

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
29 de Enero de 2004 (29.01.2004)

PCT

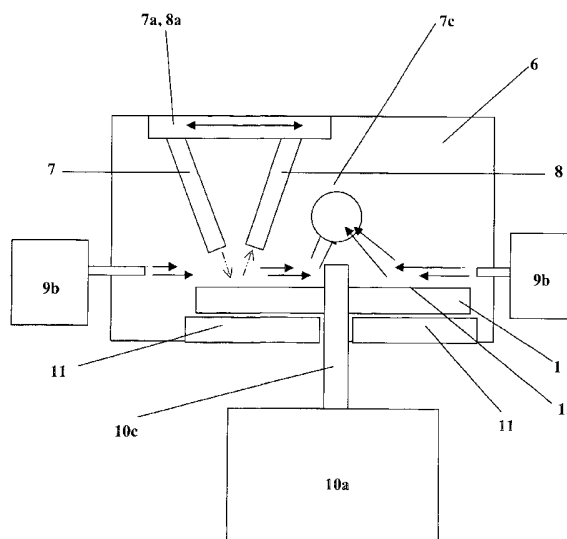
(10) Número de Publicación Internacional  
WO 2004/010147 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: G01N 35/02
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2003/000365
- (22) Fecha de presentación internacional:  
15 de Julio de 2003 (15.07.2003)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
P200201760 16 de Julio de 2002 (16.07.2002) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; C/Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): CORMA CANOS, Avelino [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, C/Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). SERRA ALFARO, José, Manuel [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, C/Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).
- (74) Mandatario: REPRESA SANCHEZ, Domingo; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, C/ Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: ROTARY SUPPORT AND APPARATUS USED FOR THE MULTIPLE SPECTROSCOPIC CHARACTERISATION OF SAMPLES OF SOLID MATERIALS

(54) Título: SOPORTE ROTATORIO Y APARATO PARA LA CARACTERIZACIÓN MÚLTIPLE ESPECTROSCÓPICA DE MUESTRAS DE MATERIALES SÓLIDOS



(57) Abstract: The invention relates to a rotary support which is used to support numerous samples of solid materials so that said materials can be characterised by means of electroscopy. The inventive support is provided with housings, with a sample being deposited in each housing, and a sample-bearing surface comprising the aforementioned sample housings, each housing being located in a pre-determined position. Said support can be used in an apparatus comprising means of applying controlled radiation to the samples, means of detecting and registering at least one first effect produced by the radiation on the samples, means of controlling at least one parameter of the apparatus, said parameter being selected from temperature, pressure and atmosphere, and actuation means which are used to rotate the support in a controlled manner.

[Continúa en la página siguiente]

WO 2004/010147 A1



MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Estados designados (regional):** patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,

**Publicada:**

— *con informe de búsqueda internacional*

*Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

---

**(57) Resumen:** Un soporte rotatorio para portar una pluralidad de muestras de materiales sólidos para la caracterización de dichos materiales por electroscopia que comprende ubicaciones para el depósito de una muestra en cada ubicación, una superficie portamuestras que comprende las ubicaciones para las muestras, estando definida cada ubicación en una posición predeterminada. El soporte puede emplearse en un aparato que comprende medios para aplicar una radiación controlada a las muestras, medios de detección y registro de al menos un primer efecto producido por la radiación sobre las muestras, medios para controlar al menos un parámetro del aparato seleccionado entre temperatura, presión y atmósfera, y medios de accionamiento para conferir un movimiento rotatorio controlado al soporte.

**TITULO****SOPORTE ROTATORIO Y APARATO PARA LA CARACTERIZACIÓN MÚLTIPLE ESPECTROSCÓPICA DE MUESTRAS DE MATERIALES SÓLIDOS**

5

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención pertenece al campo de las técnicas espectroscópicas y es particularmente aplicable al sector de la caracterización de muestras de materiales sólidos, y especialmente al análisis de catalizadores sólidos.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

En el desarrollo de nuevos materiales, las técnicas de caracterización basadas en técnicas espectroscópicas son de gran importancia tanto en el campo de la investigación fundamental como en el de la investigación aplicada. De esta forma, es posible investigar ciertas propiedades físico/químicas derivadas del posterior análisis de los resultados de caracterización espectroscópica (Ultravioleta, infrarrojos, raman, rayos X). De especial interés es el área de estudio de la superficie de materiales sólidos para la catálisis de reacciones químicas. El estudio de la superficie de materiales catalíticos es de gran ayuda a la hora del diseño, desarrollo y optimización de nuevos catalizadores de interés industrial.

20

En los últimos años, el desarrollo de nuevas técnicas aceleradas de prueba catalítica está suponiendo una revolución en el campo de la catálisis heterogénea, denominándose a este campo química combinatoria (Senkan, S.M, Nature, vol.394 pp.350-353; Senkan, S.M. and Ozturk, S., Angewandte Chemie Int. Ed. 1999, 38, No 6, pp. 791-794; Cong, P. et al., Angewandte Chemie Int. Ed. 1999, 38, No 4, pp. 483-488; Senkan, S.M., Angewandte Chemie Int. Ed. 2001, No 40, pp. 312-329), la cual está aportando innovadoras unidades y métodos (US-A-5.959.297, US-A-6.004.617, WO-A-99/21957) para el test rápido y simultáneo de grandes bibliotecas de catalizadores.

25

Sin embargo, existe la necesidad de encontrar nuevas técnicas aceleradas para la caracterización físico/química de estos materiales para poder alcanzar un mayor

30

conocimiento fundamental de su naturaleza, y consecuentemente, mejorar el proceso de desarrollo y optimización de estos materiales para una determinada aplicación.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 La presente invención proporciona un soporte y un aparato para la caracterización múltiple de materiales sólidos mediante técnicas espectroscópicas, siendo necesarias cantidades muy reducidas de dichos materiales, lo que permite aumentar el número de nuevos materiales a caracterizar.

De acuerdo con la invención, el soporte para la caracterización espectroscópica  
10 múltiple de materiales sólidos comprende

una pluralidad de ubicaciones para el depósito de al menos una muestra en cada ubicación,

un soporte plano con una superficie portamuestras que comprende las ubicaciones para las muestras, estando definida cada ubicación en una posición  
15 predeterminada, y

medios de acoplamiento reversible del soporte a medios de accionamiento para conferir un movimiento rotatorio controlado al soporte,

teniendo el soporte una extensión horizontal al menos dos veces y media mayor que su altura.

20 De acuerdo con la invención, al menos parte de las ubicaciones puede estar distribuidas en la superficie portamuestras, sectorialmente y/o en espiral y concéntricamente alrededor de un eje de giro del soporte.

A su vez, al menos parte de las ubicaciones puede estar definida por depresiones y/o entre tabiques sobresalientes de la superficie portamuestras, permitiendo así alojar  
25 las muestras en ubicaciones predeterminadas.

En una realización del soporte de la presente invención, al menos parte de las muestras está depositada en las ubicaciones en la superficie portamuestras en forma de película fina de sólidos, aplicada por ejemplo mediante una técnica de depósito seleccionada entre serigrafía, litografía, microserigrafía, microlitografía, y  
30 combinaciones de las mismas. En otra realización de la invención, al menos parte de las

muestras ha sido depositada en las ubicaciones de la superficie portamuestras en forma de microgotas que comprenden disoluciones de sólidos, pudiéndose aplicar dichas microgotas mediante una técnica de inyección.

De acuerdo con una realización preferente del soporte de la invención, este  
5 presenta una configuración circular plana, como por ejemplo la de un cospel de disco compacto (CD-ROM) y está fabricado de un material susceptible de resistir, sin deformarse ni sufrir cambios en su estructura, a las temperaturas que aplican a la hora de analizarse las muestras en él depositadas. Un soporte útil para la casi totalidad de los rangos de temperaturas que se aplican en ensayos y caracterizaciones de este tipo, puede  
10 estar fabricado en un material termorresistente a temperaturas entre -200 a 500°C.

Análogamente al recubrimiento transparente plástico que presentan los discos compactos, en una realización del soporte de la presente invención la superficie portamuestras que aloja la o las muestras a analizar, puede estar cubierta de una lámina protectora transparente, preferentemente de material plástico capaz de resistir las  
15 temperaturas a las que se someten las muestras.

Por otra parte, la invención también se refiere a un aparato para la caracterización por irradiación de materiales sólidos dispuestos en un soporte del tipo anteriormente descrito, donde el aparato comprende

medios de irradiación para aplicar al menos una radiación controlada a las  
20 muestras

medios de detección y registro de al menos un primer efecto producido por la radiación sobre las muestras dispuestas en el soporte

medios de control para controlar al menos un parámetro del aparato seleccionado entre temperatura, presión y composición química de la atmósfera en contacto con las  
25 muestras,

medios de accionamiento para conferir un movimiento rotatorio controlado a al menos un soporte.

Este aparato permite irradiar un material, detectar y registrar el efecto de la radiación sobre un primer material dispuesto en el soporte en una primera posición, después de lo  
30 cual se hace girar el soporte se hace girar hasta que un segundo material queda ubicado

bajo el haz de la radiación, y el proceso es repetido de nuevo. En el caso de operación por reflectancia, la intensidad de la luz reflejada por cada material tras haber sido irradiado es detectada y registrada.

En una realización del aparato de la invención, los medios de control  
5 comprenden medios de regulación térmica susceptibles de mantener las muestras a una temperatura en un rango desde -200°C hasta 500°C. Un aparato capaz de operar en este rango de temperaturas, es de aplicación para todo tipo de condiciones de caracterización.

Los medios de control también pueden comprender medios de regulación de fluidos  
10 gaseosos para regular la composición de fluidos gaseosos en contacto con la superficie del soporte y/o de las muestras.

Según se detallará más adelante en la presente descripción, el aparato de la presente invención también puede comprender

- \* medios magnetizadores para poder someter a las muestras a un campo magnético  
15 constante y/o variable; y/o
- \* medios de irradiación diseñados para irradiar las muestras con ondas electromagnéticas, electrones, otro tipo de partículas, y combinaciones de los mismos; y/o
- \* medios de irradiación que comprenden al menos un dispositivo emisor de rayos  
20 láser que preferentemente comprende medios de ajuste para ajustar la frecuencia o el rango de frecuencias de emisión de rayos láser; y/o
- \* medios generadores de luz monocromática; y/o
- \* medios generadores de luz polarizada; y/o
- \* un sistema óptico para descomponer luz en distintas longitudes de onda  
25 comprendidos en los medios de detección y registro.

El soporte y el aparato de la invención, permiten confeccionar un sistema ventajoso que permite la caracterización eficiente de materiales sólidos. Así, el soporte puede albergar en su superficie, una pluralidad de muestras de materiales sobre una superficie, estando éstos en forma de películas adheridas de distintos grosores, polvos  
30 de granulometría variada o pellets, pudiendo estar la superficie convenientemente

conformada para albergar la pluralidad de sólidos. En el caso de que los materiales estén en forma de película, los distintos materiales pueden estar fabricados/depositados en forma continua, de forma que el soporte está recubierto por una película cuya composición varía en función de la posición. La geometría preferida para el soporte es una similar a la de un disco compacto.

Preferiblemente los métodos de deposición son aquéllos basados en métodos de serigrafía – litografía (microserigrafía), con los que se pueden fabricar películas finas de materiales (*tintas*) con composiciones muy variadas y de formas muy precisas. Estas técnicas son bien conocidas y descritas. (US2001/002277 A1, US 5,143,854 y EP 1129773). De aplicación para la deposición de películas de sólidos (US 5,449,754) es el uso de técnicas de impresión de chorro de tinta, corrientemente utilizadas en impresoras del tipo *ink-jet*, de forma que depositan micro-gotas de distintas disoluciones para la síntesis de los materiales sólidos.

El término formato de CD o disco compacto (L.Boden, "Mastering CD-ROM Technology", John Wiley & Sons (1995)) que se está empleando en la presente memoria descriptiva, debe entenderse como una clase de disco circular que alberga sobre su superficie un conjunto de materiales sólidos, que pueden estar distribuidos de forma concéntrica o de espiral. Este término no pretende limitar las características de los discos o soportes, esto es, dimensiones, formateado, espaciado entre sólidos, a aquéllas que poseen los CD-ROM comerciales (US 4,719,615). La analogía con los soportes digitales tipo CD-ROM es hecha aquí por conveniencia para ilustrar las ventajas y campo de utilidades respecto a los métodos de caracterización de materiales sólidos por espectroscopía utilizados actualmente (US 5,471,455).

El disco puede requerir algún tipo de preformado, para definir los surcos, sectores, marcos, direcciones y otras características necesarias para albergar los materiales sólidos de forma ordenada y estandarizada. Estas características pueden permitir la detección de errores en la deposición de los materiales sobre el disco y durante la lectura, la detección de datos sobre la distribución sobre el soporte y su contenido, y permiten el control y sincronización del proceso computerizado de lectura (irradiación y detección). Una amplia variedad de formatos de datos en CD está

disponible, y la presente invención contempla el uso de cualquiera de estos u otros métodos que permitan la localización de los distintos materiales sobre el soporte.

El material del soporte (disco) puede estar hecho al menos parcialmente, o bien de un material que permita transmitir la luz a su través o bien un material reflectante (como un espejo), que únicamente refleje el haz incidente, sin producir otro tipo de modificación en este. Cuando la superficie del soporte es reflectante, permite realizar una doble irradiación sobre el material a caracterizar, permitiendo duplicar el efecto a cuantificar que sufre el haz de luz debido a la naturaleza del material atravesado.

Para este efecto pueden ser aplicados materiales de distinta naturaleza: materiales inorgánicos cerámicos amorfos o cristalinos, como por ejemplo lo son sílice, alúmina o carburo de silicio; materiales de naturaleza metálica, como por ejemplo son el oro, las aleaciones de acero, aluminio o titanio; materiales de naturaleza orgánica, como son todo tipo de materiales polímeros de moléculas orgánicas, como por ejemplo son el policarbonato, PTFE o resinas epoxídicas.

La capacidad de los sistemas modernos mecánico/ópticos para dirigir y localizar un haz de luz láser sobre superficies muy pequeñas con una gran precisión hace posible la irradiación de forma selectiva y reproducible de alrededor de  $10^9$  posiciones individuales en un único disco de unos doce centímetros de diámetro, como es el caso del sistema usado para la lectura de disco compactos (CD). Por ello, a pesar de que se repite 10 veces la información sobre cada CD-ROM con el fin de corregir errores de escritura y ruido, los sistemas actuales de dirección de luz láser permiten irradiar con precisión del orden de  $10^8$  materiales sólidos distintos en un único soporte de formato de disco compacto.

En una realización de la presente invención, un soporte, preferiblemente plano, y más preferiblemente de formato de disco compacto, previamente descrito, sobre cuya superficie se han sintetizado o depositado una pluralidad de materiales sólidos, es girado mientras un rayo láser realiza un barrido de la superficie al efectuar éste un movimiento radial. La posición radial del rayo de luz (láser), la posición angular del soporte y el tipo de radiación láser (rango de frecuencias, intensidad, polarización) están controlados por un ordenador, que dirige el proceso de lectura (caracterización) y gestiona la



información obtenida.

Para el movimiento giratorio preciso del soporte pueden ser necesarios medios tales como motores paso a paso (*steppers*). Asimismo, para el movimiento del haz láser son necesarios medios mecánicos y ópticos que aseguren el control y precisión de la posición irradiada en todo momento.

El área o superficie de cada material a caracterizar estará determinada por el grado de focalización que se puede alcanzar, lo que depende de la longitud focal de las lentes y la distancia desde las lentes hasta la superficie del material.

El haz de luz pasa a través del soporte traslúcido y el haz saliente puede detectarse. Previamente a esta detección, este haz saliente puede descomponerse a través de medios ópticos para detectar por separado las distintas frecuencias que pueden integrar el haz de luz saliente. El proceso de caracterización espectroscópico múltiple se basa en el hecho de que la luz que pasa a través del material sólido sufre cambios que dependen de la misma naturaleza del material y/o por la presencia de moléculas adsorbidas sobre éste. Este cambio es determinado por un detector adecuado, y, posteriormente, puede ser convertido en señales digitales que son gestionadas y almacenadas por un computador. Las propiedades que pueden ser alteradas de un haz de luz pueden ser su intensidad, ángulo de polarización, longitud de onda y la fase.

En otra aplicación de la presente invención, el rayo láser puede estar polarizado linealmente, y la polarización de fluorescencia de un material puede ser detectada.

La luz láser al pasar a través de un material puede experimentar cambios en su fase, debido al cambio del índice de refracción del material con respecto al aire. Este tipo de cambios en la fase de la onda electromagnética puede ser detectados por interferometría. (US 5,413,939). Este es el principio de funcionamiento de los actuales lectores de CD-ROM y discos compacto de audio, basados en métodos de interferometría para distinguir entre *pits* y *lands*. (US 5,471,455).

Otra modalidad de funcionamiento del presente sistema, consiste en la medida de la fluorescencia de los materiales, es decir, en hacer incidir una radiación sobre el material y luego detectar la radiación emitida por el sólido al cesar de ser irradiado, esto puede ser llevado a cabo, por ejemplo, con dispositivos CCD (*charge-coupled device*)

(US 6,339,633, US 6,335,757 ó EP1168833) o con una fotocélula. (ejemplo del lector "GeneArray" de Hewlett Packard (Palo Alto, CA))

La señal de lectura de la respuesta a la irradiación de los distintos materiales puede ser corregida con blancos para evitar la influencia del material del soporte. Para  
5 el caso de los sistemas comerciales de lectura de discos compactos de música y CD-ROMs se utiliza la codificación EFM (modulación *eight to fourteen*).

La frecuencia o rango de frecuencias de la radiación láser será escogida en función del tipo de caracterización que se desee realizar, por ejemplo, se puede elegir una determinada frecuencia en el rango de la luz infrarroja para estudiar determinados  
10 enlaces OH presentes en un material. Asimismo, mediante el uso de distintas frecuencias, bien mediante el uso de distintos láseres (simultánea o secuencialmente) o bien mediante el uso de un láser de frecuencia ajustable, es posible una caracterización más completa. También de aplicación para los medios de radiación de la presente invención son los dispositivos láseres capaces de generar radiación con rangos amplios  
15 de longitud de onda, como es, por ejemplo, el dispositivo láser que emite en el rango de infrarrojo descrito por C. Gmachi et al. (Nature, vol. 415, 883-887 (21 Feb 2002)). Se contempla el uso de ondas electromagnéticas de cualquier frecuencia, desde ultravioletas, infrarrojos, luz visible, rayos X, etc.

La presente invención incluye la aplicación de técnicas de caracterización de  
20 fluorescencia de rayos X. A través de estas técnicas es posible estimar la composición de la librería de materiales soportados.

En el caso de aplicación de pulsos de radiación, la intensidad y duración, es decir, potencia y longitud del pulso de radiación requerida dependerá de numerosos factores tales como naturaleza de los materiales a caracterizar, sistema y modalidad de  
25 detección, velocidad de giro del soporte, área de material, etc.

Una modalidad destacable de la presente invención, es la posibilidad de efectuar el proceso de radiación cuando el soporte con los distintos materiales sólidos se encuentra en presencia de una atmósfera determinada (gases, vapores), que puede ser estática o renovada gracias a un flujo de dichos gases o vapores. De esta forma es  
30 posible realizar también un seguimiento *in situ* de la interacción del sólido con las

distintas moléculas, e incluso si existe reacción química, determinar indirectamente la actividad catalítica de cada uno de la pluralidad de materiales. Para este efecto, el sistema dispone de los medios necesarios para poder controlar y regular la temperatura de los materiales, así como de medios para regular la presión (vacío o sobrepresión) en la cámara donde está ubicado el soporte con los materiales. De esta forma, es posible el uso de moléculas sonda, que permite el estudio de la interacción de los distintos sólidos con ellas, técnica ésta utilizada comúnmente para estudios de acidez, basicidad, etc.

Asimismo, los medios para regular la temperatura, presión y tipo de atmósfera en la que se encuentran los materiales, pueden ser de uso para diferentes tratamientos físico/químicos del conjunto de materiales previamente a la caracterización espectroscópica.

Otra realización de la presente invención contempla la posibilidad de medir la emisión de electrones (ionización) como respuesta a una irradiación láser, al someter al soporte a un determinado campo eléctrico (constante o variable). Esto es posible sin más que poner un electrodo a una determinada distancia del soporte (aplicándose una determinada diferencia de potencial entre ambos) y midiendo la corriente de electrones generada al hacer incidir la radiación (láser) sobre los materiales. También de interés es la posibilidad de medir la energía cinética (eV) con que son liberados los electrones de la superficie. Asimismo, también es posible medir la radiación reflejada/absorbida o fluorescencia. Este tipo de ensayo, daría información sobre la facilidad con que el material cede electrones, lo que está correlacionado con su actividad catalítica en determinadas reacciones químicas.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

A continuación, se describirán características de realizaciones de la presente invención en base a unas figuras, en las que

la figura 1 es una vista esquemática en planta de un soporte según una primera realización de la invención;

la figura 2 es una vista esquemática en sección transversal por la línea A-A' que aparece en la figura 1;

la figura 3 es una vista esquemática en planta de un soporte según una segunda realización de la invención;

la figura 4 es una vista esquemática en sección transversal por la línea B-B' que aparece en la figura 2;

5 la figura 5 es una vista esquemática en perspectiva superior de un soporte según una tercera realización de la invención;

la figura 6 es una vista esquemática en sección transversal por la línea C-C' que aparece en la figura 5;

10 la figura 7 es una vista esquemática en sección transversal ampliada del detalle D mostrado en la figura 6;

la figura 8 es una vista esquemática en sección de un aparato de la invención según una primera realización;

la figura 9 es una vista esquemática en sección de un aparato de la invención según una segunda realización;

15 la figura 10 es una vista esquemática en sección de un aparato de la invención según una tercera realización.

En estas figuras, aparece una pluralidad de referencias numéricas para identificar los siguientes elementos:

- 1 soporte
- 20 1a superficie portamuestras del soporte
- 1b recubrimiento de la superficie portamuestras
- 2 orificio central de montaje del soporte
- 3a ubicaciones para muestras, en forma de depresiones puntuales en la superficie portamuestras, sectorialmente dispuestas en el soporte
- 25 3b ubicaciones para muestras, en forma de depresiones semicirculares en la superficie portamuestras, sectorialmente dispuestas en el soporte
- 3c ubicaciones para muestras, en forma de surcos en espiral en la superficie portamuestras, sectorialmente dispuestas en el soporte
- 3d tabiques entre ubicaciones
- 30 3e separaciones entre ubicaciones

- 4 muestras
- 5 aparato
- 6 cámara interior del aparato
- 7 medios de irradiación
- 5 7a medios de desplazamiento radial para los medios de radiación
- 8 medios de detección y registro
- 8a medios de desplazamiento radial para los medios de detección y registro
- 9a medios de regulación térmica
- 9b medios de regulación de fluidos gaseosos
- 10 9c salida de gases
- 10a motor de accionamiento
- 10b mecanismo de acoplamiento
- 10c vástago de accionamiento
- 11 medios magnetizadores

15

### **MODOS DE REALIZAR LA INVENCION**

Como puede observarse, las figuras 1 a 9 de la presente solicitud ilustran diversas realizaciones y aspectos de soportes realizados de acuerdo con la presente invención.

20 Así, en las figuras 1 y 2 puede apreciarse una primera realización en la que el soporte 1 es un disco plano que presenta una superficie portamuestras 1a en las que están previstas ubicaciones 3a para muestras en sectores que rodean sectorial y radialmente los medios de acoplamiento reversible del soporte a medios de accionamiento para conferir un movimiento rotatorio controlado al soporte, constituidos  
25 por un orificio central 2.

Las figuras 2 y 3 muestran una segunda realización del soporte 1 en forma de disco plano en el que las ubicaciones 3b para las diferentes muestras 4 están formadas por una serie de depresiones semicirculares y dispuestas concéntricamente en la superficie portamuestras 1a alrededor del orificio central 2 de montaje. Las ubicaciones  
30 3b están separadas entre sí por tabiques 3d y por separaciones 3e.

Las figuras 5, 6 y 7 muestran una tercera realización del soporte 1, de acuerdo con cuya realización la superficie portamuestras 1a del soporte 1 está recubierta por un recubrimiento 1b transparente. En la realización mostrada en estas figuras, las diferentes muestras 4 están dispuestas en ubicaciones 3c de un surco en espiral alrededor del orificio central 2, estando delimitados los surcos entre sí mediante el tabique de separación 3d. El recubrimiento 1b está fabricado de un material capaz de resistir las temperaturas y demás condiciones de los ensayos a los que se someten las muestras 4, y de no interferir negativamente con la irradiación aplicada en tales ensayos.

Las figuras 8, 9 y 10 muestran realizaciones del aparato 5 para la caracterización por irradiación, diseñado para realizar ensayos de muestras 4 dispuestas en los soportes 1 en forma de disco plano de la invención.

En la figura 8 se ilustra un aparato 5 que comprende una cámara interior 6 en la que están dispuestos medios de regulación térmica 9a así como medios de irradiación 7 dispuestos en primeros medios de desplazamiento radial 7a emergentes del techo de la cámara 6. En la parte inferior de la cámara 6 y en una posición enfrentada a la de los medios de irradiación 7, emergen hacia arriba unos medios de detección y registro 8 dispuestos en segundos medios de desplazamiento radial 8a los cuales son susceptibles de desplazar a los medios de detección y registro 8 de forma sincronizada el desplazamiento de los medios de irradiación 7 por los primeros medios de desplazamiento 7a. De esta manera, la irradiación emitida por los medios de irradiación 7 siempre será recogida por los medios de detección y registro 8.

Entre los medios de irradiación 7 y los medios de detección y registro 8, se encuentra un soporte 1 transparente, acoplado a un mecanismo de acoplamiento 10b previsto en el extremo superior de un vástago de accionamiento 10c accionado por un motor de accionamiento 10a.

Los medios de irradiación 7, los medios de detección y registro, los medios de regulación térmica 9a, los medios de desplazamiento radial 7a,8a y el motor 10a, están conectados a un sistema de control (no mostrado en las figuras) que controla los parámetros de estos elementos en función del ensayo que se realiza y en función de las diversas muestras que se encuentran en ubicaciones predeterminadas en la superficie

portamuestras la del soporte 1.

Para realizar el ensayo, el motor de accionamiento 10a rota el soporte 1 y los medios de irradiación 7 se desplazan de derecha a izquierda, o viceversa, de forma sincronizada con los medios de detección y registro 8, a lo largo de un radio del soporte 1. De tal forma y por la rotación del soporte 1, cada muestra pasa entre los medios de irradiación 7 y los medios de detección y registro 8, de manera que todas las muestras quedan sometidas a la evaluación. Dado que el sistema de control conoce la ubicación y el tipo de cada muestra, podrá evaluar individualmente cada muestra irradiada.

La realización del aparato 5 mostrado en la figura 9 está diseñada para evaluar muestras por reflexión de una radiación, y comprende los mismos elementos básicos que la realización mostrada en la figura 8, a excepción de que no se muestran los medios de regulación térmica y con la diferencia de que los medios de irradiación 7 y los medios de detección y registro, están dispuestos en medios de desplazamiento radial 7a,8a. Además, la realización del aparato 5 mostrada en la figura 9 ilustra esquemáticamente medios de regulación de fluidos gaseosos 9b,9c y medios magnetizadores 11. Estos medios también son gobernados por el sistema de control más arriba descrito.

Como puede observarse, los medios de irradiación 7 están dispuestos de tal forma que la radiación 7 incide inclinadamente sobre la superficie portamuestras 1a desde la que se refleja hacia los medios de detección y registro 8. Los medios magnetizadores 11 dispuestos debajo del soporte 1 pueden crear, en función de las condiciones previstas para el ensayo, un determinado campo magnético para modificar el efecto de la radiación sobre el material o viceversa.

El sistema de regulación de fluidos gaseosos 9b,9c introduce el fluido, tal como por ejemplo un gas inerte, a la cámara interior 6 y evacua el fluido por la salida de gases 7.

La realización del aparato 5 mostrada en la figura 10 se diferencia de la de la figura 9 sólo en que los medios de irradiación 7 y los medios de detección y registro 8 están combinados en un sólo elemento dispuesto perpendicularmente a la superficie portamuestras 1a, de manera que la radiación reflejada perpendicularmente por la

superficie portamuestras tiene el mismo recorrido que el haz de radiación incidente, hasta que el haz reflejado es separado de la radiación incidente por medios ópticos y detectado.



**REIVINDICACIONES**

1. Un soporte rotatorio para portar una pluralidad de muestras (4) de materiales sólidos para la caracterización de dichos materiales por espectroscopía caracterizado porque comprende
- 5 una pluralidad de ubicaciones (3a,3b,3c) para el depósito directo de al menos una muestra (4) en cada ubicación (3a,3b,3c),
- un soporte plano (1) con una superficie portamuestras (1a) que comprende las ubicaciones (3a,3b,3c) para las muestras (4), estando definida cada ubicación (3a,3b,3c) en una posición predeterminada, y
- 10 medios de acoplamiento (10b) reversible del soporte (1) a medios de accionamiento (10a) para conferir un movimiento rotatorio controlado al soporte (1),
- teniendo el soporte (1) una extensión horizontal al menos dos veces y media mayor que su altura.
- 15 2. Un soporte según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos parte de las ubicaciones (3a,3b) están distribuidas sectorialmente en la superficie portamuestras (1a).
3. Un soporte según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque al menos parte de
- 20 las ubicaciones (3c) están distribuidas en espiral y concéntricamente en la superficie portamuestras (1a) alrededor de un eje de giro del soporte (1).
4. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al menos parte de las ubicaciones (3a,3b,3c) está definida por depresiones en la
- 25 superficie portamuestras.
5. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al menos parte de las ubicaciones (3b,3c) está definida entre tabiques (3d) sobresalientes de la superficie portamuestras.

6. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al menos parte de las muestras (4) está depositada en las ubicaciones (3a,3b,3c) en la superficie portamuestras (1a) en forma de película fina de sólidos.
- 5 7. Un soporte según la reivindicación 6, caracterizado porque la película fina ha sido aplicada mediante una técnica de deposición seleccionada entre serigrafía, litografía, microserigrafía, microlitografía, y combinaciones de las mismas.
8. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado  
10 porque al menos parte de las muestras (4) ha sido depositada en las ubicaciones (3a,3b,3c) de la superficie portamuestras (1a) en forma de microgotas que comprenden disoluciones de compuestos precursores que formarán sólidos.
9. Un soporte según la reivindicación 8, caracterizado porque las microgotas han  
15 sido aplicadas mediante una técnica de inyección.
10. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el soporte (1) consiste al menos parcialmente de un material transparente a determinadas ondas electromagnéticas.  
20
11. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el soporte (1) consiste al menos parcialmente de un material reflectante
12. Un soporte según la reivindicación 11, caracterizado porque el material  
25 reflectante refleja un haz de luz incidente sin modificar dicho haz.
13. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el soporte (1) es un soporte circular plano.
- 30 14. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado

porque el soporte (1) tiene el formato de un cospel de disco compacto.

15. Un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque está fabricado en un material termorresistente a temperaturas entre -200 a 500°C.

5

16. Un aparato para la caracterización por irradiación de materiales sólidos dispuestos en un soporte de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque comprende

medios de irradiación (7) para aplicar al menos una radiación controlada a las  
10 muestras (4),

medios de detección y registro (8) de al menos un primer efecto producido por la radiación sobre las muestras (4) dispuestas en el soporte (1),

medios de control para controlar al menos un parámetro del aparato seleccionado entre temperatura, presión y composición química de la atmósfera en contacto con las  
15 muestras,

medios de accionamiento (10a,10b) para conferir un movimiento rotatorio controlado a al menos un soporte (1).

17. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de control comprenden medios de regulación térmica (9a) susceptibles de mantener las  
20 muestras (4) a una temperatura en un rango desde -200°C hasta 500°C.

18. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de control comprenden medios de regulación de fluidos gaseosos (9b,9c) para regular la  
25 composición de fluidos gaseosos en contacto con la superficie portamuestras (1a) del soporte (1) y/o de las muestras (4).

19. Un aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque comprende medios magnetizadores (11) para poder someter a las  
30 muestras (4) a un campo magnético.

20. Un aparato según la reivindicación 19, caracterizado porque el campo magnético es constante.
- 5 21. Un aparato según la reivindicación 19, caracterizado porque el campo magnético es variable.
22. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de irradiación (7) están diseñados para irradiar las muestras (4) con radiaciones  
10 seleccionadas entre ondas electromagnéticas, electrones, otro tipo de partículas, y combinaciones de los mismos.
23. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de irradiación (7) comprenden al menos un dispositivo emisor de rayos láser.  
15
24. Un aparato según la reivindicación 23, caracterizado porque el dispositivo emisor de rayos láser comprende medios de ajuste para ajustar la frecuencia o el rango de frecuencias de emisión del rayos láser.
- 20 25. Un aparato según la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de irradiación (7) son medios generadores de luz monocromática.
26. Un aparato según la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de irradiación (7) son medios generadores de luz polarizada.  
25
27. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de detección y registro (8) comprenden al menos un sistema óptico para descomponer luz en distintas longitudes de onda.
- 30 28. Un aparato según la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de

irradiación (7) son capaces de producir pulsos precisos de radiación

29. Un aparato según la reivindicación 16, caracterizado porque los medios de irradiación (7) permiten irradiar varias muestras simultáneamente.

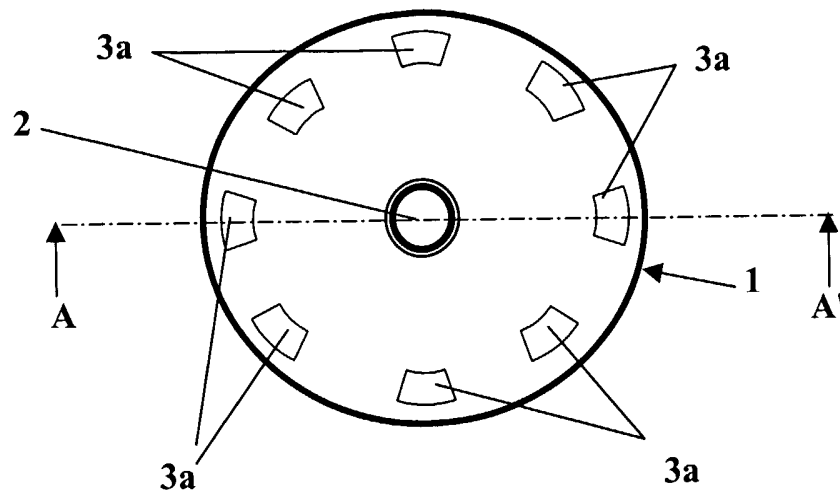


Fig. 1

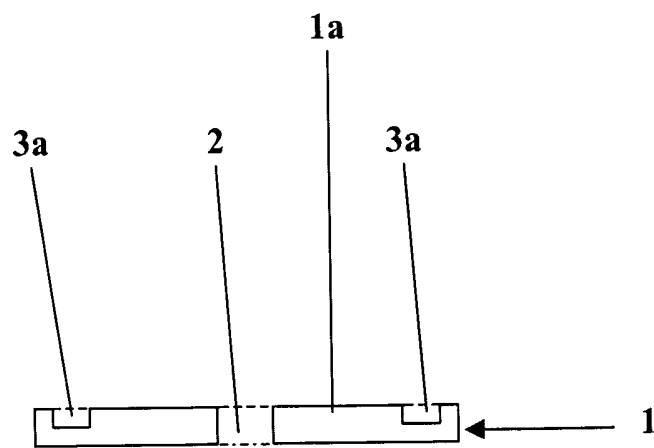


Fig. 2

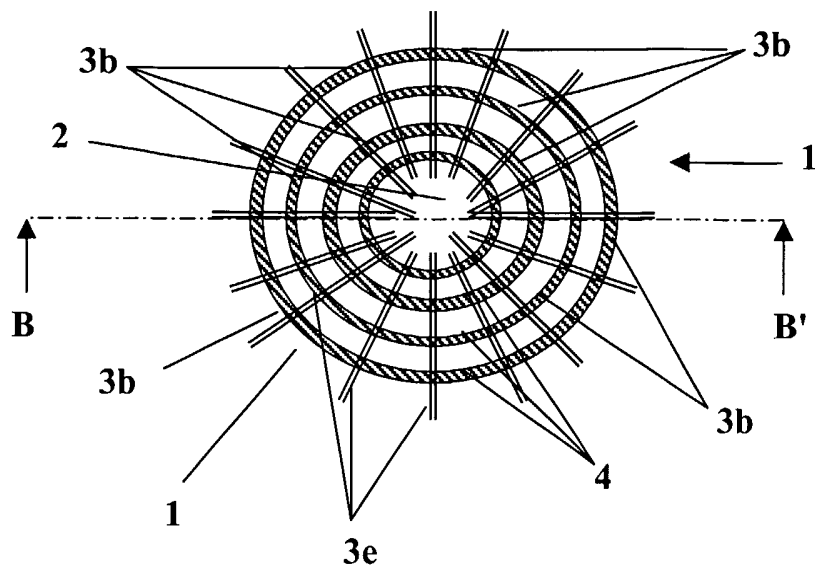


Fig. 3

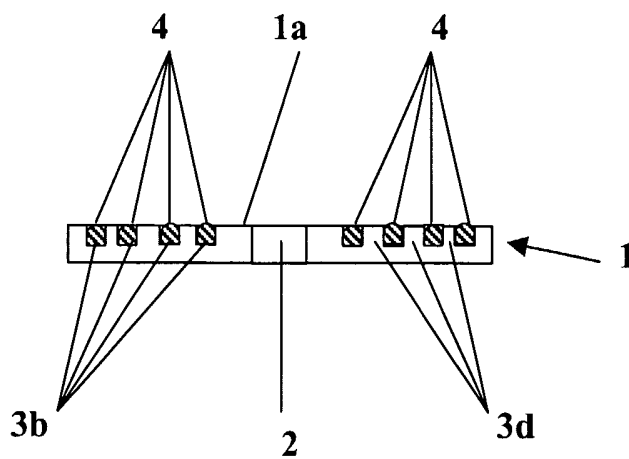


Fig. 4

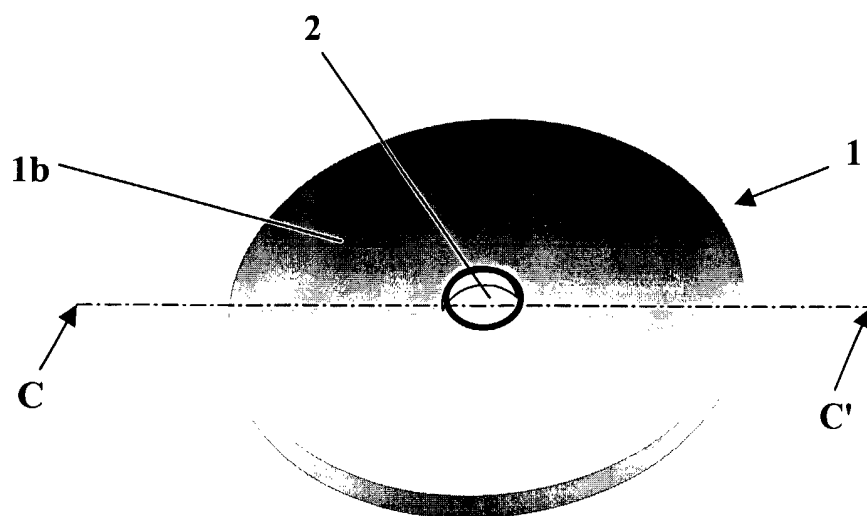


Fig. 5

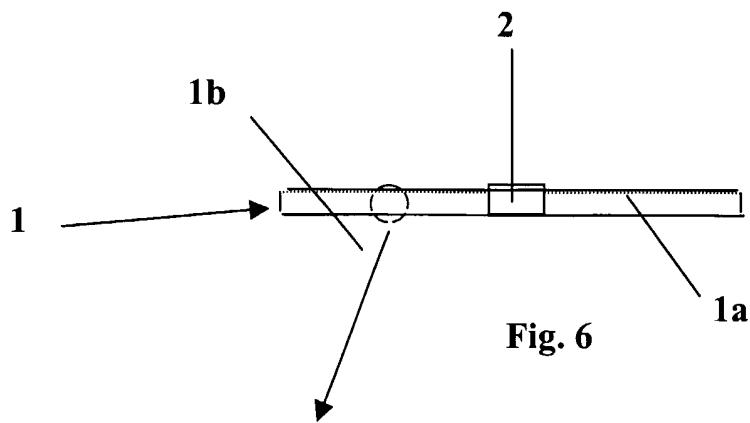


Fig. 6

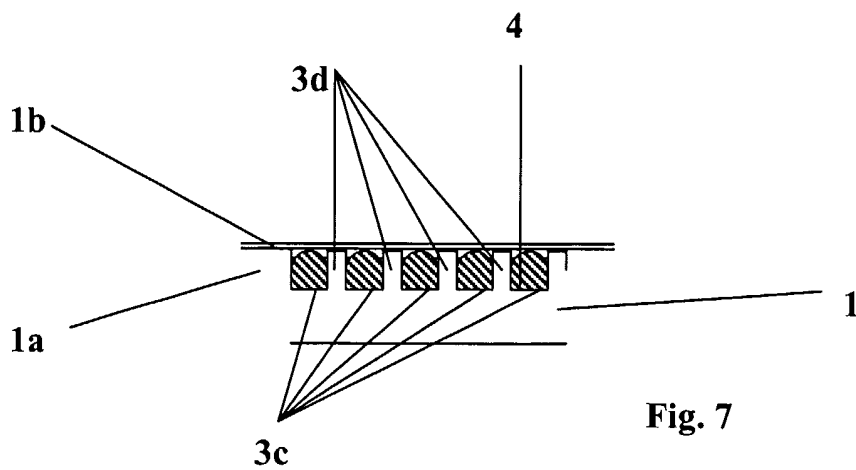


Fig. 7



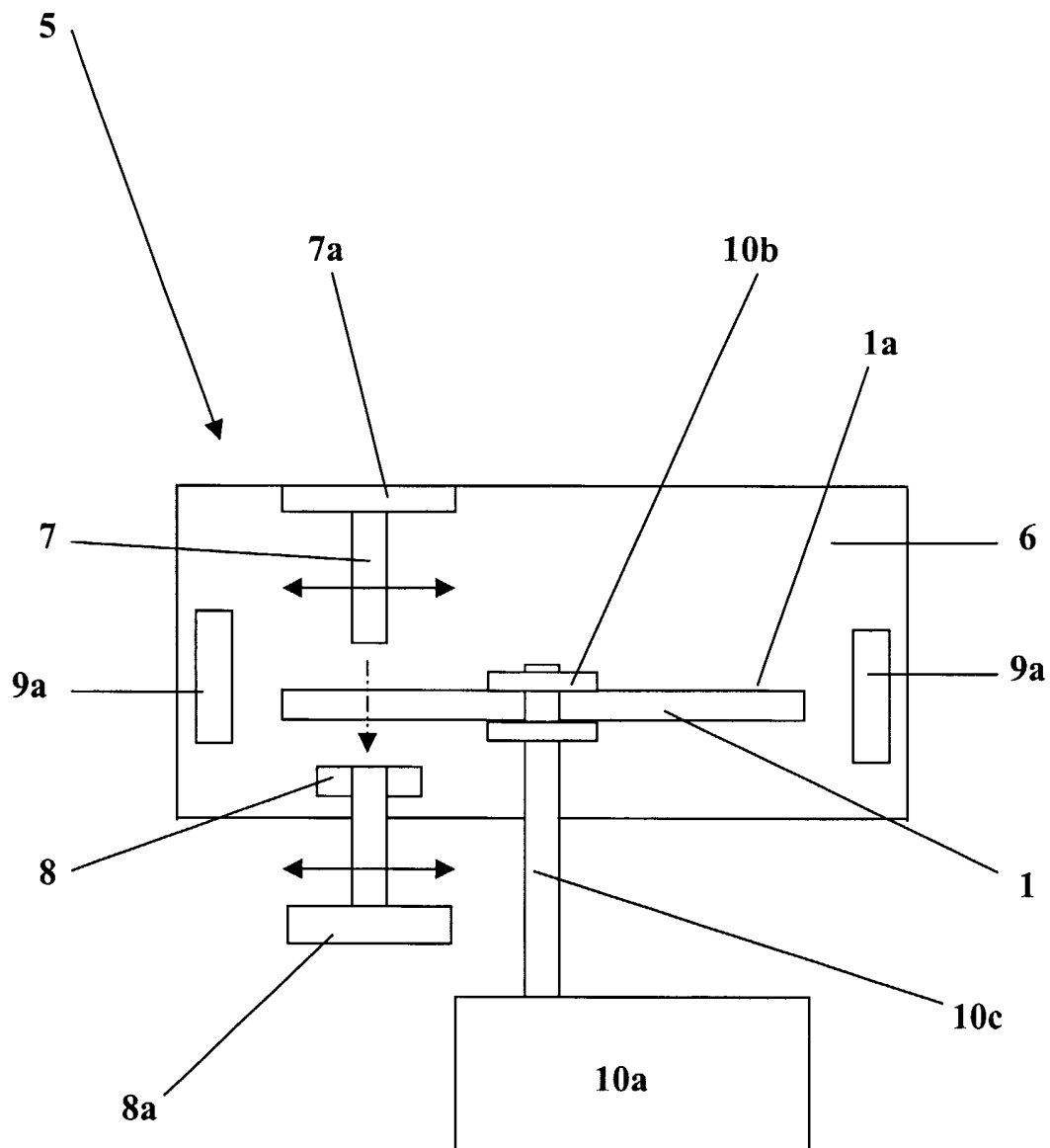


Fig. 8

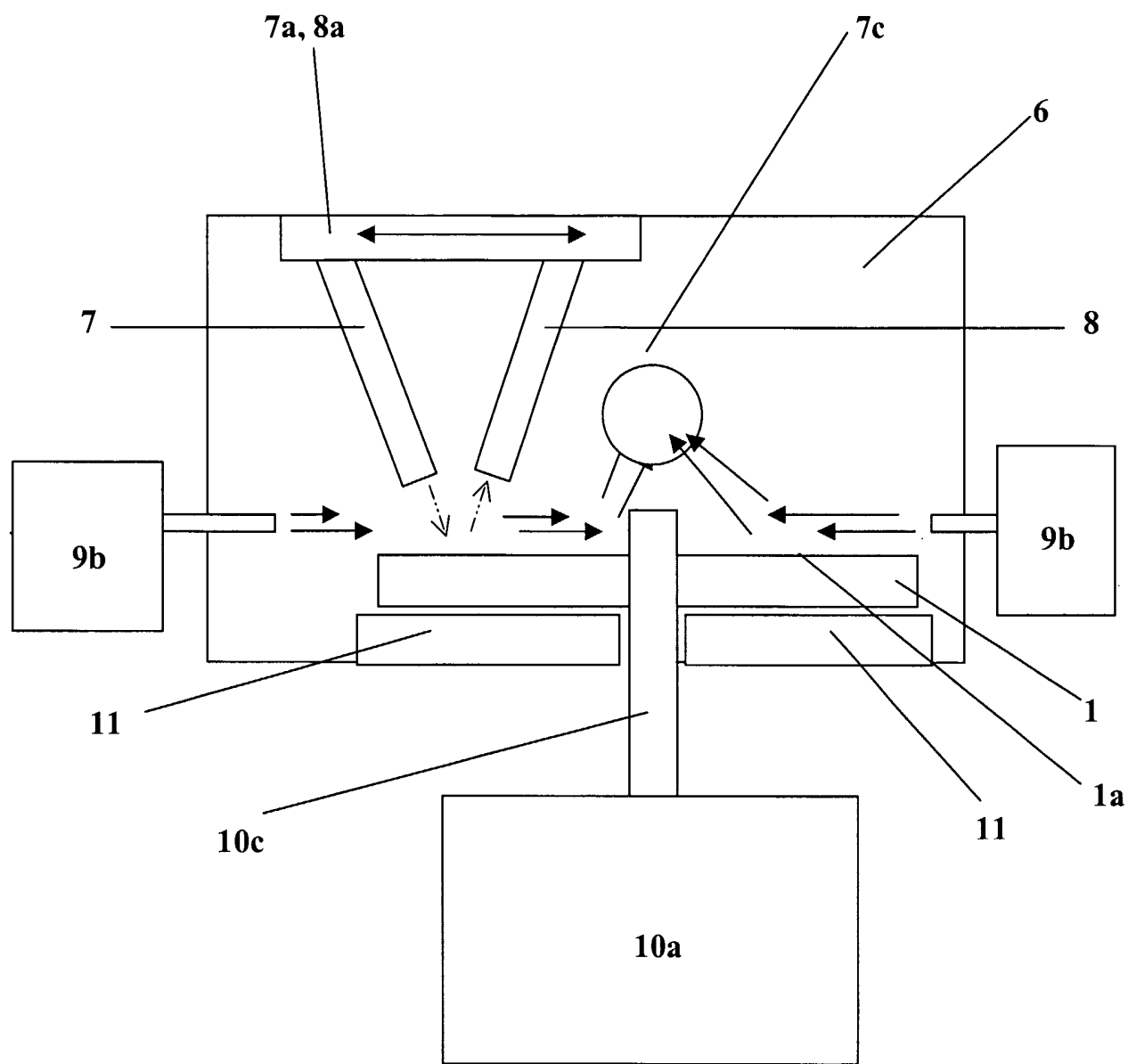


Fig. 9

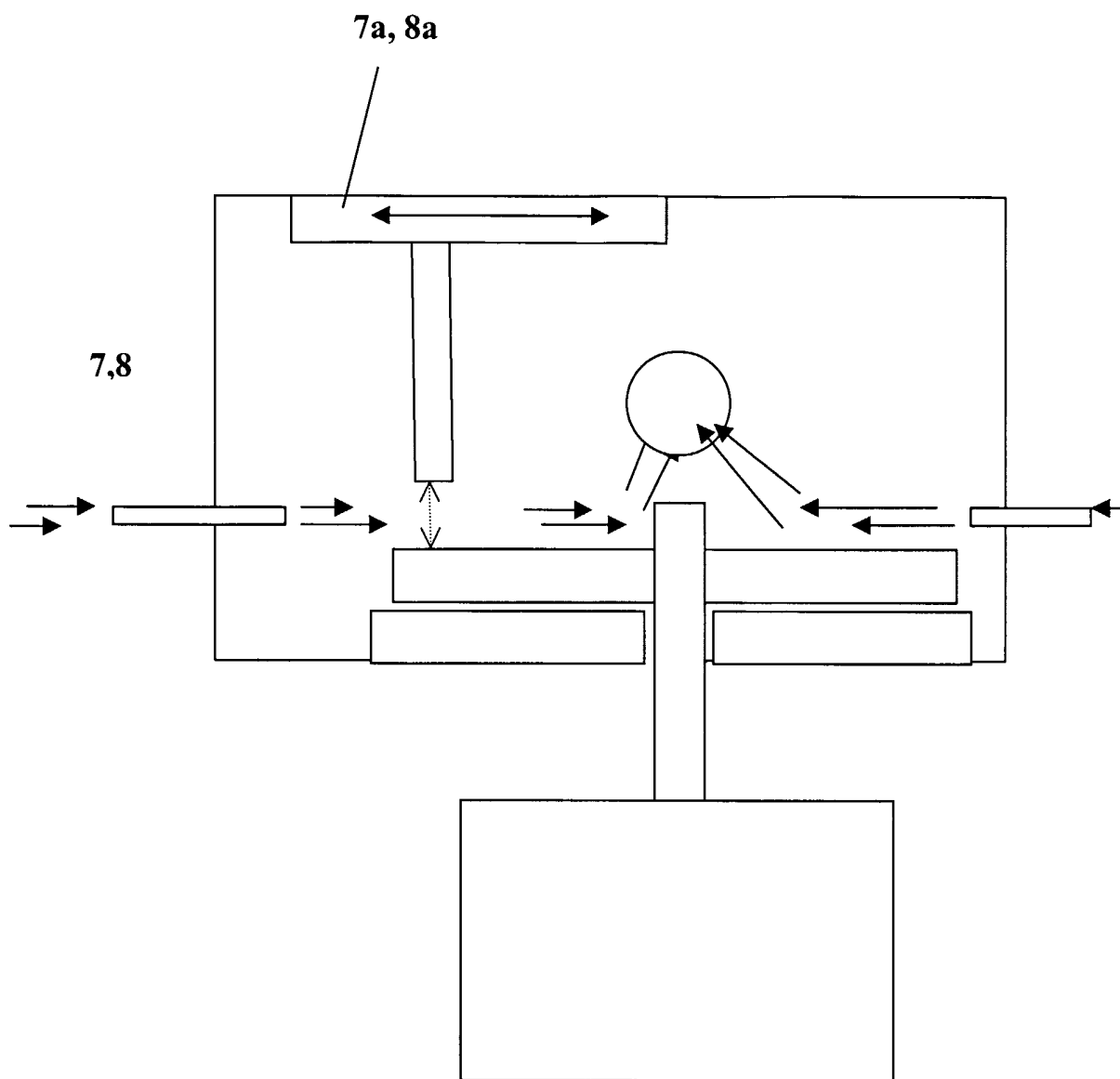


Fig. 10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/ES/03/00365**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**Int.Cl.7 601N 35/02**  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**Int.Cl.7 601N 35**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
**EPODOC, WPI, PAJ, CIBEPAT**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6004617 A (SCHULTZ et al.) 21.12.1999, <b>the whole document</b>	1-29
A	WO 01/32320 A1 (AVERY DENNISON CO.) 10.05.2001, <b>the whole document</b>	1-29
A	US 6063633 A (WILSON III) 16.05.2000, <b>the whole document</b>	1-29
A	US 2001/0044106 A (SCHULTAZ et al.) 22.11.2001, <b>the whole document</b>	1-29
A	WO 99/19724 A1 (CHEMICALS LIMITED) 22.04.1999, <b>the whole document</b>	1-29

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search <b>30 October 2003 (30.10.03)</b>	Date of mailing of the international search report <b>14 November 2003 (14.11.03)</b>
--	--

Name and mailing address of the ISA/ <b>European Patent Office</b>	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES/03/00365

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6004617 A	21.12.1999	None	
<hr/> WO 0132320 A1	<hr/> 10.05.2001	<hr/> US2003134033 A1 AU200114471 A US2001034063 A1 EP1242192 A1 JP2003513257T T	<hr/> 17.07.2003 14.05.2001 25.10.2001 25.09.2002 08.04.2003
<hr/> US 6063633 A	<hr/> 16.05.2000	<hr/> EP0883806 B1 WO9732208 A1 AU1967997 A EP0883806 A1 CN1226966 A JP2000506265T T US6333196 B1 US2002127725 A1 US6514764 B1 US6605470 B1 US6623967 B1 US6623968 B1 US6623969 B1 US6623970 B1	<hr/> 08.10.2003 04.09.1997 16.09.1997 16.12.1998 25.08.1999 23.05.2000 25.12.2001 12.09.2002 04.02.2003 12.08.2003 23.09.2003 23.09.2003 23.09.2003 23.09.2003
<hr/> US 2001044106 A	<hr/> 22.11.2001	<hr/> NINGUNO	
<hr/> WO 9919724 A1	<hr/> 2.04.1999	<hr/> AU9449498 A EP1019713 A1 NO200001787 A CN1281551 A NZ503731 A AU736438 B KR2001031021 A JP2001520380T T BR9812909 A MX2000003522 A	<hr/> 03.05.1999 19.07.2000 09.06.2000 24.01.2001 25.05.2001 26.07.2001 16.04.2001 30.10.2001 05.02.2002 01.09.2001
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud nacional nº  
PCT/ES/03/00365

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> G01N 35/02

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP<sup>7</sup> G01N 35

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

**EPODOC, WPI, PAJ, CIBEPAT**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones
A	US 6004617 A (SCHULTZ et al.) 21.12.1999, todo el documento.	1-29
A	WO 01/32320 A1 (AVERY DENNISON CO.) 10.05.2001, todo el documento.	1-29
A	US 6063633 A (WILSON III) 16.05.2000, todo el documento.	1-29
A	US 2001/0044106 A (SCHULTAZ et al.) 22.11.2001, todo el documento.	1-29
A	WO 99/19724 A1 (CHEMICALS LIMITED) 22.04.1999, todo el documento.	1-29

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" Documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional: 30 de octubre de 2003

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional  
**14 NOV 2003 14. 11. 03**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado: **Manuel Fluvià Rodríguez**

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
nº de fax +34 91 3495304

nº de teléfono + 34 91 3495386

**INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES/03/00365

Documento de patente citado En el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US 6004617 A	21.12.1999	NINGUNO	
WO 0132320 A1	10.05.2001	US2003134033 A1 AU200114471 A US2001034063 A1 EP1242192 A1 JP2003513257T T	17.07.2003 14.05.2001 25.10.2001 25.09.2002 08.04.2003
US 6063633 A	16.05.2000	EP0883806 B1 WO9732208 A1 AU1967997 A EP0883806 A1 CN1226966 A JP2000506265T T US6333196 B1 US2002127725 A1 US6514764 B1 US6605470 B1 US6623967 B1 US6623968 B1 US6623969 B1 US6623970 B1	08.10.2003 04.09.1997 16.09.1997 16.12.1998 25.08.1999 23.05.2000 25.12.2001 12.09.2002 04.02.2003 12.08.2003 23.09.2003 23.09.2003 23.09.2003 23.09.2003
US 2001044106 A	22.11.2001	NINGUNO	
WO 9919724 A1	22.04.1999	AU9449498 A EP1019713 A1 NO200001787 A CN1281551 A NZ503731 A AU736438 B KR2001031021 A JP2001520380T T BR9812909 A MX2000003522 A	03.05.1999 19.07.2000 09.06.2000 24.01.2001 25.05.2001 26.07.2001 16.04.2001 30.10.2001 05.02.2002 01.09.2001