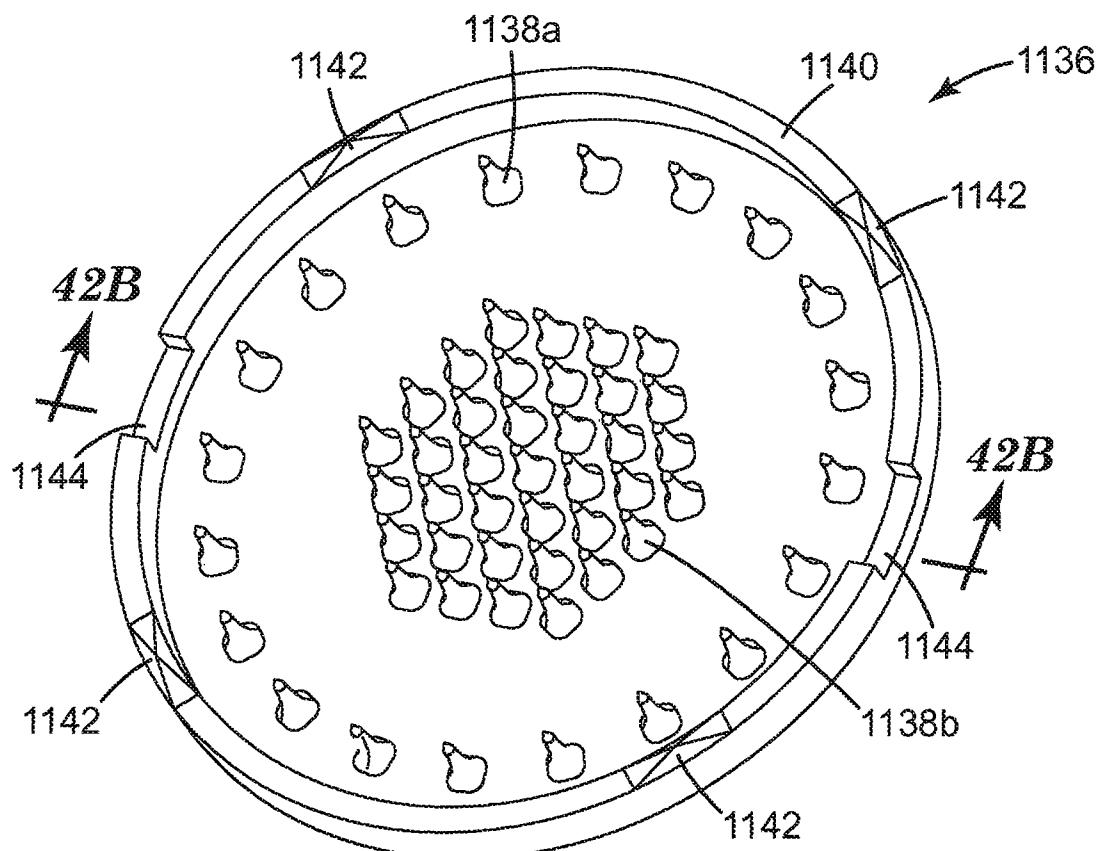


Fig. 42A

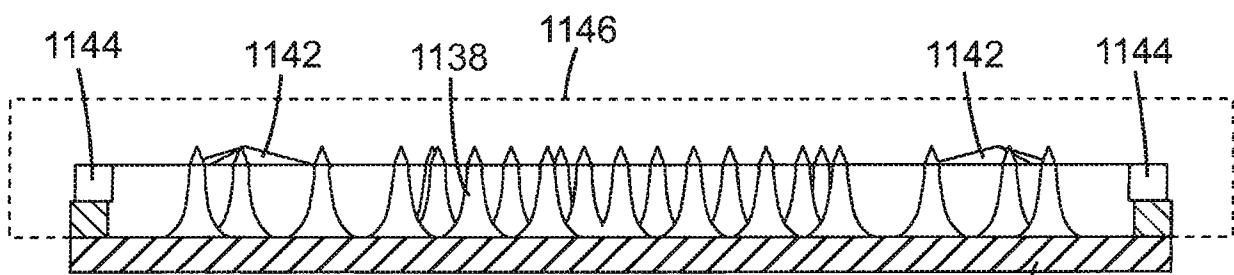
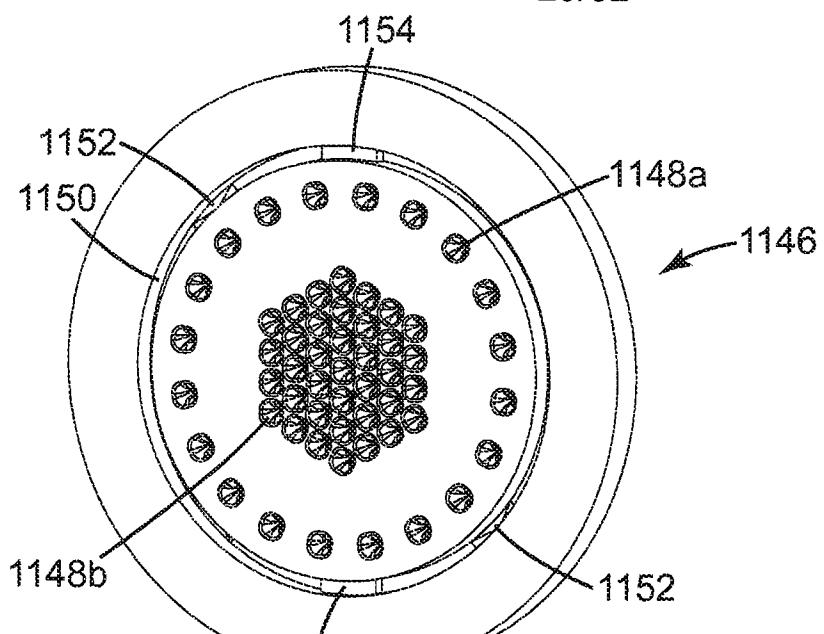
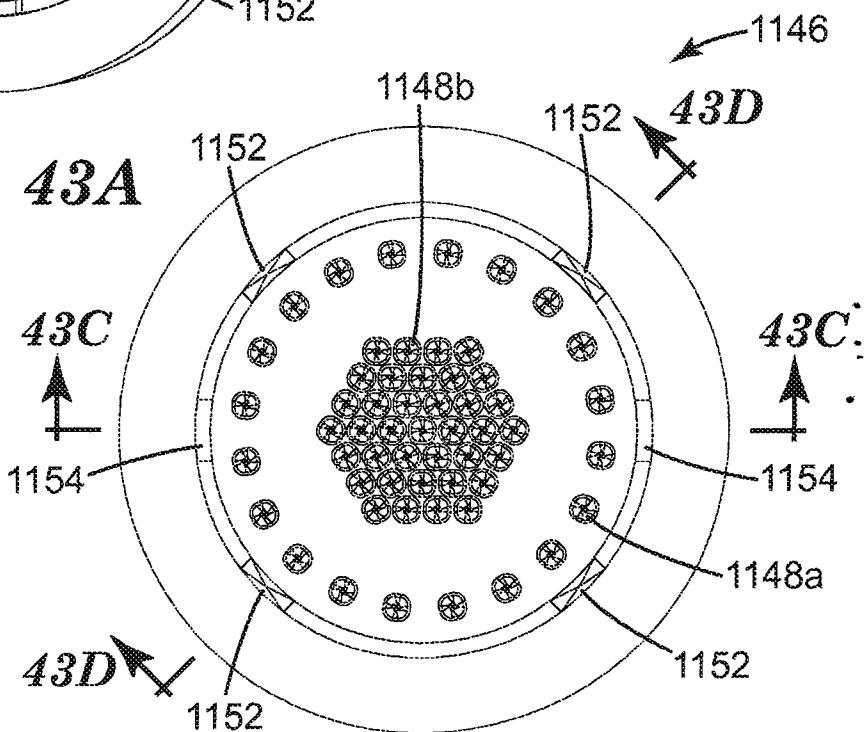
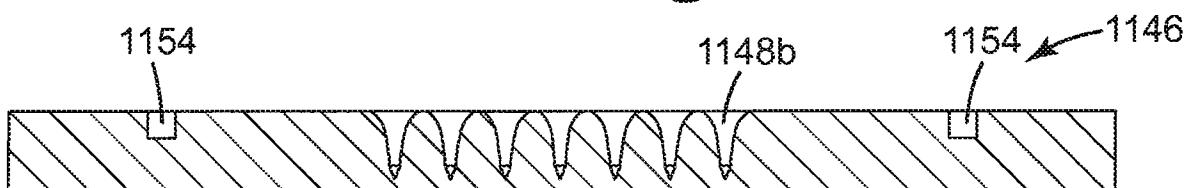
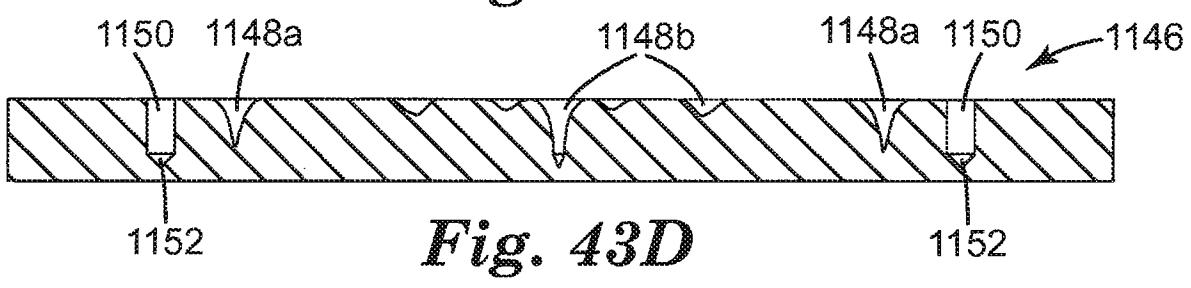


Fig. 42B

*Fig. 43A**Fig. 43B**Fig. 43C**Fig. 43D*

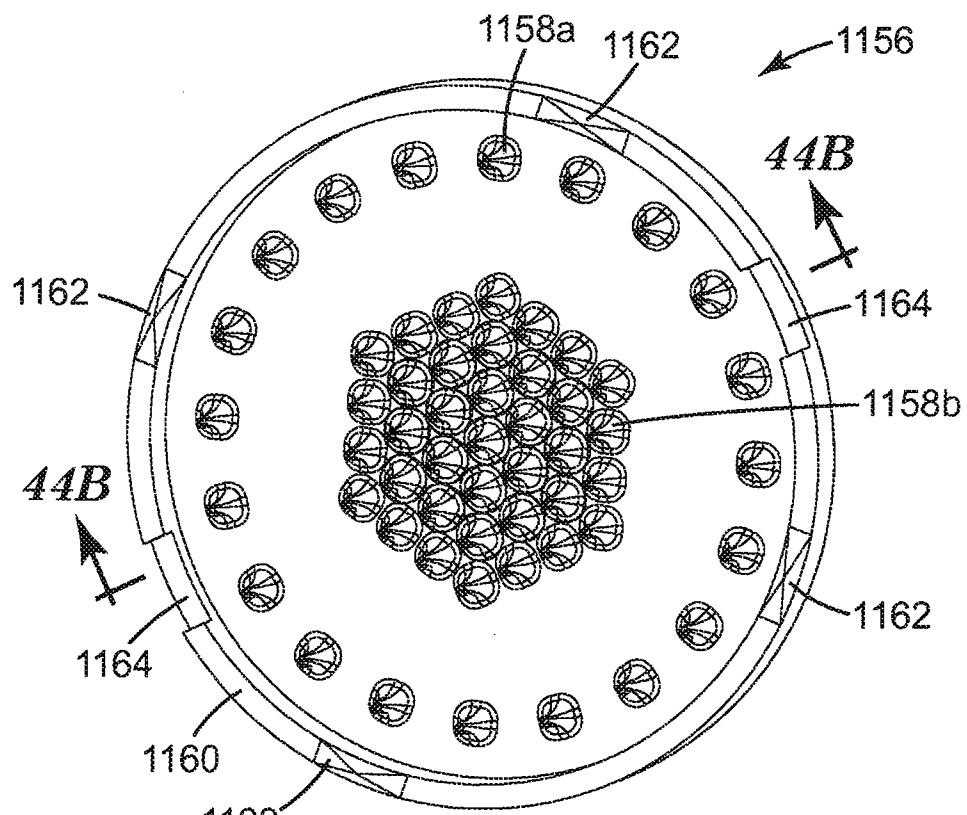


Fig. 44A

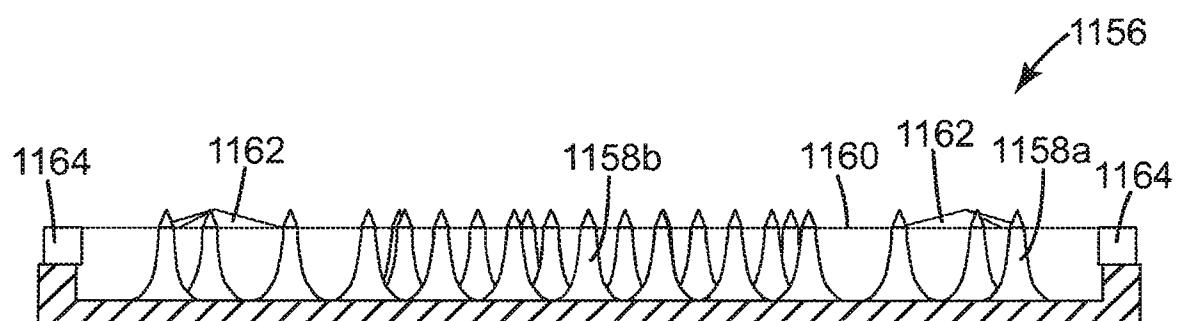
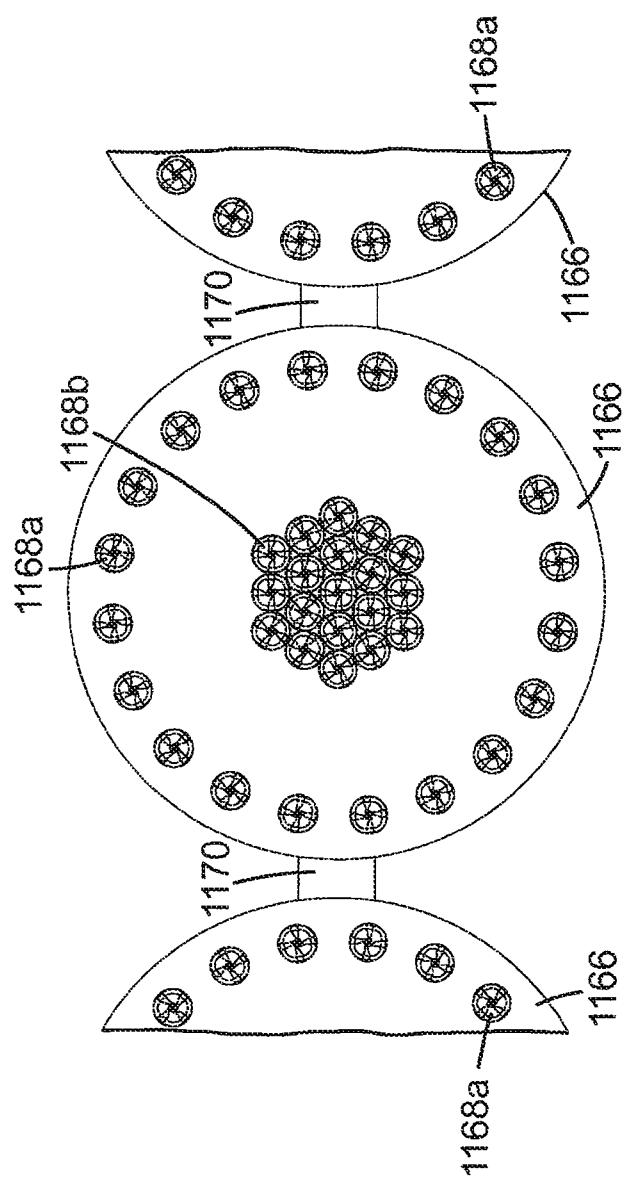
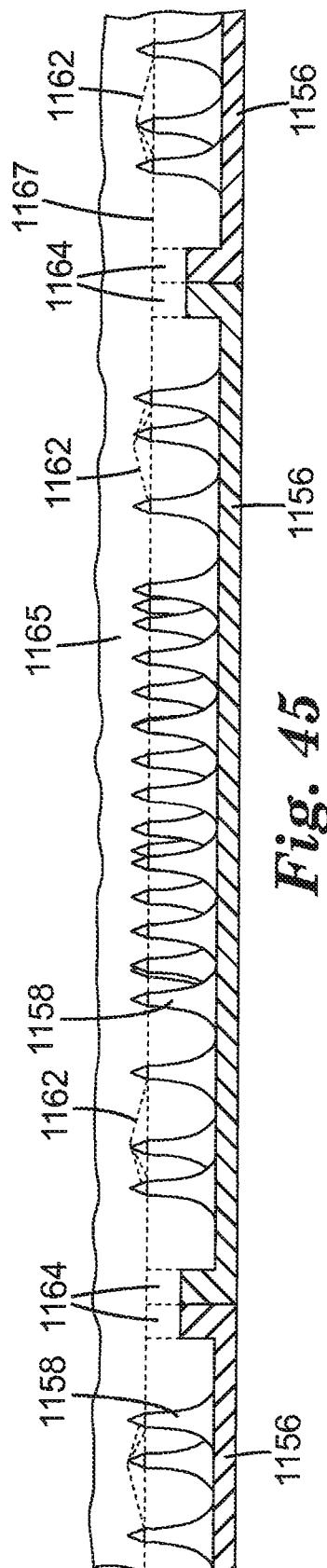


Fig. 44B



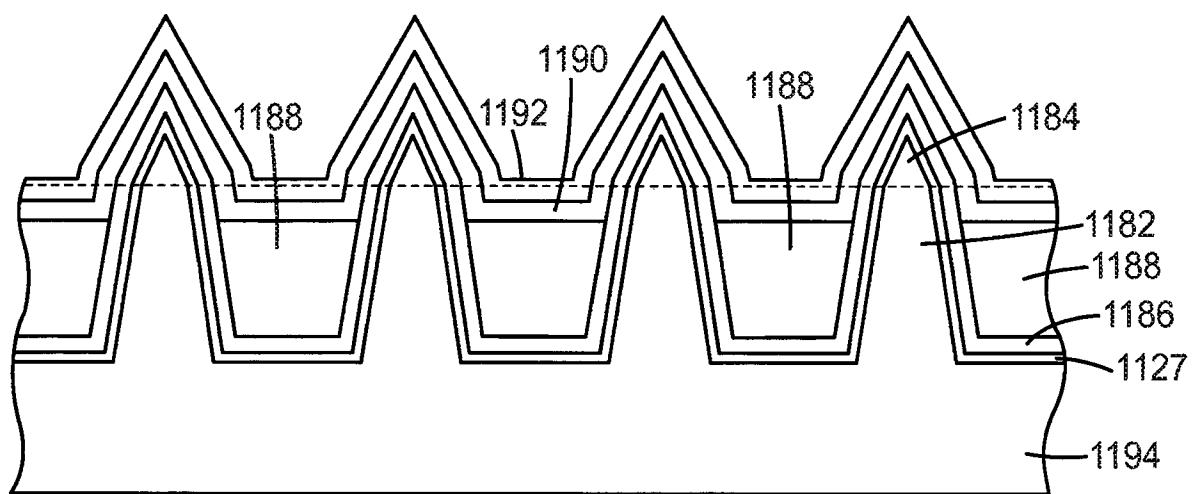


Fig. 47

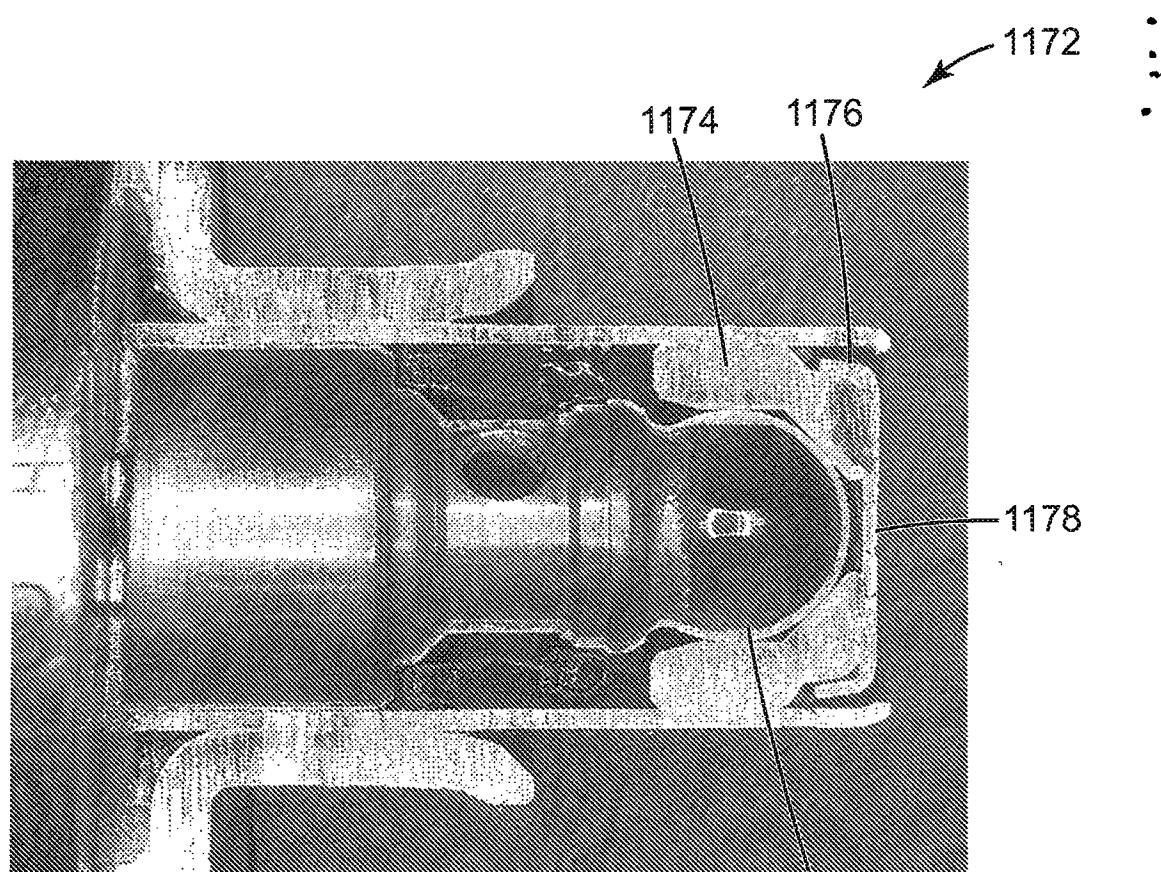


Fig. 48

“BOCAL E MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO MESMO”

Campo da Invenção

Esta invenção refere-se, de modo geral, a bocais, incluindo bocais adequados para o uso em um injetor de combustível para um motor de combustão interna. A invenção se 5 aplica adicionalmente a injetores de combustível que incorporam tais bocais. Esta invenção também se refere a métodos de fabricação de tais bocais. A presente invenção é também aplicável a métodos de fabricação de injetores incorporando tais bocais.

Antecedentes

A injeção de combustível está se tornando cada vez mais o método preferencial para 10 misturar combustível e ar nos motores de combustão interna. A injeção de combustível pode, em geral, ser usada para aumentar a eficiência do combustível do motor e reduz emissões perigosas. Os injetores de combustível geralmente incluem um bocal com uma pluralidade de furos de passagem de bocal para atomização do combustível sob pressão para combustão. Os padrões ambientais cada vez mais rigorosos exigem injetores de combustível mais eficientes.