

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 299**

51 Int. Cl.:

C08J 7/12 (2006.01)

H01L 21/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06820167 .2**

96 Fecha de presentación: **09.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1948720**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2008**

54 Título: **UTILIZACIÓN DE UNA SAL DE DIAZONIO EN UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES AISLANTES O SEMICONDUCTORAS, Y PRODUCTOS ASÍ OBTENIDOS.**

30 Prioridad:
26.10.2005 FR 0510914

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

73 Titular/es:
Alchimer
Z.I. La Bonde 15, rue du Buisson aux Fraises
91300 Massy, FR y
Alchimedics

72 Inventor/es:
BUREAU, Christophe y
PINSON, Jean

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 373 299 T3

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

DESCRIPCIÓN

Utilización de una sal de diazonio en un procedimiento de modificación de superficies aislantes o semiconductoras, y productos así obtenidos.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de modificación de superficies aislantes o semiconductoras o de compuestos binarios o ternarios, en particular, por el injerto de un grupo aromático procedente de una sal de diazonio que lleva dicho grupo aromático, así como los productos obtenidos.

10 El electroinjerto permite la funcionalización de superficies conductoras de la electricidad. Una de las ventajas considerables del electroinjerto es que la energía que permite a la vez la formación de los enlaces de interfaz y el crecimiento de las películas se aporta a nivel de la superficie: por lo tanto es la propia superficie la generadora de su propia funcionalización. Esta propiedad tiene como consecuencia, por ejemplo, que las capas electroinjetadas se adapten con gran precisión a la topología de las superficies sobre las cuales se han realizado, incluso a escalas nanométricas. A escala macroscópica, también tiene como consecuencia que el electroinjerto permita revestimientos sobre piezas que tengan una forma de complejidad arbitraria con la misma calidad en todas partes: en todas partes donde la superficie de la pieza esté en contacto con la solución de electroinjerto, se produce la formación de una película electroinjetada.

20 Evidentemente es imposible realizar el electroinjerto sobre superficies de aislantes, por lo menos bajo su forma habitual, dado que la activación de un aislante es imposible por medios eléctricos.

25 Con el fin de proponer funcionalizaciones de calidad similar sobre cualquier tipo de superficie, es necesario desarrollar procedimientos de injerto sobre aislantes buscando, ya sea en los precursores moleculares, o bien en las técnicas de activación de las superficies, especificidades que permitan conservar los elementos esenciales constatados para el electroinjerto: enlace de interfaz (covalente o no), conformidad, homogeneidad, etc.

30 El electroinjerto (eGTM) de las sales de diazonio efectuado sobre carbono (Pinson J., Podvorica F., *Chem Soc. Rev.*, 2005, 34, 429; Allongue P., Delamar M., Desbat B., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Savéant J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 201; Liu Y. C., McCreery R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 11254; Saby C., Ortiz B., Champagne G. Y., Bélanger D., *Langmuir*, 1997, 13, 6803), sobre metal (Adenier A., Bernard M.-C., Chehimi M. M., Deliry E., Desbat B., Fagebaume O., Pinson J., Podvorica F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4541; Bernard M. C., Chaussé A., Cabet-Deliry E., Chehimi M. M., Pinson J., Podvorica F., Vautrin-UI C., *Chem. Mat.* 2003, 15, 3450; Marwan J., Addou T., Belanger D., *Chem. Mater.*, 2005, 17, 2395) y sobre semiconductores (Henry de Villeneuve C., Pinson J., Allongue P., *J. Phys Chem.*, 1997, 101, 2415) sólo es aplicable a superficies conductoras o semiconductoras. El injerto espontáneo o térmico (es decir, sin inducción electroquímica o fotoquímica) de grupos arilos sobre la superficie de carbono ya ha sido puesta en evidencia (Solicitudes internacionales WO 96/18688, WO 96/18690, WO 96/18674, WO 96/18695, WO 97/47692, WO 97/47698, WO 98/34960, WO 99/07794, WO 99 23,174, WO 0053681 ; y patentes US 5 672 198, US 5 713 988, US 5 698 016, US 5 851 280, US 5 885 355, US 6 110 994).

45 La simple introducción de negro de carbono en una solución de sal de diazonio permite modificar la superficie del carbono por adhesión de los grupos arilos procedentes de la sal de diazonio. Esta reacción de injerto espontáneo se extendió a metales y semiconductores, en particular, el silicio (Bahr J. L. et Tour J. M., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3823; Bahr J. L., Yang J., Kosynkin D. V., Bronikowski M. J., Smalley R. E., Tour J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6536; Dyke C. A., Tour J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1156 ; Dyke C. A., Tour J. M., *Nano Letters*, 2003, 3, 1215 ; Strano M. C., Dyke C. A., Ursa M. L., Barone P. W., Allen M. J., Shan H., Kittrell C., Hauge R. H., Tour J. M., Smalley R. E., *Science*, 2003, 301, 1519 ; Fan F.-R., Yang J., Lintao C., Price D. W., Dirk S. M., Kosynkin D. V., Yao Y., Rawlett A. M., Tour J. M., Bard A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 5550 ; Solicitud de patente en Estados Unidos publicada el 5 de febrero de 2004 bajo el número US 2004/0023479A1 ; Adenier A., Cabet-Deliry E., Chaussé A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI C., *Chem. Mat.*, 2005, 17, 491; Hurlley B. L., McCreery R. L., *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 15, B252-B259).

55 Sin embargo, se observó que este injerto espontáneo se producía ya que el objeto, conductor o semiconductor es, en su potencial de circuito abierto (potencial que adopta espontáneamente cuando se sumerge solo en la solución que contiene la sal de diazonio), suficientemente reductor para reducir espontáneamente las sales de diazonio, según el mismo mecanismo que el observado durante la reducción electroquímica. El injerto espontáneo de las sales de diazonio sobre las superficies es por lo tanto un caso particular del injerto electroquímico, y por lo tanto sólo se hace para algunos materiales, que tienen un potencial de circuito abierto suficientemente catódico en un baño de sal de diazonio. Para estos materiales, el injerto por vía electroquímica, y no solamente espontáneo, no hace más que acelerar la reacción de injerto que se produce en cualquier caso sin sollicitación electroquímica.

60 Desde este punto de vista, se observa por otra parte que las velocidades de reacción de injerto espontáneo de las sales de diazonio sobre las superficies en su potencial de circuito abierto son lentas: una hora o incluso más para poder obtener una tasa de cobertura máxima sobre la superficie.

Sería sin embargo muy interesante poder modificar de la misma forma aislantes tales como los polímeros orgánicos o las superficies de óxidos, lo que permitiría modificar su superficie confiriéndoles propiedades específicas y conservando al mismo tiempo las propiedades mecánicas y eléctricas del material.

5 La patente US 6,555,175 se refiere a un procedimiento para tratar materias poliméricas que incluye la utilización de una sal de diazonio. Más concretamente, este procedimiento se refiere a la descomposición térmica de soluciones concentradas de sales de diazonio formadas in situ a partir de aminas anfífilas sobre polímeros, aromáticos.

10 Este procedimiento no incluye la utilización de reductores pero requiere una etapa de calentamiento a 70°C de los reactivos. Además, el tiempo de reacción es de aproximadamente 8 horas, lo que plantea un problema, en la medida en que la descomposición de la sal de diazonio tiene lugar en un tiempo corto.

La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento de injerto de aislantes por grupos arilos provenientes de sales de diazonio.

15 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento de modificación de superficies aislantes o semiconductoras o de compuestos binarios o ternarios, que comprende la realización de reacciones de injerto de los grupos arilos cuya cinética es claramente más rápida que la de los procedimientos actuales.

20 La presente invención también tiene por objeto proporcionar un procedimiento de modificación de sustratos muy resistentes, en particular semiconductores muy resistentes o de compuestos binarios o ternarios muy resistentes, tal como ocurre con lo que se obtiene por solvatación electroquímica, pero sin tener los inconvenientes vinculados a los efectos de caída óhmica, por ejemplo.

25 La presente invención también tiene por objeto proporcionar superficies de materiales compuestos que comprenden al menos dos de los materiales elegidos entre las superficies aislantes, las superficies semiconductoras y los compuestos binarios o ternarios.

30 La presente invención se refiere a la utilización de una sal de diazonio R-N₂⁺ que lleva un grupo aromático R, para el injerto de dicho grupo aromático sobre superficies aislantes, semiconductoras o de compuestos binarios o ternarios o de materiales compuestos, presentando dichas superficies una resistencia superior o igual a 10⁻⁵ Ω.m, y de preferencia superior o igual a 10⁻³ Ω.m, estando presente dicha sal de diazonio a una concentración superior a 0,05 M, y variando de preferencia de aproximadamente 0,5 M a aproximadamente 4 M y, en particular, a una concentración próxima a su límite de solubilidad en las condiciones del experimento (solvente y temperatura).

35 Según un modo de realización ventajoso, la sal de diazonio está presente a una concentración superior a 0,1 M.

40 Se precisa que se entiende por "grupo aromático R", un radical derivado de un compuesto cíclico que incluye uno o varios núcleos bencénicos independientes o condensados, y/o uno o varios núcleos complejos derivados del benceno. Este radical puede por supuesto incluir también distintos núcleos heterocíclicos y/o sustituyentes así como cadenas hidrocarbonadas que incluyan eventualmente heteroátomos tales como N, O y S.

45 La expresión "superficies aislantes" designa la superficie de un material que no permite el desplazamiento de electrones o agujeros y cuya resistencia es del orden de al menos 10¹⁰ Ω.m por ejemplo, los polímeros que son aislantes tienen resistencias del orden de 10¹³ a 10¹⁵ Ω.m; así pues, para el polietileno utilizado aquí, la resistencia es de aproximadamente 10¹³ Ω.m y la del polipropileno es de aproximadamente 10¹⁴ Ω.m.

50 La expresión "superficies semiconductoras" designa la superficie de un material semiconductor, es decir, de un material en el que la corriente es transportada por electrones y agujeros y cuya conductibilidad eléctrica, cuando es muy pura, crece exponencialmente con la temperatura y puede aumentarse varias magnitudes a partir de su valor intrínseco por dopaje con impurezas eléctricamente activas. Los semiconductores se caracterizan por el valor de la banda prohibida que separa la banda de valencia de la banda de conducción (L. I. Berger, B. R. Pamplin, Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, CRC Press; Boca Raton, p. 12-97). Por ejemplo, la resistencia teórica del silicio intrínseca es de aproximadamente 3 Ω.m y depende de su pureza. Por lo que se refiere a los materiales utilizados generalmente en microelectrónica, el dopaje se sitúa entre 10¹⁵ y 10¹⁹ átomos/cm² y la resistencia luego depende del tipo de dopante (boro para el dopaje p; arsénico, fósforo o antimonio para el dopaje n). De este modo, el silicio con un dopaje n por arsénico (10¹⁵ átomos/cm²) tiene una resistencia de 3.10⁻² Ω.m; el silicio con un dopaje n por arsénico (10¹⁹ átomos/cm²) tiene una resistencia de 4.4.10⁻⁵ Ω.m; el silicio con un dopaje p por boro (10¹⁵ átomos/cm²) tiene una resistencia de 9.10⁻² Ω.m y el silicio con un dopaje p por boro (10¹⁹ átomos/cm²) tiene una resistencia de 9.10⁻⁵ Ω.m.

65 La expresión "compuestos binarios o ternarios" designa compuestos binarios o ternarios que presentan distintas fases, por ejemplo Ta, TaN_x, TaSixNy, TiN_x, TaSixNy, WN_x, WCxNy y WSixNy. Estos compuestos ampliamente utilizados en la industria de la microelectrónica, en particular en el procedimiento conocido bajo el nombre de procedimiento Damasquino el cual ha sido descrito por ejemplo en Chang, C.Y. y Sze, S. M., 1996, "ULSI

Technology" Mc Graw-Hill, New York. Estos compuestos son depositados en capa fina por distintos métodos tales como el PVD ("Physical Vapor Deposition": depósito físico en fase de vapor), CVD ("Chemical Vapor Deposition": depósito químico en fase de vapor) o ALD ("Atomic Layer Deposition": depósito por capa atómica). Estos compuestos por ejemplo se describen en las siguientes referencias: Kim, S-H.; Suk S.; Kim, H-M; Kang, D-H; Kim, K-B.; Li, W-M; Seguimiento, H.; Tuominen, M. *J.Electrochem Soc.*, 2004, 151, C272-C282 et H.B. Nie¹, S.Y.Xu, S.J. Wang, L.P.You¹, Z.Yang, C.K.Ong, J. Li, T.Y.F. Liew, *Appl. Phys. A*, 2001, 73, 229-236.

Las capas finas previamente mencionadas sirven, en particular, de barrera de difusión o de migración del cobre o de electrodos para las capas magnéticas de almacenamiento de la información o de material de rejilla para los transistores CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductors). La resistencia eléctrica de estas capas finas depende mucho de las condiciones de depósito y se extiende sobre una gama que llega de $2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ hasta $2 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot m$. En los valores más elevados de la resistencia de estas capas finas, los procedimientos de injerto electroquímico se vuelven ineficaces debido a la caída óhmica en el material. Por ejemplo, las capas de barrera de estos materiales utilizados en el procedimiento Damasquino tienen una resistencia demasiado elevada para permitir, por vía electroquímica, un depósito de cobre homogéneo a escala de la placa.

La expresión "materiales compuestos" designa materiales compuestos que incluyen al menos dos de los materiales elegidos entre las superficies aislantes, las superficies semiconductoras y los compuestos binarios o ternarios tal como se define arriba, quedando entendido que dichos materiales compuestos son compuestos en superficie. Entre estos materiales compuestos, se pueden citar por ejemplo superficies de sílice que comprenden zanjas llenas de cobre (aplicaciones en microelectrónica), superficies que comprenden en parte un dieléctrico tal como la sílice y un compuesto binario tal como TiN o TaN, superficies de polímero orgánico que comprenden ciertas partes metálicas o prótesis de cadera cuya superficie está compuesta de titanio y de cerámica. También se puede prever tener un material compuesto que comprenda dos materiales de la misma categoría, por ejemplo un material que comprenda dos aislantes diferentes o que comprenda dos semiconductores diferentes.

La expresión "concentración de la sal de diazonio próxima a su límite de solubilidad" designa la concentración a partir de la cual, a una temperatura determinada y en un solvente determinado, la sal de diazonio se precipita.

Busca tener la concentración máxima de sal de diazonio, de tal manera que cuando se añade un reductor o cuando se somete a ultrasonidos, produce el máximo de radicales arilos de los que la mayor parte se perderá en reacciones en solución, pero de los que una menor parte atacará la superficie. En el marco del procedimiento de la invención, no se puede ir más allá del límite de solubilidad.

Si la concentración de la sal de diazonio es demasiado baja habida cuenta de la reactividad del radical y por lo tanto demasiado distante del límite de solubilidad de dicha sal, la reacción de injerto no será suficientemente eficaz y el rendimiento de esta reacción será muy bajo.

Los enlaces formados en los polímeros son enlaces $C_{alifático}$ o aromático- $C_{aromático}$ cuya energía es de aproximadamente 400 kJ por mol.

El injerto electroquímico ha sido atribuido a la formación de radicales arilos tras la transferencia de un electrón a la sal de diazonio. La presente invención se basa en la formación homogénea de radicales arilos en solución homogénea o con la ayuda de un reductor, ya sea por fotoquímica de un complejo de transferencia de carga, o bien por activación por ultrasonidos. En estos últimos casos, los radicales arilos no se forman en la superficie del electrodo que se desea modificar, como en el caso de las reducciones electroquímicas, se producen en el seno de la solución y la mayor parte de ellos reacciona con los componentes de la solución. Sólo una pequeña parte de estos radicales arilos reacciona con la superficie para conducir al injerto de ésta. Por lo tanto resulta necesario, tal como se indica en la presente solicitud, utilizar elevadas concentraciones de sal de diazonio para obtener concentraciones suficientes de radicales arilos aptos para injertarse en la superficie.

La presente invención también se refiere a la utilización, tal como se define arriba, en la que el grupo aromático injertado procede de la reducción de dicha sal de diazonio, en particular:

- por la utilización de un reductor de dicha sal de diazonio,
- por la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de dicha sal de diazonio o
- por el tratamiento de dicha sal de diazonio por ultrasonidos.

El injerto de un grupo aromático sobre superficies aislantes o superficies semiconductoras o sobre superficies de compuestos binarios o ternarios o sobre superficies de materiales compuestos permite la obtención de superficies aislantes o semiconductoras modificadas o de superficies modificadas de compuestos binarios o ternarios o de superficies modificadas de materiales compuestos, es decir, superficies sobre las cuales se injerta dicho grupo aromático.

La expresión "reducción de la sal de diazonio" designa aquí la reacción que conduce al radical arilo y al dinitrógeno por la transferencia formal de un electrón:



5 La expresión "complejo de transferencia de cargas" o "complejo donante-aceptante" designa un complejo, es decir, la asociación de dos especies químicas y en particular de dos moléculas, donde estas dos especies intercambian al menos en parte un doblete de electrones; la molécula donante proporciona ya sea un par de electrones no enlazantes (n) o bien electrones n con una molécula aceptante deficiente de electrones, aquí la sal de diazonio. Estos complejos de transferencia de carga se caracterizan en general por su espectro UV-visible diferente de la suma de los espectros de las moléculas donante y aceptante (J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4° edition, John Wiley, New York, p.79).

15 La expresión "irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio" designa la irradiación por luz visible o ultravioleta (preferiblemente ultravioleta) de una solución que contiene una molécula aceptante, la sal de diazonio y una molécula donante, susceptible de formar un complejo de transferencia de carga.

La expresión "tratamiento de la sal de diazonio por ultrasonidos" designa el procedimiento que consiste en someter una solución de sal de diazonio a ultrasonidos.

20 Al reducir con un reductor homogéneo, que es un reductor disuelto en la misma fase que la sal de diazonio, una solución suficientemente concentrada de sal de diazonio, se crea una gran cantidad de radicales arilos. Una parte de los radicales producidos de manera homogénea en la solución reacciona con una superficie que se sumerge en la solución. Esto permite por lo tanto modificar la superficie de polímeros orgánicos y en general de aislantes por radicales arilos, en particular, por extracción de átomos de hidrógeno y acoplamiento de radicales, por adición S_H sobre aromáticos (Kochi, J.K. *Free Radicals* vol 1 y 2: Nueva York, 1973) o por adición de tipo Merweein (Dombrowski *Russian Chem. Rev.* 1984, 53, 943; *Rondestvedt Org. React.* 1976, 24, 225) sobre dobles enlaces. También es posible hacer reaccionar dichos radicales con los sustratos de la microelectrónica tales como SiO₂.

30 Del mismo modo, al irradiar el complejo de transferencia de carga, se favorece la transferencia de electrones en este complejo y la formación de los radicales arilos.

Del mismo modo, al someter la solución de sal de diazonio a ultrasonidos, se favorece la reducción de la sal de diazonio y la formación del radical arilo correspondiente.

35 La presente invención también se refiere a un procedimiento de modificación de la superficie de un material aislante, de un material semiconductor, de un compuesto binario o ternario o de un material compuesto, para obtener un material aislante, un material semiconductor, un compuesto binario o ternario o un material compuesto cuya superficie se modifica por injerto de grupos aromáticos sobre dicha superficie, eventualmente sustituidos por grupos funcionales, en el cual la naturaleza del enlace entre la superficie y los grupos aromáticos injertados que la modifican es un enlace de tipo covalente, y siendo, en particular, de tal modo que resista a un lavado por ultrasonidos, comprendiendo dicho procedimiento la puesta en contacto de dicha superficie con una sal de diazonio y la reducción de dicha sal de diazonio llevando a dicho grupo aromático a una concentración próxima a su límite de solubilidad, a una concentración superior a 0,05 M, y variando preferiblemente de aproximadamente 0,5 M a aproximadamente 4 M, en particular, una concentración próxima a su límite de solubilidad, en particular, por la utilización de un reductor, por la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de dicha sal de diazonio o por el tratamiento de dicha sal de diazonio por ultrasonidos, para obtener dichos grupos aromáticos injertados en dicha superficie.

50 Según un modo de realización ventajoso, la sal de diazonio está presente a una concentración superior a 0,1 M.

La expresión "grupos funcionales" designa a sustituyentes del grupo arilo injertado, susceptibles de reaccionar con moléculas o capaces de presentar propiedades particulares.

55 Según el procedimiento de la presente invención, la superficie se modifica de tal modo que dicho procedimiento genere la formación de enlaces entre la superficie y los grupos aromáticos injertados correspondientes a enlaces covalentes entre un átomo de carbono de dicho grupo aromático y un átomo de dicha superficie.

60 Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención se caracteriza porque la duración de la puesta en presencia de la superficie y de la sal de diazonio reducida es inferior a aproximadamente 60 minutos y, en particular, dura aproximadamente 1 a 60 minutos, y de preferencia aproximadamente 1 a 10 minutos.

Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención se caracteriza porque la duración de la puesta en presencia de la superficie y de la sal de diazonio reducida por la utilización de un reductor o por la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas dure aproximadamente 1 a 10 minutos.

65

Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención se caracteriza porque la duración de la puesta en presencia de la superficie y de la sal de diazonio reducida por la utilización de ultrasonidos dura aproximadamente 10 a 60 minutos y de preferencia 20 minutos.

5 Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención se caracteriza porque la sal de diazonio responde a la fórmula $ArN_2^+X^-$, en la cual Ar representa el grupo aromático y X representa un anión ventajosamente elegido entre: los halógenos, los sulfatos, los fosfatos, los percloratos, los tetrafluoroboratos, los carboxilatos y los hexafluorofosfatos.

10 El anión puede ser un sustituyente del grupo arilo, por ejemplo un grupo sulfonato, se obtiene entonces una molécula anfifílica que incluye una sal de diazonio.

La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque el grupo aromático es un resto aromático en C_6-C_{14} , eventualmente sustituido por uno o varios sustituyentes funcionales o un resto heteroaromático de 4 a 14 átomos, eventualmente sustituido por uno o varios sustituyentes funcionales, que incluyen uno o varios heteroátomos elegidos entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre o el fósforo.

La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque el grupo aromático incluye uno o varios sustituyentes elegidos en el grupo constituido por:

20 - los radicales alifáticos, lineales o ramificados de 1 a 20 átomos de carbono, que incluyen eventualmente uno o varios doble(s) o triple(s) enlace(s), eventualmente sustituidos por radicales carboxilos, NO_2 , amino protegido disustituido, amino protegido monosustituido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcocarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o alilo, los átomos de halógeno,

25 - los radicales arilos eventualmente sustituidos por radicales carboxilos, NO_2 , amino protegido disustituido, amino monosustituido protegido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcocarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o alilo, los átomos de halógeno,

30 - los radicales carboxilos, NO_2 , amino protegido disustituido, amino monosustituido protegido, amido, ciano, diazonio, sulfónicos, fosfónicos, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcocarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado, los átomos de halógeno.

35 Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención se caracteriza porque el grupo aromático incluye unos o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con resinas orgánicas, moléculas biológicas, moléculas químicas o agentes complejantes, o uno o varios sustituyentes precursores que, tras transformación, son susceptibles de reaccionar con resinas orgánicas, moléculas biológicas, moléculas químicas o agentes complejantes.

40 La expresión "sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con polímeros, moléculas químicas o biológicas" designa los sustituyentes del grupo aromático fijado en la superficie y que posee funciones reactivas susceptibles de reaccionar con las funciones químicas llevadas por otras moléculas. Los ejemplos de funciones reactivas llevadas por el grupo aromático son las funciones alílicas o vinílicas o acetilénicas, los halógenos, los alcoholes, por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-CH_2-OH$, los ácidos carboxílicos, por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-COOH$, los anhídridos o halogenuros de ácido, los nitrilos, los isocianatos, las aminas, por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-NH_2$, siendo n un número entero variable de 0 a 10, los ácidos sulfónicos o los sulfonatos, los ácidos fosfónicos o los fosfonatos.

50 La expresión "sustituyentes precursores que, tras transformación, pueden reaccionar con polímeros, moléculas químicas o biológicas" designa sustituyentes que después de una o varias transformaciones son susceptibles de reaccionar con polímeros, moléculas químicas o biológicas. Los sustituyentes precursores que, tras transformación, son susceptibles de reaccionar son, por ejemplo, NO_2 , N_2^+ , $(CH_2)_n-CN$, $(CH_2)_n-CHO$, $(CH_2)_n-COOPr$, siendo Pr un grupo protector, $-(CH_2)_n-NHP^r$, $(CH_2)_n-N(P^r)_2$, $(CH_2)_n-N=P^r$, P^r , siendo P^r grupos protectores, siendo n un número entero variable de 1 a 10. El cloruro de fenacilo sulfonilo o el cloruro de acetilo son ejemplos de grupos protectores de las aminas.

60 La expresión "resina orgánica" designa polímeros que llevan funciones reactivas, por ejemplo los polímeros estireno-divinilbenceno funcionalizados (aminometil poliestireno, bromopoliestireno, hidroximetil poliestireno) utilizados en la síntesis combinatoria, los polímeros utilizados en la síntesis peptídica (por ejemplo la resina de Wang: poliestireno que lleva funciones alcóxibencilalcohol).

La expresión "molécula biológica" designa una molécula que interviene en los sistemas biológicos como enzimas o antígenos.

65 La expresión "molécula química" designa todas las moléculas que incluyen funciones susceptibles de reaccionar con

el grupo arilo funcionalizado: grupos alílicos o vinílicos o acetilénicos, halógeno, alcoholes, por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-CH_2-OH$, ácidos carboxílicos por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-COOH$, anhídridos o halogenuros de ácido, nitrilos, isocianatos, aminas por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-NH_2$, siendo n un número entero variable de 0 a 10, ácidos sulfónicos o sulfonatos, ácidos fosfónicos o fosfonatos, o funciones susceptibles de reaccionar tras transformación con una resina orgánica y elegidas en el grupo constituido por NO_2 , N_2^+ , $(CH_2)_n-CN$, $(CH_2)_n-CHO$, $(CH_2)_n-COOP_r$, siendo P_r un grupo protector, $-(CH_2)_n-NHP'_r$, $(CH_2)_n-N(P'_r)_2$, $(CH_2)_n-N=P''_r$, siendo P'_r , P''_r grupos protectores, siendo n un número entero variante comprendido de 1 a 10. El cloruro de fenacilo sulfonilo o el cloruro de acetilo son ejemplos de grupos protectores de las aminas.

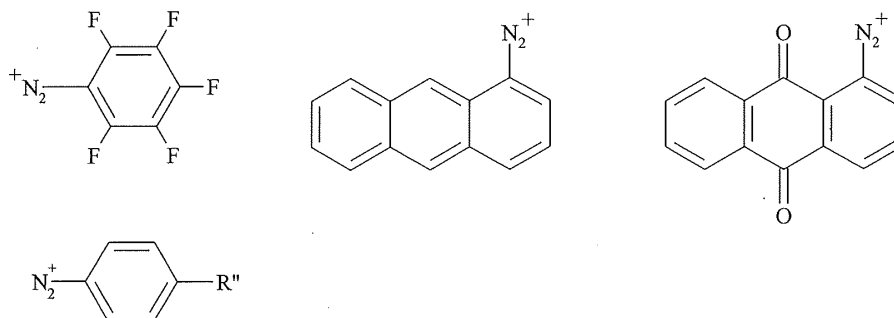
5 La expresión "agente complejante" designa una molécula susceptible de complejar por ejemplo iones metálicos. Se puede citar, en particular, el EDTA (ácido etilendiaminatetracético), la amino-8 quinoleína, los éteres corona, los criptatos y la fenilalanina.

10 La presente invención también se refiere al procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque el grupo aromático incluye uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con una resina orgánica y elegidos en el grupo constituido por grupos alílicos o vinílicos o acetilénicos, halógenos, alcoholes por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-CH_2-OH$, ácidos carboxílicos por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-COOH$, anhídridos o halogenuros de ácido, nitrilos, isocianatos, aminas por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-NH_2$, siendo n un número entero que varía de 0 a 10, ácidos sulfónicos o sulfonatos, ácidos fosfónicos o fosfonatos, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar tras transformación con una resina orgánica y elegidos en el grupo constituido por NO_2 , N_2^+ , $(CH_2)_n-CN$, $(CH_2)_n-CHO$, $(CH_2)_n-COOP_r$, siendo P_r un grupo protector, $-(CH_2)_n-NHP'_r$, $(CH_2)_n-N(P'_r)_2$, $(CH_2)_n-N=P''_r$, siendo P'_r , P''_r grupos protectores, siendo n un número entero variable de 1 a 10. El cloruro de fenacilsulfonilo o el cloruro de acetilo son ejemplos de grupos protectores de las aminas.

15 Un procedimiento preferido según la presente invención es un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque el grupo aromático incluye uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con una molécula biológica y elegidos en el grupo de las funciones alílicas o vinílicas o acetilénicas, halógenos, alcoholes por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-CH_2-OH$, ácidos carboxílicos por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-COOH$, anhídridos o halogenuros de ácido, nitrilos, isocianatos, aminas por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-NH_2$, siendo n un número entero variable de 0 a 10, ácidos sulfónicos o sulfonatos, ácidos fosfónicos o fosfonatos, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar tras transformación con una resina orgánica y elegidos en el grupo constituido por NO_2 , N_2^+ , $(CH_2)_n-CN$, $(CH_2)_n-CHO$, $(CH_2)_n-COOP_r$, siendo P_r un grupo protector, $-(CH_2)_n-NHP'_r$, $(CH_2)_n-N(P'_r)_2$, $(CH_2)_n-N=P''_r$, siendo P'_r , P''_r grupos protectores, siendo n un número entero variable de 1 a 10. El cloruro de fenacilsulfonilo o el cloruro de acetilo son ejemplos de grupos protectores de las aminas.

20 Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención se caracteriza porque el grupo aromático incluye uno o varios sustituyentes susceptibles de reaccionar directamente con moléculas orgánicas funcionales y elegidas en el grupo de las funciones alílicas o vinílicas o acetilénicas, halógeno, alcoholes por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-CH_2-OH$, ácidos carboxílicos por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-COOH$, anhídridos o halogenuros de ácido, nitrilos, isocianatos, aminas por ejemplo de tipo $-(CH_2)_n-NH_2$, siendo n un número entero variable de 0 a 10, ácidos sulfónicos o sulfonatos, ácidos fosfónicos o fosfonatos, o uno o varios sustituyentes precursores susceptibles de reaccionar tras transformación con una resina orgánica y elegidos en el grupo constituido por NO_2 , N_2^+ , $(CH_2)_n-CN$, $(CH_2)_n-CHO$, $(CH_2)_n-COOP_r$, siendo P_r un grupo protector, $-(CH_2)_n-NHP'_r$, $(CH_2)_n-N(P'_r)_2$, $(CH_2)_n-N=P''_r$, siendo P'_r , P''_r grupos protectores, siendo n un número entero variable de 1 a 10. El cloruro de fenacilsulfonilo o el cloruro de acetilo son ejemplos de grupos protectores de las aminas.

La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque la sal de diazonio se elige entre:



50 siendo R'' elegido entre los siguientes grupos: $-CH_3$, $n-C_4H_9$, $n-CH_{12}-H_{25}$, $-OC_{12}H_{25}$, $-OC_{16}H_{33}$, Cl , $-Br$, $-I$, $-CH_2Br$, $-CH(CH_3)Br$, $-CH_2-O-C(=O)CH(CH_3)Br$, $-CH_2-O-C(=O)C(CH_3)_2Br$, $-OH$, $-CH_2OH$, $-SH$, $-CH_2CH_2SH$, $-CHO$, $-COCH_3$, $COOH$ y $3,4-(COOH)_2$, $3-COOH-4-NO_2$, $3,4-(C(=O)F)_2$, $-CH_2COOH$, $-CH_2CH_2COOH$, $-COOC_2H_5$, $-NHC(=O)Ot-Bu$,

-NHC(=O)CH₃, -NHC(=O)CF₃, CH₂CH₂NH₃⁺, -CN y 3,4-(CN)₂, 3 y 4-NO₂, pirrolilo, o-hidroxibenzóico, 2-(2-tiofén-3-il-aceti1)-aminoetil, 4-benzoilbenceno, 4-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-pirrol-1-il), 3-isonitrilo, el 3-dioxo-1H- isocromeno-5-diazonio-3H-benzo[de]cromen-5-diazonio, 3-(2,5-dioxo-2, 5-dihidro-pirrol-1-il) y 4-[1-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-iloxi)]-etilo.

5 La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque la sal de diazonio es una diazorresina.

10 La expresión "diazorresina" designa un polímero obtenido por condensación del aldehído fórmico con sales de diazonio, y particularmente con las sales de diazonio de la difenilamina sustituida o no. Estas diazorresinas son compuestos empleados industrialmente como capa fotosensible en la fabricación de las placas para la impresión (Zhao C., Chen J.Y., Cad, W.X., Angewandte Makromolekulare Chemie, 1998, 259, 77-82; Patente americana n° 6,165,689).

15 La presente invención se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque el material aislante es de naturaleza orgánica y se elige entre:

20 - los siguientes polímeros aromáticos: el policarbonato (PC), el polisulfuro de fenileno (PPS), el polifenileno éter (PPE), el polietereetercetona (PEEK), el politereftalato de etilo (PET), el poliéter sulfonado (PES), la poliamida aromática (PPA), el politereftalato de bisfenol (PAR), la polieterimida (PEI), la poliamideimida (PAI, Torlona), la polipirromelitida (Kaptore), el poliestireno (PS), el poli(4-metilestireno), la poli(4-vinilpiridina) (4VP) o la poli(2-vinilpiridina)(2VP), el polivinilcarbazolado, y

25 - los siguientes polímeros alifáticos: el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliisobutileno (P-IB), el polimetilpenteno, el policloruro de vinilo (PVC), el poliacetato de vinilo (PVAC), el polibutiral de vinilo (PVB), el poliformal de vinilo (PVFM), el poliacrilato de metilo (PMMA), el polialcohol vinílico (PVAL), el polietileno tereftalato (PET), el poliisobutileno tereftalato (PBT), los distintos poliamidas, los polioxometilenos (POM), los derivados de celulosa y el poliacrilonitrilo (PAN).

30 La presente invención se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque el material aislante o el compuesto binario o ternario se eligen entre: Si es dopado o no, AsGa, SiO₂, SiC, TiN, TaN, TaN/Ta y WCN.

35 La presente invención se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque incluye la utilización de un reductor.

La expresión "reductor" designa un compuesto susceptible de proporcionar un electrón a un oxidante.

40 Según un modo de realización ventajoso del procedimiento de la invención, el reductor se elige entre: los reductores que tengan potenciales de oxidación vecinos a 0 V/SCE o negativos, el ácido hipofosforoso, las sales de halogenuros, en particular, el yoduro de sodio, el ferroceno y sus derivados, en particular, el ferroceno-metanol o el ácido ferroceno carboxílico, el ácido ascórbico, el dimetilaminoborano, el borohidruro de sodio, las sales de viologeno, en particular, el metil- o el bencilviologeno, y los fenolatos, en particular, los bisfenolatos.

45 Según un modo de realización ventajoso, cuando el procedimiento de la invención incluye la utilización de un reductor, dicho procedimiento se caracteriza porque incluye la puesta en contacto de la superficie con la sal de diazonio y el reductor, estando presente dicho reductor en cantidad estequiométrica o superior a la estequiometría con respecto a la mencionada sal de diazonio.

50 Según un modo de realización ventajoso, cuando el procedimiento de la invención incluye la utilización de un reductor, dicho procedimiento se caracteriza porque se efectúa en solución acuosa o en un solvente aprótico elegido entre: el acetonitrilo, la dimetilformamida, el benzonitrilo, el butironitrilo, el dimetilsulfóxido, el tetrahidrofurano, el dioxano y la acetamida.

55 La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque comprende la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio.

60 Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención incluye la formación de un complejo de transferencia de cargas por la reacción de una sal de diazonio y de un compuesto aromático donante de electrones, y la irradiación de dicho complejo de transferencia de cargas, para obtener la reducción de la sal de diazonio y la formación de radicales arilos que se enlazan con dicha superficie.

65 Según un modo de realización particular, el procedimiento de la invención comprende la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio y se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:

- la puesta en contacto de la superficie con la sal de diazonio y un compuesto aromático donante de electrones, para obtener un complejo de transferencia de cargas, y

5 - la irradiación, en particular, por fotoquímica, de dicho complejo de transferencia de cargas, para obtener la reducción de la sal de diazonio y la formación de radicales arilos que se enlazan a dicha superficie.

Según un modo de realización particular, el procedimiento de la invención tal como se define arriba, comprende la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio, caracterizado porque el compuesto aromático donante de electrones procede de la superficie a modificar, siendo dicha superficie un polímero aromático elegido entre: el policarbonato (PC), el polisulfuro de fenileno (PPS), el polifenileno éter (PPE), el polietereter cetona (PEEK), el politerftalato de etilo (PET), el poliéter sulfonado (PES), la poliamida aromática (PPA), el politerftalato de bisfenol (PAR), la polieteerimida (PET), la poliamideimida (PAI, Torlon®), la polipirromelítica (Kapton®), el poliestireno (PS), el poli(4-metilestireno), la poli(4-vinilpiridina)(4VP) o la poli(2-vinilpiridina)(2VP) y la polivinilcarbazola.

Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención tal como se define arriba, que comprende la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio, se caracteriza porque se efectúa en un solvente aprótico elegido entre: el acetonitrilo, la dimetilformamida, el benzonitrilo, el butironitrilo, el dimetilsulfóxido, el tetrahidrofurano, el dioxano y la acetamida.

Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención tal como se define arriba, que comprende la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio, se caracteriza porque el compuesto aromático donante de electrones se elige entre: el 1,4-dimetoxibenceno, el tolueno, el p-xileno, el mesitileno, el naftaleno, el antraceno, el pireno, el p-dimetoxibenceno y el p-dietoxibenceno.

Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención tal como se define arriba, que comprende la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio, se caracteriza porque la sal de diazonio se elige entre: el 4-bromobenceno diazonio, el 4-yodobenceno diazonio y el ácido 4-diazoniobenzóico.

La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque comprende la utilización de ultrasonidos.

35 Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención se caracteriza porque incluye una etapa de puesta en contacto de la superficie con la sal de diazonio y de tratamiento con ultrasonidos.

Según otro modo de realización preferido, el procedimiento de la invención se caracteriza porque incluye una sola etapa en la cual el material se sumerge en la solución de sal de diazonio irradiada por ultrasonidos.

40 Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención tal como se define arriba, comprende la utilización de ultrasonidos, caracterizada porque se efectúa en medio acuoso ácido, en alcohol etílico o en un solvente aprótico elegido entre: el acetonitrilo, la dimetilformamida, el benzonitrilo, el butironitrilo, el dimetilsulfóxido, el tetrahidrofurano, el dioxano y la acetamida.

45 La presente invención se refiere también a superficies modificadas de un material aislante de naturaleza orgánica o inorgánica, o de un material semiconductor de naturaleza inorgánica, o de un compuesto binario o ternario, o de un material compuesto, obtenidas por la aplicación del procedimiento tal como se define arriba.

50 El procedimiento de la invención permite preparar superficies modificadas de polímeros o de compuestos inorgánicos cuya estructura y composición interna son independientes de las de la superficie. Se pueden entonces conferir a la superficie propiedades específicas. Por ejemplo, se pueden preparar polímeros cuyas propiedades mecánicas están garantizadas por la naturaleza química de las cadenas alifáticas o aromáticas y cuya superficie posee funciones ajustables en función del objetivo de aplicación contemplado (biomédico, medicamento soportado, etc.). El procedimiento de la invención también permite preparar materiales inorgánicos que posean en superficie funciones orgánicas y que puedan servir de captador o de capa específica en microelectrónica.

60 Según un modo de realización particularmente ventajoso, las superficies modificadas según el procedimiento de la invención se caracterizan porque el grupo aromático injertado es susceptible de sufrir reacciones posteriores de funcionalización.

65 La expresión "reacciones posteriores de funcionalización" designa por ejemplo la reacción de acoplamiento, sobre la capa inicialmente injertada, de una molécula de actividad farmacológica, por ejemplo de un antiinflamatorio, de un antibiótico, de un antimotórico, de una enzima, de un complejante, de un polímero, de un colorante, pero también (en el caso de los sustratos inorgánicos) de moléculas complejantes que pueden servir para la fabricación de captadores.

Descripción de las figuras

- 5 La Figura 1 se refiere al injerto de polipropileno (PP) bajo Ultrasonidos por el 4-trifluorobencenodiazonio. Representa la variación de la intensidad de las bandas CF₃ en función del tiempo. Las series 1 (rombos negros), 2 (cuadrados blancos), 3 (triángulos negros) y 4 (cruces negras) corresponden respectivamente a la variación de las bandas del PP injertado por grupos C₆H₄CF₃ a 1340, 1160, 1070 y 997 cm⁻¹. La serie 5 (círculos blancos) corresponde a la media de las otras series.
- 10 La Figura 2 se refiere al injerto de polietileno (PET) bajo Ultrasonidos por el 4-trifluorobencenodiazonio. Representa la variación de la intensidad de las bandas CF₃ en función del tiempo. Las series 1 (rombos negros) y 2 (cuadrados blancos) corresponden respectivamente a la variación de las bandas del PET injertado por grupos C₆H₄CF₃ a 1337 y 1102 cm⁻¹ y la serie 3 (triángulos negros) corresponde a la media de las series 1 y 2.
- 15 La Figura 3 se refiere al injerto de polieteretercetona (PEEK) bajo Ultrasonidos por el 4-trifluorobencenodiazonio. Representa la variación de la intensidad de las bandas CF₃ en función del tiempo. Las series 1 (rombos negros), 2 (cuadrados blancos) y 3 (triángulos negros) corresponden respectivamente a la variación de las bandas del PEEK injertado por grupos C₆H₄CF₃ a 1309, 1160 y 1099 cm⁻¹. La serie 4 (cruces negras) corresponde a la media de las series anteriores.

20 Parte experimental

- En la presente solicitud, el injerto de grupos aromáticos sobre polímeros está garantizado por reducción por reductores homogéneos, por fotoquímica o por activación por ultrasonidos.
- 25 Se efectuaron previamente pruebas de injerto en ausencia de activación (blancos de reacción), poniendo de manifiesto claramente que una activación es indispensable para que las sales de diazonio puedan reaccionar sobre polímeros o dieléctricos.

30 Tabla 1. Pruebas de injerto sin activación de 4-nitrobenceno diazonio

Sustrato	Solvente		
	ACN	H ₂ SO ₄ 0,1 N	EtOH
PE ^{a)}	nada ^{b)}	nada ^{c)}	nada ^{c)}
PP nada ^{a)}	nada ^{b)}	nada ^{c)}	nada ^{c)}
Kapton ^(® a)	nada ^{b)}	nada ^{c)}	nada ^{c)}
PET ^{a)}	nada ^{b)}	nada ^{c)}	nada ^{c)}
PEEK ^{a)}	nada ^{b)}	nada ^{c)}	nada ^{c)}
Teflon ^(® a)	nada ^{b)}	nada ^{c)}	nada ^{c)}
ABS ^{a)}	nada ^{b)}	nada ^{c)}	nada ^{c)}
SiO ₂ ^{d)}	ε ^{b) d)}	---	---
TiN ^{d)}	ε ^{b) d)}	---	---

- a) investigación por IR de las bandas características de la función química -NO₂ después de haber dejado el polímero en contacto con la solución durante una hora, seguida de un enjuague en agua y luego en acetona bajo ultrasonidos, "nada" significa que no se detectan estas bandas IR; b) c = 0,22M; c) solución saturada c ≤ 0,22M; d) en el límite de detección del ToF-SIMS, la intensidad de los picos característicos es cercana de la de una muestra no tratada.

- Por otra parte, se efectuaron reacciones a concentraciones más bajas que las utilizadas en la presente solicitud: los resultados de la tabla 2 muestran efectivamente que es necesario utilizar concentraciones elevadas para poder detectar el injerto.

40 Tabla 2. Pruebas de injerto a baja concentración de 4-nitrobenceno diazonio.

Sustratos	Solvente Concentración	Activación	Resultado
PP PET Kapton [®]	ACN 10 mM	Ultrasonidos ^{a)}	Nada ^{b)}
PET	ACN 10 mM	Fotoquímica ^{c)}	Nada ^{b)}
PET	ACN 10 mM	Reducción por ferrocenometanol ^{d)}	Nada ^{b)}
PET	H ₂ SO ₄ 0,1N	Reducción por el yoduro ^{e)}	Nada ^{b)}
SiO ₂	ACN 10 mM	Ultrasonidos	ε ^{g)}
TiN	ACN 10 mM	Ultrasonidos	ε ^{g)}

- 45 a) 1 hora de irradiación; b) las bandas características de la función química -NO₂ no son detectadas por IR. ; c)

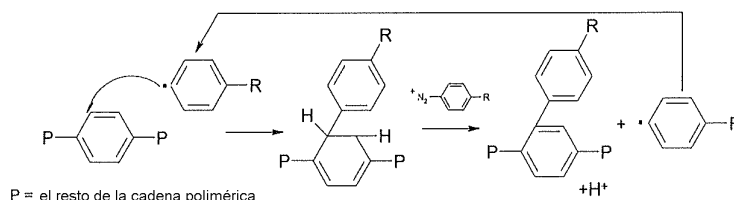
Irradiación durante 15 minutos con una lámpara de 150W en presencia de 11 mM de tolueno que sirve para formar un complejo de transferencia de carga; d) Solución 10 mM, tiempo de reacción 5 minutos; e) Solución 10 mM, tiempo de reacción 15 minutos. g) en el límite de detección del ToF-SIMS, la intensidad de los picos característicos es cercana a la de una muestra no tratada.

5 La formación de radicales a partir de sales de diazonio es la base de la reacción de dedinitrogenación. Ésta puede efectuarse de manera heterolítica (formación de Ar^+) u homolítica (formación de Ar^\bullet). Esta última reacción es la que se pretende favorecer (Galli, C. Chem. Rev.1988, 88, 765).

10 La producción de los radicales por reductores y por fotoquímica de los complejos de transferencia de carga se basa en la publicación de J.K. Kochi (D. Kosynkin, T. M. Bockman, J.K. Kochi, J Am. Chem. Soc., 119, 4846, (1997)) que ha mostrado que los radicales obtenidos por reducción homogénea de las sales de diazonio se acoplaban con el compuesto aromático utilizado como solvente según una reacción S_H de sustitución homolítica aromática:

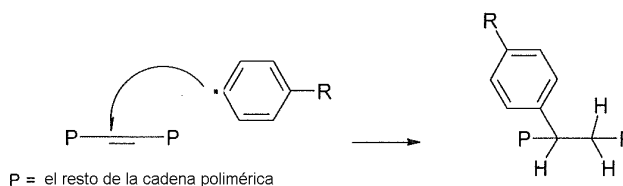
15 En ausencia de compuestos aromáticos utilizados como solvente, los mismos radicales reaccionan, en parte con el solvente y en parte con el polímero (superficie), ya sea añadiéndose sobre los grupos aromáticos o los dobles enlaces, o bien extrayendo un átomo de hidrógeno al polímero para formar un radical susceptible de acoplarse con un radical arilo.

20 La primera reacción se esquematiza a continuación:

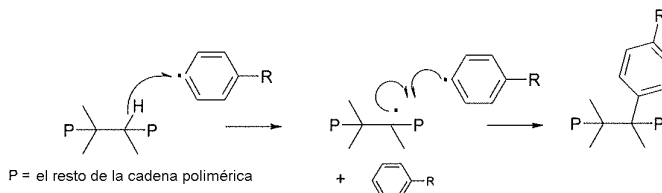


25 Es una sustitución homolítica aromática S_H , seguida de la reoxidación por la sal de diazonio del radical ciclohexadienilo intermedio. Es la misma reacción que garantiza el crecimiento de las capas de polifenileno durante el injerto de las sales de diazonio en el carbono o el metal (Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. Langmuir 2005, 21, 280).

30 La adición de un radical aromático en un doble enlace es una reacción bien conocida, es la reacción de Merweein (Dombrowski, Rondestvedt, citados arriba)



35 La extracción de un átomo de hidrógeno al polímero seguido del acoplamiento de dos radicales puede escribirse del siguiente modo:



40 El mecanismo de formación de los radicales por ultrasonidos se describe en distintas revisiones (Cravotto, G.; Cintas, P. Cheni. Soc. Rev. 2006, 35, 180 y referencias citadas). La formación de radicales a partir de sales de diazonio se utilizó para desencadenar polimerizaciones (Cheung, M. H.; Gaddam, K. J. Appl. Polym. Sci. 2000, 76, 101; Vivekanandam, T. S.; Gopalan, A.; Vasudevan, T.; Umopathy, S. Polymer 1999, 40, 807.)

Superficies utilizadas:

45 - PP: hoja de polipropileno (proveedor Goodfellow)

- PET: hoja de polietilireftalato (proveedor DSM)
- PEEK: hoja de polieterecetona (proveedor Goodfellow)
- PE: polietileno de muy alto peso molecular (proveedor Goodfellow)
- Teflon: politetrafluoroetileno (proveedor Goodfellow)
- ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno (proveedor Goodfellow) obtenido dispersando una fase elastomérica injertada (butadieno) en una fase del copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN)
- Kapton® poliimida (proveedor Dupont)
- Poliamida (balones de stents)
- TiN, SiC, SiOC, SiO₂

Sal de diazonio: Tetrafluoroborato de 4-bromobenceno diazonio (Aldrich)

I - Reducción por reductores homogéneos

Se utilizaron los dos reductores descritos por J. K. Kochi (Kosynkin D., Bockman T. M., Kochi J. K., J Am. Chem. Soc., 1997, 119, 4846): NaI y el Ferrocenometanol (FcCH₂OH). De manera más general, otros reductores son posibles por ejemplo el hipofosfito (Pandurangappa, M., N., S. Lawrence, R., G. Compton, Analyst, 2002, 1568-1571) o el ácido ascórbico (Costas-Costas, U.; Bravo-Diaz, C.; GonzalezRomero, E. Langmuir 2004, 20, 1631) y más generalmente todos los compuestos cuyo potencial redox es más positivo que el de la sal de diazonio (es decir, más negativo que 0,5V/SCE de modo que se reduzcan todas las sales de diazonio).

Ejemplo 1 - Utilización de NaI como reductor:

En un tubo de ensayo, se introduce una muestra de una superficie a modificar. Por otra parte se preparan dos soluciones

- 1 - 14 ml de acetonitrilo (ACN) + 1,12 g de 4-bromobencenodiazonio (1,47 M)
- 2 - 14 mL de acetonitrilo (ACN) + 0,609 g de NaI (1,47 M)

Este experimento se efectúa en concentraciones muy cercanas al límite de solubilidad del 4-bromobencenodiazonio. Se añade en cada tubo de ensayo 2 mL de la solución 1 y luego 2 mL de la solución 2. Se homogeniza la mezcla de estas dos soluciones sumergiendo un segundo tubo de ensayo en una cuba de ultrasonidos. Se observa una violenta liberación de nitrógeno, la mezcla espuma. La mezcla se vuelve marrón (I₂). Se deja reposar 1 hora. Las muestras se enjuagan en agua bajo ultrasonidos (10 minutos), dos veces en acetona (para análisis) (10 minutos) y se secan al vacío durante 18 horas.

Tabla 3. Análisis ToF-SIMS de polímeros injertados por grupos 4-bromofenilo. Superficies

Superficies	Picos (Intensidad*)	Atribución
PP	79-81 (0.3 10 ⁴) 127((2 10 ³)	Br ⁻ I ⁻
PET	79-81 (1 10 ⁴) 139-141 (0.5 10 ⁴) 167-169 (2 10 ³) 213	Br ⁻ [OCH ₂ CH ₂ O + Br] ⁻ [O=COCH ₂ CH ₂ O + Br] ⁻ [O=COCH ₂ CH ₂ O + I] ⁻
PEEK	79-81 (1.5 10 ⁴) 127 (0.4 10 ⁴)	Br ⁻ I ⁻
TiN	79-81 (2 10 ⁴) 127 (6 10 ⁴)	Br ⁻ I ⁻
SiC	79-81 (2 10 ⁴) 127 (3.5 10 ⁴)	Br ⁻ I ⁻
SiOC	79-81 (0.3 10 ³) 127 (1 10 ²)	Br ⁻ I ⁻
SiO ₂	79-81 (0.8 10 ³) 127 (1 10 ³)	Br ⁻ I ⁻

* Unidades arbitrarias

La presencia de bromo sobre la superficie de los polímeros y más aún de fragmentos bromurizados del polímero PET muestra claramente que el diazonio reacciona con la superficie de los polímeros y de los dieléctricos. Se puede por otra parte observar la presencia de yodo sobre la superficie, lo que indica que átomos de yodo procedentes del reductor NaI han reaccionado en la superficie.

Ejemplo 2 - Utilización del Ferrocenometanol (FcCH₂OH) como reductor:

En un tubo de ensayo, se introduce una muestra de una superficie a modificar. Por otra parte se prepara una solución

- 1- 14 ml de acetonitrilo (ACN) + 0,39 g de 4-bromobenzenodiazonio (0,1 M)
- 2 - 14 mL de acetonitrilo (ACN) + 0,30 g de FcCH₂OH (0,1 M)

Se añade en cada tubo de ensayo 2 mL de la solución 1 y luego 2 mL de la solución 2 (concentración final 0,05 M). Se homogeniza la mezcla formada por estas dos soluciones sumergiendo cinco minutos el tubo de ensayo en una cuba de ultrasonidos. Se observa una liberación de nitrógeno. La mezcla pasa de anaranjado a verde oscuro. Se deja reposar 1 hora. Las muestras se enjuagan dos veces en acetona (para análisis) (10 minutos) y se secan al vacío durante 18 horas.

Tabla 4. Análisis ToF-SIMS de polímeros injertados por grupos 4-bromofenilo.

Muestra	Picos (Intensidad*)	Atribución
PP	79-81 (0.6 10 ⁴)	Br ⁻
PET	79-81 (1 10 ⁴)	Br ⁻
	93-95 (3 10 ³)	CH ₂ Br
	125-127 (3 10 ³)	[BrCOOH ₂] ⁻
	139-141 (56 10 ³)	[BrCH ₂ COOH ₂] ⁻
	153-155 (1 10 ³)	[BrCH ₂ CH ₂ COOH ₂] ⁻
PEEK	79-81 (1.5 10 ⁴)	Br ⁻
TiN	79-81 (3 10 ⁵)	Br ⁻
SiC	79-81 (0.6 10 ⁴)	Br ⁻
SiOC	79-81 (2 10 ³)	Br ⁻
SiO ₂	79-81 (0.5 10 ⁴)	Br ⁻

* Unidades arbitrarias

La presencia de bromo sobre la superficie de los polímeros y más aún de fragmentos bromurizados del polímero PET muestra claramente que el diazonio reacciona con la superficie de los polímeros y de los dieléctricos.

Ejemplo 3

Unos grupos -C₆H₄COOH fueron injertados por reducción del tetrafluoroborato de diazonio correspondiente por el ferroceno metanol según el siguiente modo operatorio.

Se prepara:

- a) una solución de 175 mg de BF₄⁻ N₂C₆H₄COOH en 7,5 ml de ACN (c= 0,1 M); y
- b) una solución de 162 mg de ferrocenometanol (FcCH₂OH) en 7,5 ml de ACN (c= 0,1 M).

Se añade 2,5 mL de la solución a) en un tubo de hemólisis que contiene una muestra de polímero (ver tabla 3) y luego 2,5 mL de la solución b) (concentraciones finales 50 mM de ⁺₂NC₆H₄COOH y 50 mM de FcCH₂OH): la mezcla de estas dos soluciones se vuelve verde oscuro y se liberan burbujas de nitrógeno. Se coloca entonces la mezcla bajo ultrasonidos durante 10 minutos. Las muestras se enjuagan bajo ultrasonidos en acetona (10 minutos), agua (10 minutos) y ACN para análisis (10 minutos).

Tabla 5. Análisis IR de polímeros injertados por grupos 4-carboxifenilos.

Muestra	Banda IR ¹⁾ cm ⁻¹	Atribución	Ácido 4-aminobenzóico ²⁾ cm ⁻¹
PP	1687	C=O	1658
	1617	Vibración del ciclo	1599
PET	1681 ³⁾	C=O	1658
PEEK	⁴⁾	/	

1) después de la sustracción del espectro del polímero

- 2) sólido
- 3) saliente sobre la banda éster del PET
- 4) las bandas C=O del PEEK y del grupo C₆H₄COOH son demasiado cercanas para distinguirse.

5 Los ángulos de contacto del agua también se midieron antes y después del tratamiento por el reductor:

Tabla 6. Ángulos de contacto de muestras injertadas por la sal de diazonio del ácido 4-aminobenzóico.

Muestra	Ángulo de contacto antes del tratamiento	Ángulo de contacto después del tratamiento
PP ^{a)}	124	114 72 (después de 10 minutos) 69 (después de 20 minutos)
PET	90	62
PEEK	87	55 (después de 10')

10 a) el ángulo toma algún tiempo en alcanzar un valor límite sin que haya una evaporación notable de la gota.

La presencia de las bandas IR correspondientes al grupo C=O y al ciclo aromático así como el carácter más hidrófilo de la superficie dan prueba del injerto del grupo fenilcarboxílico sobre la superficie.

15 **Ejemplo 4 - Utilización del ácido hipofosforoso como reductor:**

El ácido hipofosforoso se ha utilizado para reducir las sales de diazonio (Pandurangappa et al., 2002, citado más arriba; Miklukhin, G. P.; Rekasheva, A. F.; Piszarshevskii, L. V. Doklady Akad. Nauk., 1952, 85, 82; Kornblum, N.; Kelley, A. E.; Cooper, G. D. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3074) y en particular en presencia de negro de carbono, lo que permite modificar la superficie del negro de carbono por los grupos arilos procedentes del diazonio.

En tres tubos de hemólisis que contienen cada uno una muestra de polímero (hoja de PP, PET, PEEK), se colocan 190 mg de tetrafluoroborato de 4-yodobencenodiazonio (concentración final 0,15 M) y luego se añaden 4 mL de ácido hipofosforoso 50% en solución acuosa (concentración final 0,15 M). Los tubos se colocan 10 minutos en una cuba de ultrasonidos para homogenizar la mezcla, la sal de diazonio se disuelve progresivamente. Al final de la reacción, se forma un precipitado y se observa un sobrenadante aceitoso así como un fuerte olor aromático, que indica probablemente la formación de yodobenceno (Miklukhin y al., 1952 - citado arriba). Las muestras se enjuagan en agua del grifo, y luego dos veces en agua destilada (10 minutos bajo ultrasonidos) y finalmente en acetonitrilo para análisis (10 minutos bajo ultrasonidos). Se secan al vacío a 40 °C.

Tabla 7. Espectro IR de muestras tratadas por el tetrafluoroborato de 4-yodobencenodiazonio.

Muestra	Banda IR ¹⁾ cm ⁻¹	Atribución	4-yodobencenodiazonio
PP	1541 812	Vibración del ciclo CH fuera del plano	1548 825 757
PET	1532 845	Vibración del ciclo CH fuera del plano	
PEEK	1562 825	Vibración del ciclo CH fuera del plano	

1) después de la sustracción del espectro del polímero.

Tabla 8. Espectro ToF-SIMS de muestras tratadas por el tetrafluoroborato de 4-yodobencenodiazonio.

Muestra	Picos (Intensidad*)	Atribución
PP	127 (2.5 10 ³) 205 (6 10 ¹) 231(1 10 ¹)	I ⁻ [C ₆ H ₅ I + H] ⁻ [CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ I] ⁻
PET	127 (4 10 ³) 214 (210 ²) 228 (0.510 ²) 242 (0.510 ²) 256 (0.510 ²) 351 (210 ¹)	I ⁻ C-C ₆ H ₃ -I ⁻ 214 + CH ₂ ⁻ 228 + CH ₂ ⁻ 242+ CH ₂ ⁻ C ₆ H ₅ (C=O)OCH ₂ CHC ₆ H ₄ I ⁻
PEEK	127 (3.5 10 ³) 254 (3.5 10 ¹)	I ⁻ I ₂ ⁻

La presencia de bandas IR correspondientes al grupo aromático así como fragmentos orgánicos yodados pone en

evidencia el injerto del grupo yodofenilo.

Ejemplo 5

5 El mismo reductor se utiliza para reducir el 4-bromobenceno diazonio en presencia de PE, Teflon y ABS. En tres tubos de ensayo que contienen cada uno una muestra de polímero, se colocan 272 mg de 4-bromobencenodiazonio tetrafluoroborato y se añaden 5 mL de ácido hipofosforoso (solución al 50% en el agua). La concentración final del diazonio es de 0,2 M. Los tubos se colocan 10 minutos en una cuba de ultrasonidos para garantizar la mezcla. La solución final es turbia, de fuerte olor aromático. Las muestras se enjuagan abundantemente en agua caliente bajo el grifo y luego dos veces 10 minutos bajo ultrasonidos en agua destilada, y luego 10 minutos en acetona (P, Teflon) o isopropanol (ABS) bajo ultrasonidos. Finalmente se secan al vacío a 40°C.

Tabla 9. Espectro IR de muestras de polímeros (PE, Teflon, ABS), modificadas por grupos bromofenilo.

Muestra	Banda IR ¹⁾ cm ⁻¹	Atribución	4-bromobencenodiazonio
PE	1555 843 763	Vibración del ciclo CH fuera del plano id	1555 826 764
Teflón	1548 852 758	Vibración del ciclo CH fuera del plano id	
ABS	1584 824 744	Vibración del ciclo CH fuera del plano id	

15 1) después de la sustracción del espectro del polímero.

Tabla 10. Espectro ToF-SIMS de muestras de polímeros (PE, Teflon, ABS), "modificadas por grupos bromofenilo".

Muestra	Picos (Intensidad*)	Atribución
PE	79-81	Br ⁻ , Br ⁺
	104-106	CH ₃ -CH ₂ Br ⁻
	179-181	C ₂ C ₆ H ₄ Br ⁻
	197-199	(CH ₂) ₃ C ₆ H ₄ Br ⁻
	225 -227	(CH ₂) ₅ C ₆ H ₄ Br ⁻
	264-266	no atribuido
	290-292	no atribuido
	183-185 265-267	(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄ Br ⁺ (CH ₂) ₆ -CH=CH-C ₆ H ₄ Br ⁺
Teflon	79-81	Br ⁻ (bajo)
ABS	79-81	Br ⁻ , Br ⁺
	191-193	C ₃ -C ₆ H ₄ Br ⁺

20 * Sólo se indican los fragmentos que contienen bromo, identificados por dos picos de altura sensiblemente igual y separados por dos unidades de masa

25 Los espectros infrarrojo y ToF-SIMS indican en efecto la existencia del injerto, en particular los fragmentos que incluyen grupos bromofenilos.

Ejemplo 6

30 Este mismo método se utilizó para modificar la superficie de compuestos binarios o ternarios ((TiN: 20 nm de espesor), TaN, TaN/Ta (del tantalio depositado en capa de 10 nm sobre 15 nm de TaN)) y de dieléctricos (SiC, SiOC, SiO₂) utilizados en microelectrónica. En cinco tubos de ensayo que contienen respectivamente una muestra de TiN, TaN/Ta, SiC, SiOC, SiO₂, se añaden 270 mg de tetrafluoroborato de trifluorometil bencenodiazonio (lo que corresponde a una concentración final de 0,2M). Se añaden en cada tubo 5 mL de H₂PO₃ (solución acuosa al 50%), se agita 5 minutos en una cuba de ultrasonidos, al final un aceite sobrenada sobre la solución acuosa. Las muestras se lavan en agua caliente del grifo, 2 veces en agua destilada bajo ultrasonidos durante 10 minutos y una vez en acetona bajo ultrasonidos y finalmente se secan al vacío a 40°C.

Tabla 11. Espectros ToF-SIMS de dieléctricos y de compuestos binarios o ternarios modificados por grupos trifluorometilfenilos.

Muestra	m/z	Interpretación
TaN/Ta	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁺
	160	N-C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
TiN y SiC	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ^{+y-}
SiOC	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁺
	197	C-C Si-C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
	304	O-C ₆ H ₃ CF ₃ -C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
	317	Si-C ₆ H ₃ CF ₃ -C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
	473	C-Si-C ₆ H ₃ CF ₃ -C ₆ H ₃ CF ₃ -C ₅ H ₄ CF ₃ ⁻
SiO ₂	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ^{+y-}
	283	(HOSiO)-SiO ₂ -O-C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻

- 5 Los espectros ToF-SIMS confirman el injerto de grupos trifluorometilfenilos (es necesario, en particular, observar la presencia de fragmentos trifluorometilfenilos) sobre la superficie de los dieléctricos, pero hay que observar la presencia de residuos del ácido fosfórico bien visibles en los espectros.

10 II - Reducción por irradiación fotoquímica de complejos de transferencia de carga

En el artículo de Kosynkin y al. (1997) (ya citado), J. K. Kochi muestra que las sales de diazonio (el pentafluorobencenodiazonio y el 2,4,6-tricloro-3,5-difluorobenceno-diazonio, es decir, sales de diazonio que llevan grupos químicos electroattractores que los vuelven más fácilmente reducibles) forman con aromáticos ricos en electrones como el naftaleno o el 1,4-dimetoxibenceno, complejos de transferencia de carga caracterizados por absorciones en lo visible. La irradiación de estos complejos produce un estado excitado en el cual tiene lugar una transferencia de electrón del aromático hacia la sal de diazonio, lo que conduce a la formación de radicales arilos que en el caso de la publicación citada reaccionan con el solvente aromático para conducir a bifenilos. Esta reacción se transpuso para obtener la reacción de los radicales arilos con las superficies de nuestros sustratos.

20 **Ejemplo 7 - Formación e irradiación de un complejo de transferencia de carga entre el 4-bromobencenodiazonio y el 1,4-dimetoxibenceno:**

Se preparan dos soluciones:

- 25 1 - en 14 mL de ACN, 1,12 g de 4-bromobencenodiazonio (0,30 M)
2 - en 14 mL de ACN, 0,57 g de 1,4-dimetoxibenceno (0,30 M)

Se colocan las muestras en un tubo de ensayo y se añaden 2 mL de cada una de las soluciones, se observa el color amarillo de oro de la mezcla correspondiente a la formación del complejo de transferencia de carga.

30 Luego se deposita la solución sobre las muestras, se deja evaporar y se introduce en un túnel de irradiación Fisons (lámpara H). Se efectúan 5 pasos (velocidad de despliegue del tapiz 2 cm/s, lo que representa aproximadamente 40 s de irradiación). Se repite dos veces el depósito y la irradiación y se termina por 10 pasos en el túnel. Las muestras son cuidadosamente enjuagadas en acetona y luego dos veces en acetonitrilo para análisis (siempre bajo ultrasonidos) y luego se secan al vacío a 40 °C durante 16 horas.

Tabla 12. Análisis ToF-SIMS de polímeros, de compuestos binarios o ternarios y de dieléctricos modificados por fotoquímica de complejos de transferencia de carga

Muestra	Picos (Intensidad*)	Atribución
PP	79-81 (1,5 10 ⁵)	Br ⁻
	91-93 (1 10 ³)	CBr ⁻
	103-105 (0,5 10 ³)	CH ₂ CH ₂ Br
PET	79-81 (1 10 ⁴)	Br ⁻
	93-95 (0,8 10 ⁴)	[CH ₂ Br] ⁻

Tabla 12. (continuación)

Muestra	Picos (Intensidad*)	Atribución
PEEK	79-81 ($1 \cdot 10^3$)	Br ⁻
TiN	79-81 ($0,5 \cdot 10^4$)	Br ⁻
SiC	79-81 ($7 \cdot 10^4$)	Br ⁻
SiOC	79-81 ($1,5 \cdot 10^3$)	Br ⁻
SiO ₂	79-81 ($0,2 \cdot 10^3$)	Br ⁻

5 * Unidades arbitrarias

La presencia del bromo en el espectro ToF-SIMS es en efecto compatible con el injerto de los grupos 4-bromofenilos sobre la superficie.

10 **Ejemplo 8 - Formación e irradiación de un complejo de transferencia de carga entre la sal de diazonio del ácido 4-aminobenzóico y el 1,4-dimetoxibenceno**

15 Tres muestras de polímeros se pegan con cinta adhesiva sobre una placa de vidrio y se deposita sobre estas muestras con la ayuda de una pipeta una solución que contiene a 0,4 M de sal de diazonio del ácido 4-aminobenzóico y 0,4 M de 1,4-dimetoxibenceno en el acetonitrilo (ACN) (la concentración final es por lo tanto de 0,2 M). La solución moja en efecto el PEEK, medianamente el PET y muy mal el PP (es necesario extender sin parada la solución dejando evaporarse el ACN). Después de 5 pasos en el túnel de irradiación (Fisons, lámpara H de mercurio) es decir aproximadamente 20 segundos de irradiación, las soluciones se evaporan completamente bajo el calor de la lámpara. Los enjuagues se efectúan en acetona y dos veces en ACN (para análisis) bajo ultrasonidos
20 durante 10 minutos y el secado se realiza al vacío a 40°C.

Tabla 13. Análisis IR de polímeros injertados por grupos 4-carboxifenilos.

Muestra	Banda IR ¹⁾ cm ⁻¹	Atribución	Ácido 4-aminobenzóico ²⁾ cm ⁻¹
PP	1686	C=O	1658
PET	≈1681 ³⁾	C=O	1658
PEEK	∕ ⁴⁾	∕	

25 1) después de la sustracción del espectro del polímero. 2) sólido. 3) saliente. 4) las bandas C=O del PEEK y del grupo C₆H₄COOH son demasiado cercanas para distinguirse.

Los ángulos de contacto del agua se midieron antes y después del tratamiento por el complejo de transferencia de cargas.

30 Tabla 14. Ángulos de contacto de muestras injertadas por la sal de diazonio del ácido 4-aminobenzóico.

Muestra	Ángulo de contacto antes del tratamiento	Ángulo de contacto después del tratamiento
PP ^{a)}	124	123 72 (después de 10 minutos) 70 (después de 20 minutos)
PET	90	79
PEEK	87	58

a) el ángulo toma algún tiempo en alcanzar un valor límite sin que haya una evaporación notable de la gota.

35 La presencia de las bandas C=O del grupo carboxifenilo y el carácter más hidrófilo de la superficie ponen en evidencia el injerto del grupo químico carboxifenilo.

40 **Ejemplo 9 - Injerto de grupos bromofenilos y trifluorofenilos irradiando la superficie en presencia de sales de diazonio**

En el ejemplo anterior, se añadió un aromático rico en electrones a la solución irradiada para formar el complejo de transferencia de carga. En este ejemplo, el compuesto aromático se suprimió para que el propio polímero (PEEK, PET, ABS, ricos en electrones) pueda servir para formar el complejo de transferencia de carga.

45 Sobre dos muestras de cada uno de los polímeros PEEK, PET, ABS, se deposita en una solución saturada de 4-bromobenzenodiazonio en H₂SO₄ 0,1N y en otro una solución saturada de 4-trifluorometilbenzenodiazonio en H₂SO₄ 0,1N. Estas muestras se irradian en un túnel bajo una lámpara de vapor de mercurio (lámpara H) durante aproximadamente 100 segundos. Las muestras se lavan abundantemente en agua caliente y luego dos veces en

agua destilada bajo ultrasonidos durante 10 minutos y en acetona bajo ultrasonidos durante 10 minutos y se secan al vacío.

Tabla 15. Análisis Tof-SIMS de muestras modificadas por grupos bromo- o trifluorometilfenilos.

5

Muestra	m/z	Atribución
PEEK + 4-bromobencenodiazonio	79, 81	Br ⁻
	158, 160, 162	Br ₂ ⁻
	171, 173	O-Br ⁻
PEEK + 4-trifluorometilbencenodiazonio	19	F ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
PET + 4-bromobencenodiazonio	79, 81	Br ⁻
PET + 4-trifluorometilbencenodiazonio	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻ ; C ₆ H ₄ CF ₃ ⁺
ABS + 4-bromobencenodiazonio	79, 81	Br ⁻
ABS + 4- trifluorometilbencenodiazonio	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
	345	CH ₃ -CH(C ₆ H ₄ CF ₃)-CH ₂ CH(C ₆ H ₄ CF ₃)

La presencia del bromo y de los grupos trifluorometilfenilos es característica del injerto de los grupos bromofenilos y trifluorometilfenilos sobre la superficie de los polímeros.

10 III - Utilización de ultrasonidos

Superficies utilizadas:

- 15 PP: hoja de polipropileno (proveedor Goodfellow)
 PET: hoja de polietilitereftalato (proveedor DSM)
 PEEK: hoja de polieteretercetona (proveedor Goodfellow) TiN, SiC, SiOC, SiO₂

Sal de diazonio:

- 20 Tetrafluoroborato de 4-bromobenceno diazonio (Aldrich)
 Tetrafluoroborato de 4-nitrobenceno diazonio (Aldrich)
 Tetrafluoroborato de diazonio del ácido 4-aminobenzóico (Alcbimer)
 Tetrafluoroborato de 4-trifluorometilbenceno diazonio (Alchimer)

- 25 La cuba de ultrasonidos utilizada es una cuba Sonorex Super RK 103H de potencia 2 x 320 W utilizada a la mitad de su potencia, su frecuencia es de 35 kHz.

- 30 La utilización de ultrasonidos de potencia (Power Ultrasound (20 a 100kHz) pueden activar o desencadenar reacciones químicas y este método ha sido objeto de una reciente revisión (Cravotto, G.; Cintas, P. Chem. Soc. Rev 2006, 35, 180). Los efectos químicos de los ultrasonidos están vinculados al fenómeno de cavitación que produce localmente altas temperaturas y presiones. Uno de los resultados de este fenómeno es la formación de radicales. De este modo, los radicales obtenidos a partir del azo-bisisobutironitrilo y del peroxidisulfato se utilizaron para desencadenar la polimerización de la acrilamida (Cheung, M. H.; Gaddam, K. J Appl. Polym. Sci. 2000, 76, 101). La descomposición de sales de diazonio en radicales bajo ultrasonidos fue observada por experimentos de spinttrapping (Rehorek, D.; Janzen, E. G. J Prakt. Chem. 1984, 326, 935). Se utilizaron por lo tanto los radicales procedentes de la descomposición de las sales de diazonio y peróxidos para modificar la superficie de polímeros y de dieléctricos.

Ejemplo 10: Injerto de polipropileno por grupos nitrofenilos

- 40 En un tubo de ensayo que contiene una muestra de polipropileno (PP), se introduce 25 mL de ACN y lg de tetrafluoroborato de 4-nitrobencenodiazonio (c= 0,16 M) y se deja bajo ultrasonidos 1:10 h. La muestra se enjuaga cuidadosamente bajo ultrasonidos durante 10 minutos en acetona y luego en metanol (para análisis). El análisis por XPS de la muestra pone en evidencia la presencia de un pico N1s a 402 eV, que corresponde probablemente al nitrógeno del grupo nitro (-NO₂) que se redujo en amina bajo el haz de rayos X, como se observa frecuentemente (P. Mendes, M. Belloni; Ashworth; C. Hardy; K. Nikitin; D. Fitzmaurice; K. Critchley; S. Evans; J. Preece Chem. Phys. Chem. 2003, 4, 884).

Ejemplo 11: Injerto de polímeros y de sustratos de la microelectrónica por grupos bromofenilos - Solución en el acetonitrilo

5 En las mismas condiciones que arriba utilizando el tetrafluoroborato de 4-bromobenzenodiazonio se trata a la vez de las superficies poliméricas, superficies de compuestos binarios o ternarios y superficies aislantes (SiC, SiO₂, SiOC) de la microelectrónica.

Tabla 16. Análisis ToF-SIMS de muestras injertadas por el 4-bromobenzenodiazonio

Superficies	Picos (intensidad*)	Atribución
PP	79-81 (3 10 ³)	Br ⁻
PET	79-81 (1 10 ⁴) 93-95 (0.5 10 ⁴)	Br ⁻ CH ₂ Br
PEEK	79-81 (3 10 ⁴)	Br ⁻
TiN	79-81 (6 10 ⁵)	Br ⁻
SiC	79-81 (0.8 10 ⁵)	Br ⁻
SiOC	79-81 (2 10 ³)	Br ⁻
SiO ₂	79-81 (4 10 ⁵)	Br ⁻

10

*unidades arbitrarias

La presencia del bromo da prueba del injerto del grupo bromofenilo sobre la superficie.

15 **Ejemplo 12: Injerto de la superficie de polímeros por grupos bromofenilos. Reacción en solución acuosa.**

Una solución 0,2 M de 4-bromobenzenodiazonio tetrafluoroborato en H₂SO₄ 0,1M (solución prácticamente saturada) se reparte entre tres tubos de ensayo que contienen muestras de polímeros (PP, PET, PEEK, PE, Teflon, ABS). Los tubos se colocan durante una hora en una cuba de ultrasonidos. Las muestras luego se enjuagan en agua caliente bajo el grifo, dos veces en agua destilada bajo ultrasonidos (10 minutos) y en acetona o isopropanol (ABS) y finalmente se secan al vacío.

20

Tabla 17. Análisis IR de polímeros modificados en superficie por grupos bromofenilos.

Muestra	Banda IR ¹⁾ cm ⁻¹	Atribución	4-bromobenzenodiazonio
PET	1551 (saliente)	Vibración del ciclo	1555
	837	Vibración CH fuera del plano	1460
	758		826
PEEK	1553	Vibración del ciclo	756
	1465	Vibración CH fuera del plano	
	830		
	759		
PE	1551	Vibración del ciclo	
	852	Vibración CH fuera del plano	
	739		
Teflón	1551	Vibración del ciclo	
	810	Vibración CH fuera del plano	
	756		
ABS	1550 sh	Vibración del ciclo	
	824	Vibración CH fuera del plano	

25

1) tras la sustracción del espectro del polímero.

Tabla 18. Análisis ToF-SIMS de muestras injertadas por el 4-bromobenzenodiazonio, bajo ultrasonidos en solución acuosa*

30

Sustrato	Picos	Atribución
PE	79-81	Br ⁻
	91	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁻
	295	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ ⁻
	371	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -C ₆ H ₄
	79-81	Br ⁺
	339-341	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -C ₆ H ₄ Br + 1

Tabla 18. (continuación)

Sustrato	Picos	Atribución
PRINCIPAL	79-81	Br ⁻
	91	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁻
	231-233	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ Br ⁻
	255-257	C ₂ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ Br ⁻
	277-279	(CH ₂) ₃ C ₆ H ₆ -C ₆ H ₆ Br ⁻
	336	(CH ₂) ₂₄ ⁻
	487-489	(CH ₂) ₂ -(C ₆ H ₄) ₄ -C ₆ H ₄ Br ⁻
	79-81	Br ⁺
	91	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺ (ion tropilio)
	175-177	CH ₂ C ₆ H ₁₀ -Br
254-256	C ₂ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ Br ⁺ - 1	
PET	79-81	Br ⁻
	93-95	CH ₂ Br ⁻
	247-249	CH ₂ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ Br ⁻ +2
	261-263	CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ Br ⁻ +2
	606-607-608	[C ₆ H ₄ COO(CH ₂) ₂ OOCC ₆ H ₄ CO + 2 C ₆ H ₄ Br] ⁻
	79-81	Br ⁺
	167-169	C-C ₆ H ₄ Br ⁺
267-269	C ₃ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ Br ⁺	
PEEK	79-81 (3 10 ⁴)	Br ⁻
	121-123	CH ₂ COBr ⁺
	261-263	C ₆ H ₅ -(CO)-C ₆ H ₄ Br ⁺
	606-607-608-609	3 C ₆ H ₅ Br ⁺ ?
Teflon®	79-81 trazas	Br ⁻
ABS	79-81	Br ⁻
	195-197	CH ₂ (CN)C ₆ H ₄ Br ⁻
	221-223 ; 223-225	221-223 = 195-197 + 26 (CN)
	155-157	C ₆ H ₄ Br ⁺

5 * Sólo se indican, salvo excepción, los picos correspondientes a productos bromurizados caracterizados por la presencia de los dos isótopos del bromo 79 y 81 (que presentan dos picos de altura muy cercana y separados por dos unidades o tres picos de altura relativa 1/2/1 en caso de presencia de dos átomos de bromo).

10 Los espectros IR y ToF-SIMS dan prueba muy claramente de la presencia del grupo bromofenilo injertado en la superficie.

Ejemplo 13: Injerto de polímeros por grupos carboxifenilos. Solución en el acetonitrilo

15 Se sumerge una muestra de polímero (PRINCIPAL, PET o PEEK) en una solución de tetrafluoroborato de diazonio del ácido 4-aminobenzóico (1,4 g; límite de la solubilidad - 0,4 M en el acetonitrilo (15 mL)) y dejado una hora bajo ultrasonidos; al final de la irradiación, la temperatura alcanza 45°C. Las muestras se enjuagan en acetona bajo ultrasonidos 10 minutos, en agua destilada bajo ultrasonidos (10 minutos) y finalmente en acetonitrilo para análisis bajo ultrasonidos (10 minutos). Las muestras luego son analizadas por IR.

Tabla 19. Análisis IR de muestras injertadas por la sal de diazonio del ácido 4-aminobenzóico.

Muestra	Banda IR ¹⁾ cm ⁻¹	Atribución	Ácido 4-aminobenzóico ²⁾ cm ⁻¹
PRINCIPAL	1687	C=O	1658
	1612	Vibración del ciclo	1599
PET	1680 ³⁾	C=O	1658
PEEK	/ ⁴⁾	/	

1) tras la sustracción del espectro del polímero; 2) sólido; 3) saliente sobre la banda éster del PET; 4) las bandas C=O PEEK y del grupo C₆H₄COOH son demasiado cercanas para distinguirse.

25 Los ángulos de contacto del agua se miden antes y después del tratamiento:

Tabla 20. Ángulos de contacto de muestras injertadas por la sal de diazonio del ácido 4-aminobenzóico.

Muestra	Ángulo de contacto antes del tratamiento	Ángulo de contacto después del tratamiento
PRINCIPAL	124	125 82 (después de 10') ^{b)} 82 (después de 20') ^{b)}
PET	90	75
PEEK	87	55

b) sin disminución notable del tamaño de la gota.

5

La presencia de bandas C=O y aromáticas en IR así como el carácter más hidrófilo de la superficie dan prueba del injerto del grupo 4-carboxifenilo.

Ejemplo 14: Injerto de polímeros por grupos antraquinonas. Solución en el acetonitrilo

10

Se introducen tres muestras de polímeros (PRINCIPAL, PET, PEEK) en una solución saturada en el acetonitrilo (<0,1 M) de Fast Red AL salt cuya fórmula se proporciona a continuación. Después de una hora bajo ultrasonidos, las muestras se enjuagan en agua, en acetona y luego 10 minutos bajo ultrasonidos en agua destilada, luego en acetona, y luego en acetonitrilo para análisis. Estas muestras luego son examinadas por IR.

15

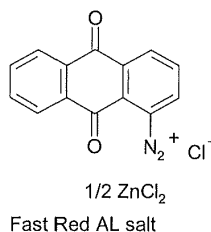


Tabla 21. Análisis IR de muestras injertadas por el Fast Red AL salt

Muestra	Banda IR ¹⁾ cm ⁻¹	Atribución
PRINCIPAL	1749 vw ≈1367 vw ≈1219 vw	C=O 1749 para el Fast Red 1367 para el Fast Red 1219 para el Fast Red
PET	≈1749 vw	C=O 1749 para el Fast Red
PEEK	1749 vw 1371 vw ≈1167 vw	C=O 1749 para el Fast Red 1367 para el Fast Red 1164 para el Fast Red

20

1) tras sustracción del pico del polímero mismo

Aunque baja, se puede observar en los tres casos posibles la banda C=O del Fast Red AL Salt que indica en efecto su injerto.

25

Ejemplo 15: Injerto de polímeros por grupos trifluorometilfenilos. Variación del injerto en función del tiempo de reacción.

30

Se preparan 5 tubos que contienen cada uno una muestra de PRINCIPAL, de igual modo con muestras de PET y de PEEK. Se preparan 45 ml de solución 0,15 M de 4-trifluorometilbencenodiazonio en el acetonitrilo que se distribuye en los 15 tubos en torno a los 3 mL por tubo. Los tubos se colocan inmediatamente en la cuba de ultrasonidos. Se retiran tres muestras (PRINCIPAL, PET, PEEK) después de 5, 10, 20, 40 y 60 minutos con el fin de examinar la variación de la tasa de injerto en función del tiempo. Las muestras se lavan dos veces en acetona (10 minutos bajo ultrasonidos) luego en acetonitrilo (10 minutos bajo ultrasonidos) y se secan al vacío a 40°C.

35

Las muestras luego son examinadas por espectroscopía IR.

Tabla 22. Análisis IR de muestras injertadas por 4-trifluorometilfenil bencenodiazonio

₂ HN-C ₆ H ₄ -CF ₃	⁺ ₂ N-C ₆ H ₄ CF ₃ BF ₄ ^{-a)}	PP ^{c)}	PET	PEEK	Atribución
3052	3055		d)		Elongación C-H aromática
1626	1636		d)		Vibración del ciclo aromático
1527		1559	d)		Vibración del ciclo aromático

Tabla 22. (continuación)

${}^2\text{HN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$	${}^+{}^2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{BF}_4^{-\text{a}}$	PP ^{c)}	PET	PEEK	Atribución
1441	1426	1452	d)		Vibración del ciclo aromático
1319	1320	1340			CF ₃
1185	1180	1222			CF ₃
1157	1138	1160			CF ₃
1061	b)	1070			CF ₃
829	852	844			Vibración CH fuera del plano 1,4- disustitución

5 a) la banda correspondiente a la función diazonio aparece a 2307 cm⁻¹. b) Ocultadas por la gran banda correspondiente a los iones BF₄⁻. c) Tras sustracción del espectro del polímero mismo. d) Las bandas correspondientes a sustituyentes no pueden distinguirse de las del polímero mismo.

10 Los espectros están de acuerdo con el injerto de los grupos trifluorometilfenilos. Las intensidades de las bandas -CF₃ en función del tiempo se han trazado en las Figuras 1, 2 y 3 con el fin de seguir la cinética de injerto.

La semejanza de la variación de la intensidad de las distintas bandas CF₃ indica que la variación observada se debe a un artefacto. La media de la variación de estas intensidades alcanza un valor límite después de 20 minutos. Esta duración de irradiación por ultrasonidos es por lo tanto suficiente para obtener el injerto máximo.

15 Ejemplo 16: Injerto en una solución acuosa de compuestos binarios o ternarios y de dieléctricos inorgánicos por grupos trifluorometilfenilos.

20 En cinco tubos de ensayo que contienen respectivamente una muestra de TaN, TiN, SiC, SiOC, SiO₂, se añaden 260 mg de 4-trifluorometilbencenodiazonio (concentración final 0,2 M; solución saturada) y luego 5 ml de H₂SO₄ 0,1N. Se deja una hora bajo ultrasonidos. Las muestras luego se lavan en agua caliente, dos veces 10 minutos en agua destilada bajo ultrasonidos, una vez 10 minutos en acetona bajo ultrasonidos y se secan al vacío a 40°C.

25 Tabla 23. Análisis ToF-SIMS de compuestos binarios o ternarios y de dieléctricos inorgánicos modificados por grupos trifluorometilfenilos

Sustrato	m/z	Interpretación
TaN	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁺
	160	NHC ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
TiN	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
SiC	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ^{-y+}
	185	C-Si-C ₆ H ₄ CF ₃
	204	185 + 19 (F) ⁻
SiOC	69	CF ₃ ^{-et+}
	127	C ₆ H ₄ CF ₂ H ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ⁻
	155	SiCF ₂ H ⁻
SiO ₂	69	CF ₃ ⁻
	145	C ₆ H ₄ CF ₃ ^{-y+}
	173	Si-C ₆ H ₄ CF ₃ ⁺
	201	Si-Si-C ₆ H ₄ CF ₃ ⁺
	219	O-Si-Si-C ₆ H ₄ CF ₃ ⁺ + 2
	235	219 + 16 (O)
	241	235 + 16 (O)
269	241 + 28 (Si)	

En todos los casos se observan los grupos químicos CF₃ y C₆H₄CF₃ que firman la modificación de la superficie.

30 Ejemplo 17: Injerto de Kapton® y PET en presencia 4-nitrobenzeno diazonio en una solución alcohólica o en una solución acuosa no tamponada.

Bravo-Diaz y coll. (Costas-Costas, U.; Bravo-Diaz, C.; Gonzalez-Romero, E. Langmuir 2004, 20, 1631) pusieron de manifiesto que la reacción de dediazonación (es decir, la pérdida de la función química diazonio -N≡N⁺) podía

efectuarse de dos maneras diferentes: ya sea de manera heterolítica con formación de un catión arilo (Ar^+), o bien de manera homolítica con formación de un radical (Ar^\bullet) (Pazo-Llorente, R.; Bravo-Díaz, C.; González-Romero, E. Eur. J. Org. Chem., 2004, 3221). Mostraron que la etanolisis es una manera eficaz de formar el radical arilo por medio de un diazóeter ($Ar-N=N-OR$). En consecuencia, la reacción de dediazonación homolítica fue efectuada en el etanol por activación bajo ultrasonidos.

En un tubo de hemólisis que contiene una muestra de Kapton[®] o de PET, se introducen 213 mg de 4-nitrobenzodiazonio en 6 ml de alcohol etílico ($c = 0,1 M$) y se coloca en una cuba de ultrasonidos durante 60 minutos. La muestra se enjuaga luego en agua destilada (2 veces 10 minutos) bajo ultrasonidos y luego se seca y de nuevo 10 minutos en acetona bajo ultrasonidos. La intensidad de los picos característicos del grupo químico $-NO_2$ son de la misma magnitud que cuando la reacción se efectúa en el acetonitrilo. Se identifican en efecto por ToF-SIMS los picos característicos del injerto $-C_6H_4NO_2$ (NO_2 , C_6H_4N , O_2^+ y disminución de la intensidad de los picos del sustrato mismo).

De igual modo, Bunnett (Bunnett, J.F.; Yjima, C. J. Org. Chem. 1977, 42, 639) mostraron que era posible efectuar una reacción de dediazonación en el metanol básico. Se colocó una muestra de Kapton[®] en una solución al 0,1 M de metanol básico (4% de hidróxido de tetrametilamonio en el metanol) que se trató como arriba. No existe una diferencia sensible con el injerto efectuado en el acetonitrilo, por el contrario parece que la superficie del polímero se modifica por las condiciones básicas.

La misma reacción se efectuó en agua destilada no tamponada con la misma concentración de diazonio: los picos del grupo químico $-NO_2$ son de la misma magnitud que cuando la reacción se efectúa en el acetonitrilo.

Ejemplo 18: Injerto de balones utilizados en la colocación de stents arteriales con el fin de mejorar la adhesión del stent en el balón.

Los stents son dispositivos colocados en el interior de las arterias que sufren de estenosis (es decir, parcialmente tapadas). En estos dispositivos compuestos de un cilindro de enrejado metálico, se introduce un pequeño balón (desinflado y doblado sobre sí mismo), generalmente de poliamida, fijado a su vez en el extremo de un largo catéter. Durante la colocación del stent, el cardiólogo introduce en una arteria el stent engarzado (crimped) en el balón en el extremo del catéter. Empuja el dispositivo hasta el emplazamiento de la estenosis, infla el balón que a su vez dilata el stent. Una vez colocado el stent, se desinfla el balón y se evacua de la arteria por el catéter. El stent debe estar suficientemente unido con el balón, por lo tanto con el catéter, para no liberarse antes de su colocación y al mismo tiempo la unión debe ser suficientemente débil para que el balón se separe del stent cuando éste se desinfla. La adhesión entre el balón y el stent se ha mejorado tratando la superficie del balón por sales de diazonio bajo ultrasonidos.

Para impedir que los balones fijados en el extremo del catéter se desplieguen, se mantienen bajo depresión por aspiración con la ayuda de una jeringa fijada en el otro extremo del catéter. Se limpian entonces en etanol durante 10 minutos y luego se secan en la estufa a $40^\circ C$ durante dos horas. Luego se colocan en una solución (H_2SO_4 10 mM) de la sal de diazonio del ácido 4-aminobenzóico (0,15 M) bajo ultrasonidos en la cuba descrita más arriba durante una hora. Luego se enjuagan en agua destilada (5 minutos) y luego en acetona (1 minuto) bajo ultrasonidos y finalmente se secan al vacío a $40^\circ C$.

El análisis de los balones injertados por espectroscopia infrarroja se resume en la siguiente tabla:

Tabla 24. Injerto de balones de stents por grupos C_6H_4COOH en cm^{-1} .

	2HNC_6H_4COOH	${}^+{}_2NC_6H_4COOH$	${}^-C_6H_4COOH$	${}^-C_6H_4COF^*$
COOH	3400-2200	3242	3139	
C=O	1660	1719		1843
	841	866	853	
CH aromático (fuera del plano)	769	763	777 719**	
	698	702	692	

* obtenido por tratamiento del stent modificado por la trifluorotriazina (fluoruro cianúrico) - abajo - la posición de la banda C=O es característica de los fluoruros de ácido.

** indica un cambio de sustitución, es decir, la formación de una capa polimérica sobre la superficie.

Por ToF-SIMS, resulta difícil observar la firma del grupo C_6H_4COOH fijado en la superficie del balón. Por lo tanto la función ácida ha sido transformada en fluoruro de ácido por tratamiento al 2,4,6-trifluoro 1,3,5-triazina (fluoruro cianúrico [675-14-9]). En 10 mL de acetonitrilo, se colocan dos balones, se añade 200 g/L de fluoruro cianúrico y 300 μL de piridina; se dejan 24 horas a temperatura ordinaria, se enjuaga dos veces en acetona bajo ultrasonidos y se seca al vacío. El espectro IR presenta la banda característica de los fluoruros de ácido (tabla 24) y el espectro ToF-

SIMS descrito en la tabla 25 indica a la vez la presencia del grupo C_6H_4COF y su injerto sobre la superficie del balón ($m/z = 151$ y 221). Los fluoruros de ácido son especies muy reactivas, es posible formar ésteres o amidas (por reacción con alcoholes o aminas) para sobrefuncionalizar la superficie.

5 Tabla 25. Espectro ToF-SIMS de grupos químicos C_6H_4COF injertados sobre la superficie de balones.

m/z	Atribución
19	F^-
111	$C_6H_4FO^-$
123	$C_6H_4COF^+$
143	$C_7H_5F_2O^+$

Se efectuó otra verificación del injerto de las sales de diazonio bajo ultrasonidos sobre balones de stents injertando, en las mismas condiciones que arriba, grupos $C_6H_4CF_3$ cuya firma es fácil de identificar por ToF-SIMS.

10

Tabla 26. Espectro ToF-SIMS de grupos químicos $-C_6H_4CF_3$ injertados sobre la superficie de balones.

m/z	Atribución
19	F^-
69	CF_3^-
145	$C_6H_4CF_3^-$
159	$CH_2C_6H_4CF_3^+$
160	$NHC_6H_4CF_3^-$

Las pruebas efectuadas posteriormente sobre estos globos cuya superficie se modifica por grupos $-C_6H_4COOH$ indican una notable mejora de la adhesión del balón en el stent.

15

Ejemplo 19: Injerto de grupos benzoiifenilo sobre poliamida.

El injerto de grupos benzoiifenilos ($-C_6H_4(C=O)C_6H_5$) es interesante puesto que el grupo carbonilo bajo irradiación UV conduce a un birradical susceptible de reaccionar con otras moléculas y en particular polímeros (Adenier, A.; CabetDeliry, E.; Lalot, T.; Pinson, J.; Podvorica, F. Chem Mat 2002, 14, 4576). Por lo tanto hemos injertado, en las mismas condiciones que para los grupos C_6H_4COOH , grupos benzoiifenilos partiendo de la sal de diazonio de la 4-aminobenzofenona ($C_6H_5C(=O)C_6H_4N_2^+$) sobre balones de stents.

20

Sobre la superficie injertada, la banda $C=O$ en espectroscopía infrarroja de la benzofenona (situada a 1628 cm^{-1}) es demasiado cercana a la de la poliamida (1636 cm^{-1}) para poder distinguirse; por el contrario, se observan en efecto las vibraciones del ciclo aromático (1586 cm^{-1}) y las vibraciones fuera del plano de los C-H aromáticos (703 cm^{-1}). El espectro ToF-SIMS de la superficie del balón confirma el injerto.

25

30 Tabla 27. Espectro ToF-SIMS de grupos benzoiifenilos injertados sobre poliamida.

m/z	Atribución
77	$C_6H_5^+$
105	$C_6H_5C=O^+$
119	$CH_3C_6H_4C=O^+$
133	$CH_3CH_2C_6H_4C=O^+$

Ejemplo 20: Injerto en una solución ácida acuosa de Kapton® en presencia 4-nitrobenzoceno diazonio. Utilización de cubas de ultrasonidos de la Sociedad PCT systems.

35

El equipo utilizado es un sistema Megasonics PCT que utiliza 3 generadores acoplados a un transductor plano circular $\sim 350\text{mm}$ de diámetro. Un sistema de circulación de agua permite la renovación de una capa de líquido en la superficie del transductor, inyectada por un tubo central. Los siguientes parámetros se utilizaron para la sonicación:

40 1) Modo de excitación

- Generador "Megasónico" convencional (monofrecuencia colimatado)
- "Liquid PlasmaTM" (multifrecuencia con propagación multidireccional de la energía transmitida)

45 2) Potencia: baja, media o alta ($< 10\text{ W/cm}^2$)

3) Tiempos de tratamiento: 10 min

4) Presencia de un ring de cerámica en el transductor que aumenta el volumen de líquido de agua en la superficie

del transductor mismo. Esto debería aumentar la transmisión de energía acústica sobre las paredes del cubilete (ver a continuación).

5 Las muestras fueron tratadas en par (SiO_2 + Kapton[®]) en un cubilete de cuarzo colocado sobre el transductor. 150 ml de solución acuosa 0,02 M de ácido sulfúrico que contenían el 4-nitrobenzenodiazonio (0,15 M) se utilizaron y renovaron durante cada par de muestras. Tras el enjuague, las muestras fueron analizadas por IR y ToFSIMS. Los espectros muestran claramente la presencia de la función química $-\text{NO}_2$ (en infrarrojo a 1363 y 1502 cm^{-1} para las vibraciones antisimétricas y simétricas de $-\text{NO}_2$ y $m/z = 46$ en ToF-SIMS correspondiente al fragmento NO_2). Estos espectros cualitativos no permiten observar diferencias importantes según el método de producción de los ultrasonidos o la potencia del aparato.

Conclusión

15 Se puso de manifiesto que es posible funcionalizar la superficie de polímeros y de dieléctricos por reacción con grupos arilos procedentes de sal de diazonio. Los resultados mencionados arriba muestran que es posible injertar una variedad de grupos fenilos sustituidos: ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, antraquinona). La realidad de este injerto pudo ser puesta en evidencia por LR, ToF-SIMS y ángulo de contacto.

20 La reducción de diazonio en solución homogénea conduce a radicales arilos que se injertan en la superficie y se observa en efecto su presencia sobre las superficies estudiadas.

Reducción por NaI. Se observa en todos los casos la presencia de Br en las superficies estudiadas. También se puede observar que el yodo se fija en las superficies estudiadas.

25 Reducción por el ferrocenometanol. Ha sido posible injertar grupos bromofenilos, a la vez en polímeros y dieléctricos inorgánicos. También se observa, en todos los casos estudiados, bromo en la superficie. También se injertaron grupos carboxifenilos que vuelven la superficie hidrófila.

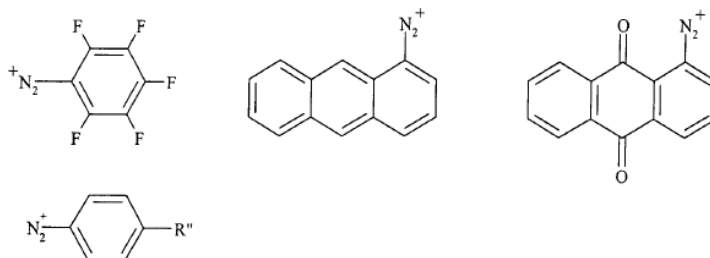
30 Reducción por el ácido hipofosforoso. Este reactivo que funciona en solución acuosa y que es de un coste más accesible que el ferrocenometanol, ha permitido injertar a la vez en polímeros orgánicos y en dieléctricos inorgánicos grupos yodo, bromo y trifluorofenilos.

35 Fotoquímica de un complejo de transferencia de carga. Ha sido posible efectuar el injerto ya sea utilizando el 1,4-dimetoxibenceno como donante de electrones en estado excitado, o bien utilizando los polímeros a su vez ricos en electrones tales como el PET, el PEEK o el ABS. De este modo se han podido injertar grupos bromo- o trifluoro- o carboxifenilos. La reacción es posible ya sea en solvente orgánico, o en solución acuosa. Los tiempos de reacción son cortos, lo que aumenta el interés práctico de esta reacción.

40 Utilización de ultrasonidos. Se ha mostrado que la reacción permite injertar grupos nitro, bromo, carboxílicos, antraquinonas y trifluorometiloetilos. Las muestras injertadas incluyen tanto polímeros orgánicos como dieléctricos inorgánicos. La reacción puede efectuarse ya sea en un solvente aprótico como el acetonitrilo, o bien en el agua. El injerto alcanza su máximo después de aproximadamente 20 minutos de irradiación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una sal de diazonio $R-N_2^+$ que lleva un grupo aromático R, para el injerto de dicho grupo aromático sobre superficies aislantes, semiconductoras, de compuestos binarios o ternarios o de materiales compuestos, presentando dichas superficies una resistividad superior o igual a $10^{-5} \Omega.m$, y preferiblemente superior o igual a $10^{-3} \Omega.m$, estando presente dicha sal de diazonio en una concentración próxima a su límite de solubilidad, concretamente a una concentración superior a 0,05 M, y que varía preferiblemente entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 4 M.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que el grupo aromático injertado proviene de la reducción de dicha sal de diazonio, concretamente
- mediante la utilización de un reductor de dicha sal de diazonio,
- 15 - mediante la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de dicha sal de diazonio o
- mediante el tratamiento de dicha sal de diazonio por ultrasonidos.
- 20 3. Procedimiento de modificación de la superficie de un material aislante, de un material semiconductor, de un compuesto binario o ternario o de un material compuesto, para obtener un material aislante, un material semiconductor, un compuesto binario o ternario o un material compuesto, cuya superficie se modifica mediante injerto de grupos aromáticos sobre dicha superficie, eventualmente sustituidos con grupos funcionales, en el que la naturaleza de la unión entre la superficie y los grupos aromáticos injertados que la modifican es una unión de tipo covalente, y siendo concretamente tal que resiste un lavado por ultrasonidos,
- 25 comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha superficie con una sal de diazonio y reducir dicha sal de diazonio que lleva dicho grupo aromático a una concentración próxima a su límite de solubilidad, concretamente a una concentración superior a 0,05 M, y que varía preferiblemente entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 4 M, concretamente mediante la utilización de un reductor, mediante la irradiación fotoquímica de un complejo de transferencia de cargas formado a partir de dicha sal de diazonio o mediante el tratamiento de dicha sal de diazonio por ultrasonidos, para obtener dichos grupos aromáticos injertados sobre dicha superficie.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la duración de la puesta en presencia de la superficie y de la sal de diazonio reducida es inferior a aproximadamente 60 minutos, y concretamente dura de aproximadamente 1 a 60 minutos, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 10 minutos.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque la sal de diazonio responde a la fórmula $ArN_2^+ X^-$ en la que Ar representa el grupo aromático y X representa un anión elegido ventajosamente entre: los halógenos, los sulfatos, los fosfatos, los percloratos, los tetrafluoroboratos, los carboxilatos y los hexafluorofosfatos.
- 40 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque la sal de diazonio es:
- 45 - o bien una diazorresina,
- o bien una sal de diazonio elegida entre:



- 50 eligiéndose R'' entre los grupos siguientes: $-CH_3$, $n-C_4H_9$, $n-C_{12}H_{25}$, $-OC_{12}H_{25}$, $-OC_{16}H_{33}$, Cl, $-Br$, $-I$, $-CH_2Br$, $-CH(CH_3)Br$, $-CH_2-O-C(=O)CH(CH_3)Br$, $-CH_2-O-C(=O)C(CH_3)_2Br$, $-OH$, $-CH_2OH$, $-SH$, $-CH_2CH_2SH$, $-CHO$, $-COCH_3$, $COOH$ y $3,4-(COOH)_2$, $3-COOH-4-NO_2$, $3,4-(C(=O)F)_2$, $-CH_2COOH$, $-CH_2CH_2COOH$, $-COOC_2H_5$, $-NHC(=O)Ot-Bu$, $-NHC(=O)CH_3$, $-NHC(=O)CF_3$, $CH_2CH_2NH_3^+$, $-CN$ y $3,4-(CN)_2$, 3 y 4- NO_2 , pirrolilo, o-hidroxibenzoico, 2-(2-tiofen-3-il-acetil)-aminoetilo, 4-benzoilbenzono, 4-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-pirrol-1-ilo), 3-isonitrilo, 3-dioxo-1H-isocromeno-5-diazonio-3H-benzo[de]cromen-5-diazonio, 3-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-pirrol-1-ilo) y 4-[1-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-ilo)]-etilo.
- 55

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque comprende la utilización de un reductor.
- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el reductor se elige entre: los reductores que presentan potenciales de oxidación próximos a 0 V/SCE o negativos, ácido hipofosforoso, las sales de halogenuros, concretamente yoduro de sodio, ferroceno y sus derivados, concretamente ferroceno-metanol o ácido ferroceno-carboxílico, ácido ascórbico, dimetilaminoborano, borohidruro de sodio, las sales de viológeno, concretamente metil- o bencilviológeno, y los fenolatos, concretamente los bisfenolatos.
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque comprende poner en contacto la superficie con la sal de diazonio y el reductor, estando presente dicho reductor en cantidad estequiométrica o superior a la estequiometría con respecto a dicha sal de diazonio.
- 15 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque comprende irradiar fotoquímicamente un complejo de transferencia de cargas formado a partir de la sal de diazonio.
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 10, que comprende formar un complejo de transferencia de cargas mediante la reacción de una sal de diazonio y de un compuesto aromático donador de electrones, e irradiar dicho complejo de transferencia de cargas, para obtener la reducción de la sal de diazonio y la formación de radicales arilo que se unen a dicha superficie.
- 25 12. Procedimiento según la reivindicación 11, que comprende las siguientes etapas:
- poner en contacto la superficie con la sal de diazonio y un compuesto aromático donador de electrones, para obtener un complejo de transferencia de cargas, e
 - irradiar, concretamente mediante fotoquímica, dicho complejo de transferencia de cargas, para obtener la reducción de la sal de diazonio y la formación de radicales arilo que se unen a dicha superficie.
- 30 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque comprende la utilización de ultrasonidos.
- 35 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque comprende una etapa de poner en contacto la superficie con la sal de diazonio y de tratar con ultrasonidos.
15. Superficies modificadas de un material aislante de naturaleza orgánica o inorgánica o de un material semiconductor de naturaleza inorgánica o de un compuesto binario o ternario o de un material compuesto, obtenidas mediante la puesta en práctica del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14.

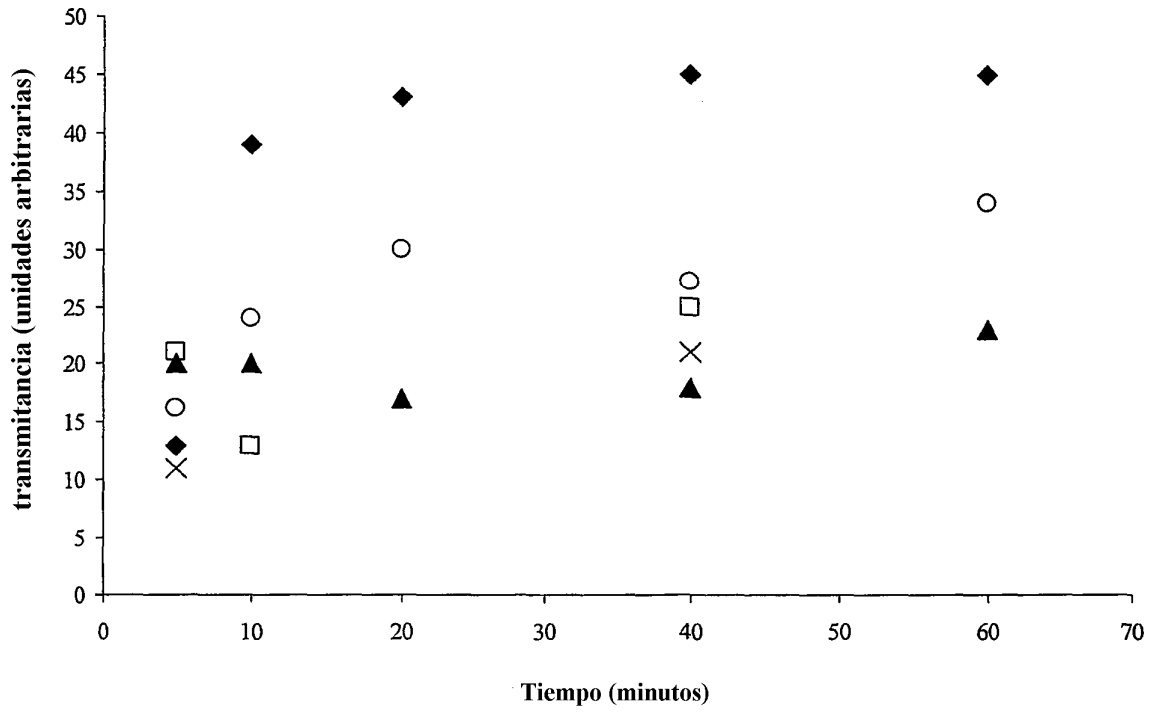


FIGURA 1

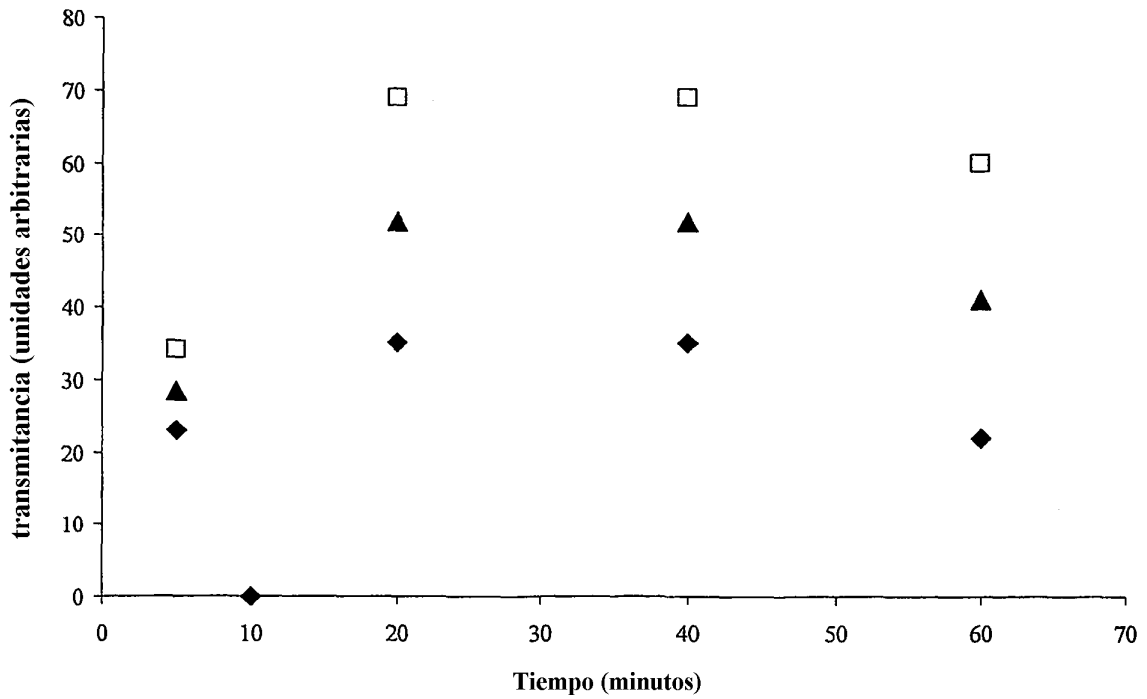


FIGURA 2

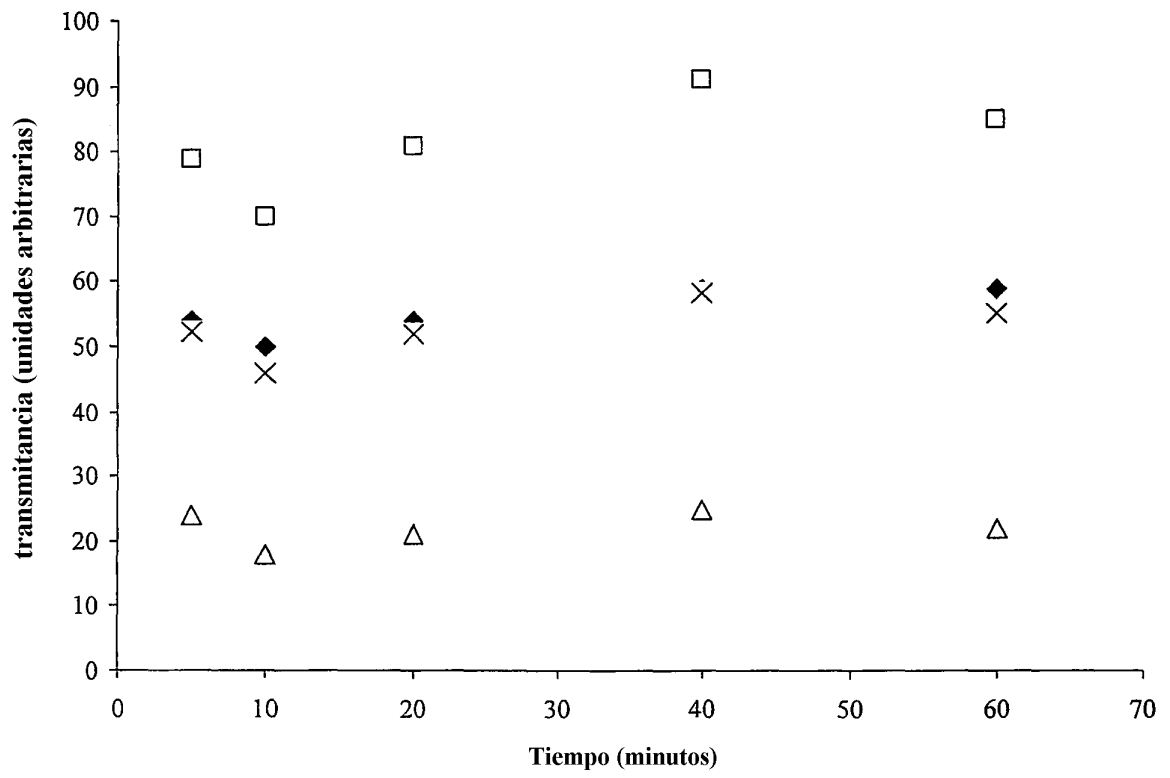


FIGURA 3