

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 245**

51 Int. Cl.:  
**C08F 292/00** (2006.01)  
**C08J 7/16** (2006.01)  
**C08F 2/50** (2006.01)  
**C08F 4/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05775678 .5**  
96 Fecha de presentación: **02.06.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1778770**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **MATERIAL DE SUPERFICIE MODIFICADA, SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y SUS UTILIZACIONES.**

30 Prioridad:  
**02.06.2004 FR 0405937**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.03.2012**

73 Titular/es:  
**UNIVERSITE PARIS 7-DENIS DIDEROT  
2, PLACE JUSSIEU  
75251 PARIS CEDEX 05, FR y  
ALCHIMEDICS**

72 Inventor/es:  
**CHEHIMI, Mohamed, Mehdi;  
PINSON, Jean;  
CHARLEUX, Bernadette;  
BUREAU, Christophe;  
TRONCHE, Christopher;  
MATRAB, Tarik;  
PERRUCHOT, Christian;  
CABET-DELIRY, Eva y  
SAVE, Maud**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

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).

ES 2 376 245 T3

## DESCRIPCIÓN

Material de superficie modificada, su procedimiento de preparación y sus utilidades.

5 La presente invención tiene por objeto un material, en particular metálico, cuya superficie está modificada, así como su procedimiento de preparación. La presente invención se refiere asimismo a las utilidades de dicho material, en particular para la preparación de implantes, de stents o de prótesis.

10 El revestimiento de superficies metálicas mediante unas capas orgánicas constituye un conjunto de procedimientos industriales importantes (Plankaert, 1994; Biethan *et al.*, 1991; Hochberg, 1979). Estos procedimientos implican el depósito de un polímero sobre una hoja de metal, o a partir de un líquido, o bien a partir de una hoja de polímero sólido o bien incluso mediante cataforesis. En estos procedimientos, sólo están formados unos enlaces débiles entre el metal y la capa orgánica. Se han descrito otros procedimientos, que hacen intervenir asimismo unos enlaces débiles, por ejemplo durante el depósito de polifenoles sobre Pt (McCarley, 1990), en el depósito electroquímico de polímeros conductores en particular sobre hierro (Lu *et al.*, 1988; Cheung *et al.*, 1988; Troch-Nagels *et al.*, 1992; Schirmeisen *et al.*, 1989; Beck *et al.*, 1994; Otero *et al.*, 1992; Ferreira *et al.*, 1990; Ferreira *et al.*, 1996; Krstajicb *et al.*, 1997; Su *et al.*, 1997; Fraoua *et al.*, 1999).

20 Existen dos tipos de métodos para crear enlaces más fuertes entre el metal y la capa orgánica: en el primer tipo se forma un enlace entre la capa orgánica y un óxido sobre la superficie del metal (Biethan, 1991; Hochberg, 1979; Boenig, 1984; Agostino, 2000; Vautrin-UI *et al.*, 2000), y en el segundo tipo, se forman unos enlaces entre el metal en sí y la capa orgánica.

25 Existen ya varios métodos electroquímicos que permiten unir unos polímeros sobre unas superficies metálicas mediante enlaces covalentes. Unas capas de polímeros pueden ser unidas sobre platino mediante oxidación de la N-vinilpirrolidona (Doneux *et al.*, 1997; Calberg *et al.*, 1998). Por otra parte, la oxidación electroquímica de aminas conduce al injerto de unidades -NHR sobre el platino. Utilizando unas  $\omega$ -diaminas tales como la etilendiamina, es posible unir la polietilenimina sobre Au, Pt o Al (Herlem *et al.*, 1997; Herlem *et al.*, 2000; Fahys *et al.*, 2002; Herlem *et al.*, 2003; Lakard *et al.*, 2002). Sin embargo, se debe señalar que los métodos que utilizan la oxidación electroquímica de sustratos orgánicos no son aplicables a los metales industriales que son en general muy fácilmente oxidables. Unos métodos que utilizan la reducción electroquímica son por tanto particularmente deseables. Uno de estos métodos (Lécayon *et al.*, 1982; Deniau *et al.*, 1992; Viel *et al.*, 1993; Bureau *et al.*, 1994; Tanguy *et al.*, 1993; Tanguy *et al.*, 1994; Tanguy *et al.*, 1996; Deniau *et al.*, 1997; Bureau *et al.*, 1997; Deniau *et al.*, 1998; Charlier *et al.*, 1999; Viel *et al.*, 1999; Jérôme *et al.*, 2001; Baute *et al.*, 1999; Mertens *et al.*, 1998; Calberg *et al.*, 1997) consiste en reducir un monómero acrílico activado sobre una superficie metálica (por ejemplo de níquel o de hierro). El radical-anión formado en unas condiciones anhidras es responsable de la reacción con el metal y de la continuación de la polimerización. Una capa delgada de polímero (2 a 10 nm) está ligada de manera covalente sobre la superficie. Al mismo tiempo, sólo se deposita una capa más gruesa de polímero que puede ser eliminada mediante aclarado.

40 Ya se han descrito varios métodos de injerto de polímeros preformados sobre una superficie funcionalizada ("grafting onto"), que permiten la unión de polímeros sobre una sub-capa de poliario obtenida mediante reducción electroquímica de sales de diazonio. El primer método consiste en injertar sobre el metal una unidad de benzofenona, reaccionando ésta con el poliestireno bajo irradiación fotoquímica; el segundo método consiste en injertar una unidad de ácido benzoico, pudiendo ésta reaccionar con unos iones de magnesio y los grupos carboxílicos libres de un poliéster depositado mecánicamente sobre la superficie (Adenier *et al.*, 2002). Se ha descrito asimismo un método parecido a los dos primeros (Lou *et al.*, 2002), que consiste en injertar unos poliésteres que comprenden unos grupos acrilatos colgantes mediante electroquímica. Siendo la poli- $\epsilon$ -caprolactona así injertada miscible con el poli(cloruro de vinilo), siendo las capas de PVC así obtenidas fuertemente adherentes.

50 Se han desarrollado varios métodos de tipo "grafting from" que permiten hacer crecer unos polímeros a partir de una superficie funcionalizada. Sobre una superficie de hierro, es posible efectuar el injerto electroquímico de un poliacrilato de baja masa molecular cuya unidad de acrilato contiene una función química que permite la polimerización ulterior de otro monómero. Por ejemplo, el acrilato de 2-cloropropionato de etilo permite iniciar la polimerización del estireno mediante Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo (ATRP) (Claes *et al.*, 2003), el acrilato de norbornenilmetileno ofrece la posibilidad de polimerizar el norborneno mediante polimerización por apertura de ciclos por metátesis (ROMP) (Detrembleur *et al.*, 2001) y el 2-fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-iloxi)-etilacrilato (PTEA) ha permitido polimerizar el estireno, gracias a la presencia de la acloxiamina (cebador de la polimerización) según el procedimiento mediado por el nitróxido (NMP) (Voccia *et al.*, 2003).

60 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un nuevo método de injerto "grafting from" que permite injertar unos polímeros sobre una superficie que comprende unas zonas conductoras o semi-conductoras, en particular metálicas, mediante injerto previo de una sub-capa obtenida mediante reducción de una sal de diazonio.

65 La presente invención tiene en particular como objetivo proporcionar unos materiales que comprenden unas zonas conductoras o semi-conductoras, recubiertas de capa de polímeros de espesor suficiente y/o de estructura

apropiada, para resistir a la corrosión, por ejemplo en los medios biológicos, y al desgaste, por ejemplo mediante fricción.

5 Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar unos materiales, en particular biológicamente compatibles, que comprenden unas zonas conductoras o semi-conductoras recubiertas de un polímero que permite su utilización en el ámbito de prótesis, de stents o de implantes.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de un material que permite injertar cualquier polímero sobre dicho material.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora industrialmente aplicable e insensible al agua.

15 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora, sea cual sea su forma.

20 La presente invención se refiere a la utilización de por lo menos una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización, por un lado para la formación de una sub-capa obtenida mediante el injerto de un injerto derivado de dicha sal de diazonio y que contiene una función de cebador de la polimerización en la superficie de un material conductor o semi-conductor y, por otro lado, para la formación sobre dicha sub-capa de una capa polimérica obtenida mediante polimerización *in situ* no aniónica de por lo menos un monómero, iniciada a partir de dicha función de cebador de la polimerización.

25 La presente invención se refiere a la utilización tal como se ha definido anteriormente, caracterizada porque la capa polimérica se obtiene mediante polimerización radicalaria o mediante polimerización por apertura de ciclo.

30 Entre los procedimientos de polimerización radicalaria, se pueden citar: los procedimientos de polimerización radicalaria mediante transferencia de átomo (ATRP), de polimerización mediante nitróxido (NMP) y la fotopolimerización.

La presente invención se refiere a la utilización tal como se ha definido anteriormente, caracterizada porque la capa polimérica se obtiene mediante uno de los procedimientos siguientes: polimerización por apertura de ciclo (ROP), fotopolimerización, polimerización por transferencia de átomo y polimerización por nitróxido.

35 El injerto derivado de dicha sal de diazonio y que contiene una función de cebador de la polimerización será designado a continuación injerto cebador de la polimerización, y este injerto corresponde a una entidad injertada sobre la superficie del material y por lo tanto unida a dicha superficie.

40 La expresión "injerto cebador de la polimerización" designa un compuesto químico susceptible de formar la primera especie de una reacción de polimerización en cadena.

45 El injerto derivado de dicha sal de diazonio y que tiene una función de cebador de la polimerización, denominada asimismo injerto cebador de la polimerización, se caracteriza porque contiene una estructura carbonada y una función de cebador de la polimerización. Durante la reacción de polimerización radicalaria mencionada anteriormente, en particular ATRP o NMP, dicho injerto cebador, que contiene una función de cebador de la polimerización, injertado en la superficie, sufre un corte reductor que conduce a dejar sobre la superficie del material la estructura carbonada del cebador, mientras que la función de cebador de la polimerización se encuentra en el extremo de la cadena del polímero que forma dicha capa polimérica.

50 La expresión "material conductor o semi-conductor" designa un material conductor que no posee banda prohibida o bien un material semi-conductor cuya banda prohibida es del orden del electrón-voltio.

55 La expresión "polimerización *in situ*" designa una reacción de polimerización efectuada en presencia de la superficie conductora o semi-conductora, o bien no tratada o bien modificada mediante el procedimiento de la invención (procedimiento "grafting from"). Esta reacción de polimerización se opone al caso en el que la superficie está injertada con un polímero ya formado ("grafting onto").

60 Los procedimientos de polimerización preferidos son los procedimientos de polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) (Claes *et al.*, 2003), de polimerización por nitróxido (NMP) (Vocchia *et al.*, 2003), de polimerización por apertura de ciclo (ROP) (Edmondson *et al.*, 2004; Husseman *et al.*, 1999), así como los procedimientos de polimerización por transferencia de cadena adición-fragmentación reversible (RAFT) (Edmondson *et al.*, 2004; Baum *et al.*, 2002) y de polimerización por metátesis de apertura de ciclo (OMP) (Detrembleur *et al.*, 2001).

65 La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, estando modificada la superficie de dicha zona, y que comprende las capas siguientes:

- una sub-capa constituida por injertos cebadores derivados de una sal de diazonio y enlazados a dicha superficie, interviniendo la totalidad de los enlaces entre dicha sub-capa y siendo la superficie de dicha zona conductora o semi-conductora de interés de los enlaces covalentes,

- 5 estando caracterizada dicha sub-capa porque:
- presenta un espesor de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , y preferentemente de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 100 nm,
  - los injertos directamente enlazados en la superficie de dicha zona conductora o semi-conductora de interés lo están en particular por un enlace átomo del injerto-átomo de la zona, en particular por un enlace covalente carbono del injerto-átomos de dicha zona,
  - una capa polimérica situada sobre dicha sub-capa, constituida por un polímero resultante de la polimerización no aniónica *in situ* de por lo menos un monómero en presencia del cebador tal como se ha definido anteriormente,

presentando dicha capa polimérica un espesor de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ ,

- 20 cubriendo la capa polimérica desde aproximadamente 80% a aproximadamente 100% de la superficie de dicha zona conductora o semi-conductora de interés, en particular de aproximadamente 95% a aproximadamente 100% de dicha zona.

25 La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, estando la superficie de dicha zona modificada, caracterizada porque la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente está constituida por un polímero resultante de una polimerización radicalaria o de una polimerización por apertura de ciclo.

30 Entre los procedimientos de polimerización radicalaria, se pueden citar: los procedimientos de polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), de polimerización por nitróxido (NMP) y la fotopolimerización.

35 La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, estando la superficie de dicha zona modificada, tal como se ha definido anteriormente, caracterizada porque la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente está constituida por un polímero que resulta de una polimerización no aniónica seleccionada de entre los procedimientos de polimerización siguientes: polimerización por apertura de ciclo (ROP), fotopolimerización, polimerización por transferencia de átomo y polimerización por nitróxido.

40 La expresión "zona conductora o semi-conductora de interés de un material" designa las partes de un material compuestas por conductor o por semi-conductor a los que se desea aplicar un tratamiento tal como los descritos en la presente invención.

45 Sobre un material compuesto que comprende unas zonas conductoras o semi-conductoras, sólo algunas de estas zonas pueden ser funcionalizadas y constituir así las zonas de interés. Así, por vía electroquímica, se trata de las zonas conectadas eléctricamente sobre las cuales intervendrá el electroinjerto, y por vía química, se tratará de zonas puestas en contacto con disoluciones, siendo las demás zonas eventualmente ocultadas si fuese necesario.

50 La expresión "injertos cebadores derivados de una sal de diazonio" designa de manera ventajosa un grupo aromático o bien una cadena de tipo poliarilo que forma por un lado una unión con la superficie y que posee, por otro lado, una función química susceptible de iniciar la polimerización.

Los cebadores de polimerización utilizados en el ámbito de la presente invención pueden ser unas moléculas que contienen por ejemplo uno o varios átomos de halógeno, correspondiendo dicho átomo de halógeno a la función de cebador de la polimerización.

55 Así, tal como se ha mencionado anteriormente, durante la citada polimerización, dicho halógeno se encuentra en el extremo de la cadena del polímero que forma dicha capa polimérica.

60 La presente invención implica por lo tanto una sal de diazonio que contiene una función que permite iniciar la polimerización. Según un modo de realización particular de la presente invención, la sub-capa mencionada anteriormente está formada a partir de injertos sucesivos de varias sales de diazonio, por ejemplo de la forma AAA-BBB, en la que A es un grupo arilo que procede de una sal de diazonio  $\text{AN}_2^+$ , y B es un grupo arilo que procede de una sal de diazonio  $\text{BN}_2^+$ .

65 La expresión "enlace átomo del injerto-átomo de la zona" designa el enlace químico, sea cual sea su tipo, que enlaza un átomo del injerto a un átomo de la zona y que asegura por lo tanto que el injerto esté fuertemente enlazado en la superficie.

La expresión "enlace covalente carbono del injerto-átomo de la zona" designa un enlace particular tal como un enlace obtenido por la agrupación de dos electrones entre un átomo del injerto y un átomo de la zona.

5 Una sub-capa particularmente ventajosa según la invención es una sub-capa de tipo poliarilo.

Según un modo de realización ventajoso, la sub-capa, tal como se ha definido anteriormente, de la zona conductora o semi-conductora de la invención se caracteriza porque la superficie del injerto de los injertos sobre la superficie de dicha zona está a razón de por lo menos 90%, en particular de por lo menos 99% con respecto a la superficie de dicha zona conductora o semi-conductora de interés, siendo la superficie total de los defectos inferior a 10%, en particular inferior a 5%, del área de las zonas conductoras o semi-conductoras.

Por "defecto", se designan unas partes de la sub-capa que no habrían sido modificadas por el tratamiento según la invención y por lo tanto en las que el material parecería sin ser modificado.

15 Esto se puede observar por ejemplo mediante microscopía de campo cercano, y en particular mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) (Adenier *et al.*, 2002; Bernard *et al.*, 2003).

La sub-capa puede asimismo estar caracterizada por su rugosidad.

20 La sub-capa es tal que los átomos que están enlazados a la zona conductora o semi-conductora lo están de manera fuerte y resistente a aclarados prolongados y repetidos en un baño de ultrasonidos en diferentes disolventes.

Según un modo de realización ventajoso, la sub-capa, tal como se ha definido anteriormente, de la zona conductora o semi-conductora de la invención es compacta, tal como se puede observar a escala del  $\mu\text{m}$  en las imágenes AFM (Adenier *et al.*, 2002; Bernard *et al.*, 2003).

Para fijar las ideas sobre la compactibilidad, la sub-capa, tal como se ha definido anteriormente, de la zona conductora o semi-conductora de la invención se caracteriza porque la concentración de los injertos directamente enlazados en la superficie de dicha zona es como máximo de aproximadamente  $20 \times 10^{-10}$  moles de injerto por  $\text{cm}^2$ , lo cual corresponde a la concentración de superficie máxima accesible con grupos, en particular arilos, perpendiculares a la superficie, y preferentemente de aproximadamente  $1 \times 10^{-10}$  a  $18 \times 10^{-10}$  moles de injerto por  $\text{cm}^2$  de superficie de dicha zona.

35 Estas concentraciones de superficie se pueden medir formando una monocapa en la superficie de la zona de interés, asegurándose que la sub-capa formada es una monocapa por AFM y efectuando un voltamograma de los injertos de la monocapa, y después integrando este voltamograma (Allongue *et al.*, 1997).

Según un modo de realización ventajoso, la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente se caracteriza porque está en particular exenta de monómero residual, de polímero no injertado y de disolvente. Así, después de la etapa de polimerización, las placas de material están cuidadosamente aclaradas con ultrasonidos en diclorometano. Se puede verificar entonces que el ciclo de aclarado es suficiente para eliminar los residuos de polímero adsorbido en la superficie del material. Una placa de material que entra en contacto con una disolución de PMMA-tolueno se calienta durante 4 horas a  $90^\circ\text{C}$  en ausencia de cebador y de cloruro de cobre. Después, tras 4 lavados de 5 minutos en diclorometano con ultrasonidos, el análisis de la placa por IRRAS no revela ninguna señal de polímero. En este momento, queda PMMA (polimetilmetacrilato) en el disolvente de aclarado (análisis IR) pero el polímero ha desaparecido completamente del diclorometano después de un quinto lavado. Como se ha aplicado este ciclo de aclarado a las placas sumergidas en las disoluciones de polimerización que contiene  $\text{CuCl}$  y el cebador, las señales características del PMMA y PAnBu en IRRAS y XPS pueden ser atribuidas a un polímero injertado y no adsorbido. Este ensayo permite por lo tanto verificar que el polímero que no está injertado se elimina de la superficie del material.

Por "monómero residual" se designa el monómero que interviene en la polimerización *in situ*, y por "polímero no injertado" se designa cualquier polímero formado a partir del monómero que no está unido a la sub-capa.

Por "disolvente" se designa en particular el disolvente de polimerización *in situ*. La capa polimérica posee ventajosamente la propiedad de permanecer debajo de la sub-capa incluso cuando se pone en contacto con un disolvente en el que se ha efectuado la polimerización *in situ* o en el que el polímero es soluble.

60 Un parámetro de caracterización de la capa polimérica es la rugosidad.

La rugosidad media representa la media aritmética de las desviaciones con respecto al plano medio

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{cp}|}{N}$$

$Z_{cp}$  es el valor de  $Z$  para el plano medio,  $Z_i$  el valor corriente de  $Z$  y  $N$  el número de puntos en un dominio dado.  $R$  debe ser por lo tanto igual a cero para una superficie perfectamente plana.

5 La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente, caracterizada porque la sub-capa presenta un índice de pureza de aproximadamente por lo menos 80%, y en particular de aproximadamente 90% a aproximadamente 100%, tal como se verifica mediante análisis por XPS o infrarrojo, y está en particular exenta de disolvente, de sal de diazonio y de sus derivados.

10 Por "disolvente" se designa en particular el que se ha utilizado para efectuar la formación de la sub-capa. Esto se puede verificar mediante un ensayo infrarrojo o un ensayo XPS.

15 Por "derivados de sal de diazonio" se designa en particular  $ArN_2^+$ ,  $ArOH$  o  $ArH$ .

La ausencia de la señal del disolvente puede ser verificada mediante infrarrojos, por ejemplo según la naturaleza del disolvente, mediante la ausencia de la banda nitrilo del acetonitrilo a  $2254\text{ cm}^{-1}$  o de la banda de carbonilo del dimetilformamida a  $1675\text{ cm}^{-1}$ .

20 La ausencia de electrolito se puede verificar mediante la ausencia de cloro (en el caso en el que el electrolito es un perclorato) que aparece cerca de  $1095\text{ cm}^{-1}$  y cerca de  $208\text{ eV}$  (C12p) o mediante la ausencia de flúor (en el caso en el que el electrolito es un tetrafluoroborato) que aparece cerca de  $1050$  y  $1075\text{ cm}^{-1}$  y cerca de  $687\text{ eV}$  (F1s), respectivamente mediante análisis IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) y XPS (eV). La ausencia de sal de diazonio residual ( $ArN_2^+$ ) puede ser verificada por la ausencia de la banda característica de las sales de diazonio cerca de  $2300\text{ cm}^{-1}$  en IR.

En lo que se refiere a la ausencia del producto de hidrólisis del diazonio ( $ArOH$ ), el fenol correspondiente puede ser observado por la ausencia en IR de la banda OH cerca de  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ .

30 La ausencia del producto de reducción del diazonio ( $ArH$ ) se puede verificar en los disolventes de aclarado mediante cromatografía en fase gaseosa (CPV) o en fase líquida (CLHP) mediante comparación con una muestra auténtica.

35 Por otra parte, la sub-capa está libre de electrolitos susceptibles de intervenir en el procedimiento de injerto de los injertos cebadores derivados de una sal de diazonio, los cuales están originalmente contenidos en particular por sales de diazonio. Es igual para el contra-ión de la sal de diazonio, por ejemplo del ión tetrafluoroborato. Se puede verificar la ausencia de electrolito tal como se ha descrito anteriormente.

40 Uno de los intereses de las zonas conductoras o semi-conductoras modificadas de la invención es que no puede haber monómero en la sub-capa, lo cual resultaría de la utilización, como cebador de polimerización, de un monómero que contiene, por un lado, una función acrilato y, por otro lado, una función susceptible de iniciar la polimerización de compuestos vinílicos. En particular, en la sub-capa de las zonas conductoras o semi-conductoras de la invención, no hay monómero vinílico porque la sub-capa no está realizada a base de polímero vinílico.

45 Una zona conductora o semi-conductora de interés de un material ventajoso, modificada por el procedimiento según la invención, se caracteriza porque los enlaces que intervienen en los injertos de la sub-capa y que forman una secuencia continua de enlaces covalentes de la superficie de dicho material hasta la capa polimérica son unos enlaces no hidrolizables.

Los enlaces que intervienen entre la superficie y los injertos de la sub-capa son no hidrolizables.

50 La expresión "enlaces que intervienen en los injertos de la sub-capa" designa los enlaces químicos comprendidos entre el átomo de la superficie en la que se une el injerto y el primer átomo de la capa polimérica.

55 La expresión "enlaces no hidrolizables" designa unos enlaces que no pueden ser cortados por contacto del material con una disolución acuosa o parcialmente acuosa o más generalmente por reacción con un disolvente con propiedades ácidas o básicas, y en particularmente unos enlaces no hidrolizables de pH 0 a pH 14, preferentemente de pH 1 a pH 13. Sin embargo, no se debe excluir la posibilidad de la presencia de grupos colgantes (laterales) hidrolizables, tales como los ésteres del PMMA.

60 Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, caracterizada porque los enlaces que intervienen en los injertos de la sub-capa que forma una secuencia continua de enlaces covalentes de la superficie de dicho material hasta el extremo de la capa polimérica son unos enlaces no hidrolizables.

La expresión "enlaces covalentes de la superficie de dicho material hasta el extremo de la capa polimérica" designa los enlaces químicos covalentes comprendidos entre el átomo de la superficie en la que se une el injerto y el último átomo de la capa polimérica.

5 La expresión "secuencia continua de enlaces covalentes" corresponde a la situación según la cual, siguiendo el recorrido más corto entre el átomo de la superficie y el último átomo de la capa polimérica, todos los enlaces que unen los átomos situados en este recorrido son covalentes.

10 Una zona conductora o semi-conductora de interés de un material preferido, tal como la modificada según el procedimiento de la invención, comprende una cadena de polímero de la capa polimérica mediante enlace átomo del injerto-átomo de la zona conductora o semi-conductora de interés, en particular mediante enlace covalente carbono del injerto-átomos de la zona.

15 Una zona conductora o semi-conductora de interés de un material preferido, tal como la modificada según el procedimiento de la invención, se caracteriza porque las cadenas de polímeros, obtenidos en particular mediante ATRP, ROP o NMP, presentan una masa molecular sustancialmente idéntica unas con respecto a otras y porque dichas cadenas están unidas de manera sustancialmente perpendicular en la superficie de dicho material, que forman así unos cepillos densos.

20 La expresión "cadenas unidas de manera sustancialmente perpendicular a la superficie de dicho material" designa unas cadenas de polímeros cuya orientación media está próxima a la vertical local de la superficie por oposición a unas cadenas cuya orientación estaría próxima a la superficie en sí.

25 La expresión "cepillos densos" designa el conjunto de las cadenas poliméricas unidas en la superficie de tal manera que su orientación es sustancialmente perpendicular a la superficie, sus longitudes sustancialmente iguales y la distancia entre estas cadenas claramente inferiores a su longitud (Admondson *et al.*, 2004).

30 Más particularmente, el espesor total de la capa polimérica crece en espesor, conservando al mismo tiempo una rugosidad constante, lo cual demuestra que todas las cadenas de polímeros son sustancialmente de la misma longitud.

35 Según un modo de realización ventajoso, la zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como la modificada según el procedimiento de la invención, se caracteriza porque la sub-capa presenta un espesor sustancialmente uniforme y porque los injertos que constituyen dicha sub-capa están enlazados de manera sustancialmente perpendicular a la superficie de dicho material.

40 La expresión "capa de espesor sustancialmente uniforme" designa una capa cuyo espesor es del mismo orden de tamaño en toda la superficie de la zona.

45 La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente, modificada según el procedimiento de la invención, caracterizada porque los injertos son unos compuestos aromáticos, en particular unos grupos arilos, en los que el grupo aromático es un resto aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, sustituido con uno o varios sustituyentes funcionales, en particular un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo, o un resto heteroaromático de 4 a 20 átomos, sustituido con uno o varios sustituyentes funcionales, que comprende uno o varios heteroátomos seleccionados de entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre o el fósforo.

50 Según un modo de realización ventajoso, no hay enlace de tipo alifático entre los átomos de la zona y el átomo del injerto directamente enlazado a la zona. En otras palabras, de manera ventajosa, los átomos del injerto directamente enlazados a los átomos de la zona están implicados, en el injerto, en unos enlaces aromáticos.

55 La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente, modificada según el procedimiento de la invención, en la que el grupo aromático comprende uno o varios sustituyentes seleccionados del grupo constituido por:

- los radicales alifáticos, lineales o ramificados de 1 a 20 átomos de carbono, que comprenden eventualmente uno o varios enlaces dobles o triples, eventualmente sustituidos por unos radicales carboxilos, NO<sub>2</sub>, OH, amino protegido disustituido, amino monosustituido protegido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxi-carbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o alilo, los átomos de halógeno, unos grupos amonio que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unos anhídridos de ácido que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unos derivados de la urea o de la tiourea que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unas funciones oxima y unos ácidos fosfónicos,
- 60
- 65 - los radicales arilos eventualmente sustituidos por radicales carboxilos, NO<sub>2</sub>, OH, amino protegido disustituido, amino monosustituido protegido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxycarbonilo de 1 a 20

átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado o aliilo, los átomos de halógeno, unos grupos amonio que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unos anhídridos de ácido que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unos derivados de la urea o de la tiourea que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unas funciones oxima y unos ácidos fosfónicos.

- 5 - los radicales carboxilos, NO<sub>2</sub>, OH, amino protegido disustituido, amino monosustituido protegido, ciano, diazonio, alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, alcocicarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi de 1 a 20 átomos de carbono, vinilo eventualmente fluorado, los átomos de halógeno, unos grupos amonio que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unos derivados de la urea o de la tiourea que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, unas funciones oxima y unos ácidos fosfónicos.

Una zona conductora o semi-conductora de interés de un material ventajoso tal como la modificada según la invención se caracteriza porque la sub-capa se presenta en forma de injertos compuestos cada uno por un solo grupo arilo, lo cual corresponde a una monocapa.

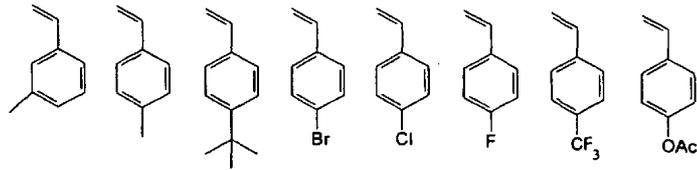
La expresión "monocapa de injertos" designa una sub-capa cuyos injertos comprenden sólo un grupo arilo. La formación de dicha monocapa se puede verificar midiendo su espesor por AFM (Anariba *et al.*, 2003).

Es interesante obtener una monocapa en las aplicaciones en las que se busca fabricar las capas lo más delgadas posible, por ejemplo en microelectrónica y en el ámbito más general de las nanotecnologías.

Según un modo de realización ventajoso de la invención, la zona conductora o semi-conductora de interés de un material, tal como la modificada según el procedimiento de la invención, se caracteriza porque los monómeros a partir de los cuales se obtiene la capa polimérica se seleccionan de entre los compuestos que comprenden por lo menos un doble enlace terminal, por ejemplo, los compuestos vinílicos (acrílicos, metacrílicos, esterínicos) y en particular el estireno, eventualmente sustituido, los acrilatos de alquilo, los acrilatos de alquilo sustituido, el metacrilato de alquilo, el metacrilato de alquilo sustituido, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, la acrilamida, la metacrilamida, la N-alquilacrilamida, la N-alquilmetacrilamida, la N-dialquilacrilamida, la N-dialquilmetacrilamida, el isopreno, el butadieno, el etileno, el acetato de vinilo y sus derivados, los éteres de vinilo, la N-vinilpirrolidona, la 4-vinilpiridina, la 3-vinilpiridina, la 2-vinilpiridina, y en particular el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de propilo y sus isómeros, el metacrilato de butilo y sus isómeros, el 2-etilhexilmetacrilato, el metacrilato de isobornilo, el ácido metacrílico, el metacrilato de bencilo, el metacrilato de fenilo, el metacrilonitrilo, el metilestireno, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo y sus isómeros, el acrilato de butilo y sus isómeros, el 2-etilhexilacrilato, el acrilato de isobornilo, el ácido acrílico, el acrilato de bencilo, el acrilato de fenilo, el metacrilato de glicidilo, el 2-hidroxiethylmetacrilato, el metacrilato de hidroxipropilo y sus isómeros, el metacrilato de hidroxibutilo y sus isómeros, el metacrilato de N-dimetilaminoetilo, el 2-(dietilamino)ethylmetacrilato, el metacrilato de trietilenglicol, el anhídrido itacónico, el ácido itacónico, el bencilmacrilato, el 2-(dietilamino)ethylmetacrilato, el 2-(dietilamino)ethylacrilato, el acrilato de glicidilo, el 2-hidroxiethylacrilato, los isómeros hidroxipropílicos de acrilatos, el hidroxibutilacrilato y sus isómeros, el acrilato de N-dietilaminoetilo, el acrilato de trietilenglicol, la N-metilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-terc-butilmacrilamida, la N-n-butilmacrilamida, la N-metilolacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N-etilolacrilamida, la N-terc-butilacrilamida, la N-n-butilacrilamida, la N-metilolacrilamida, la N-etilolacrilamida, el ácido vinilbenzoico y sus isómeros, el dietilaminoestireno y sus isómeros, el ácido metilvinilbenzoico y sus isómeros, el dietilaminometilestireno y sus isómeros, el ácido p-vinilbenzoico y su sal de sodio, el metacrilato de trimetoxisililpropilo, el metacrilato de trietoxisililpropilo, el metacrilato de diisopropoximetilsililpropilo, el metacrilato de dimetoxisililpropilo, el metacrilato de dietoxisililpropilo, el metacrilato de dibutoxisililpropilo, el metacrilato de disopropoxisililpropilo, el acrilato de trimetoxisililpropilo, el acrilato de trietoxisililpropilo, el acrilato de tributoxisililpropilo, el acrilato de dimetoximetil-sililpropilo, el acrilato de dietoximetilsililpropilo, el acrilato de dibutoximetilsililpropilo, el acrilato de diisopropoxi-metilsililpropilo, el acrilato de dimetoxisililpropilo, el acrilato de dietoxisililpropilo, el acrilato de dibutoxisililpropilo, el acrilato de diisopropoxisililpropilo, el anhídrido maleico, la N-fenilmaleimida, la N-butilmaleimida, el butadieno, el isopreno, el cloropreno, el 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo, el 2-metil-2-propanoato, la N-vinilpirrolidona, el N-vinilimidazol, la 1-[2-[[2-hidroxi-3-(2-propil)propil]amino]etil]-2-imidazolidinona, el ácido crotónico, el acide vinil-sulfónico y sus derivados, la 2-metacriloloxietilfosforilcolina, los monómeros de tipo fosforilcolina, los metacrilatos de oligo(etilenglicol), la sal de amonio del sulfatoethylmetacrilato, el glicerometacrilato, el 2-(N-morfolin)ethylmetacrilato y el 2-(N-3-sulfopropil-N,N-dimetilamonio)ethylmetacrilato, así como los compuestos que comprenden por lo menos una función vinílica tales como los telequéricos, los agentes de reticulación.

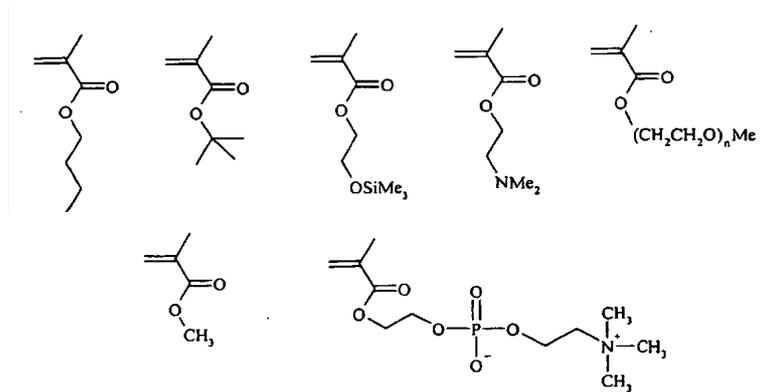
Los monómeros preferidos son los siguientes:

- Estirenos polimerizados mediante ATRP:



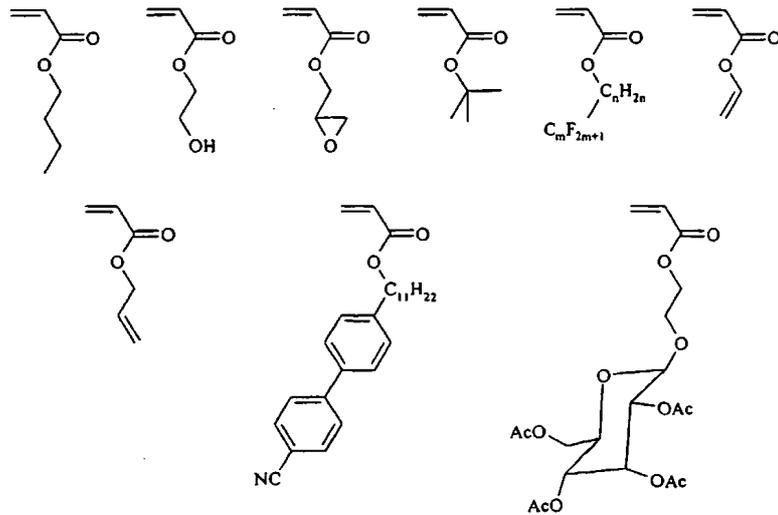
- metacrilatos polimerizados mediante ATRP:

5



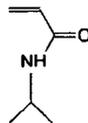
- acrilatos polimerizados por ATRP:

10



- N-isopropilacrilamida polimerizada por ATRP:

15



La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente, modificada según el procedimiento de la invención, caracterizada porque el monómero se selecciona de entre el estireno o los derivados de acrilato o de metacrilato mono- o multifuncionales.

20

La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente, modificada según el procedimiento de la invención, caracterizada porque el polímero de la capa polimérica se selecciona de entre el poliestireno o los derivados de poliacrilato o de polimetacrilato.

25

Una zona conductora o semi-conductora de interés de un material preferido, tal como la modificada según el

procedimiento de la invención, se caracteriza porque el polímero de la capa polimérica se obtiene mediante uno de los procedimientos de polimerización siguientes: fotopolimerización, polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), polimerización por nitróxido (NMP) o polimerización por apertura de ciclos (ROP).

5 Según un modo de realización ventajoso, la zona conductora o semi-conductora de interés de un material, tal como se ha definido anteriormente y modificada según el procedimiento de la invención, se caracteriza porque dicho polímero se obtiene mediante polimerización, en particular mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo o mediante polimerización por nitróxido, y porque el extremo de la cadena de dicho polímero contiene un grupo funcional, en particular un átomo de halógeno o un grupo nitróxido, eventualmente sustituible por unos copolímeros que forman un segundo bloque o unas moléculas activas tales como aminoalcoholes, alilalcoholes, anhídrido maleico, azúcares, ácidos nucleicos, péptidos, proteínas, moléculas perfluoradas o moléculas con actividad farmacéutica.

10 Más particularmente, la zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se define anteriormente y modificada según el procedimiento de la invención se caracteriza porque dicho polímero se obtiene mediante polimerización, en particular mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo, y porque el extremo de la cadena de dicho polímero contiene un átomo de halógeno, en particular un átomo de bromo, eventualmente sustituible por unos copolímeros que forman un segundo bloque o unas moléculas activas tales como aminoalcoholes, alilalcoholes, anhídrido maleico, azúcares, ácidos nucleicos, péptidos, proteínas, moléculas perfluoradas o moléculas con actividad farmacéutica.

15 Tal como se indica en la revisión de Edmondson *et al.* (2004), las cadenas poliméricas formadas por ATRP están funcionalizadas en su extremo, por ejemplo mediante un átomo de halógeno, y pueden por lo tanto ser utilizadas como cebadores para la formación de polímeros dibloques o tribloques. Por ejemplo, se han utilizado unos cepillos de poliestireno de 10 nm de espesor para preparar unos copolímeros blocPS-b-PMA (PS = poliestireno, PMA = polimetacrilato).

20 Los alcoholes alílicos y el anhídrido maleico permiten llevar a cabo unas modificaciones químicas, es decir refuncionalizar la superficie; los azúcares, los ácidos nucleicos, los péptidos y las proteínas se relacionan con los bio-sensores y las superficies biocompatibles; las moléculas perfluoradas se relacionan en particular con los sistemas de conexión y con la protección de las superficies; las moléculas con actividad farmacéutica se relacionan con las prótesis en las que el depósito de fármacos permite mejorar la compatibilidad de esta.

25 La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente y modificada según el procedimiento de la invención, caracterizada porque el cebador es un derivado halogenado, en particular bromado, un derivado de tipo alcóxiamina o un derivado de  $\alpha$ -hidroxi alquilfenona, un derivado de  $\alpha$ -dialcoxi acetofenona, un derivado de benzoína, un derivado de  $\alpha$ -amino alquilfenona, un derivado de cetona aromática tal como la benzofenona o la antraquinona, un derivado de maleimida N-alifática o N-aromática, un derivado de xantato, un derivado de ditiocarbamato, un derivado de tioxantona, un derivado de óxido de fosfina, o un derivado de alcohol, de tritiocarbonato o de ditioéster.

30 Según un modo de realización ventajoso, el polímero de la capa polimérica se obtiene mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP). En el ámbito de dicho procedimiento, el injerto cebador comprende una función de cebador que corresponde preferentemente a un átomo de halógeno; la zona conductora o semi-conductora de interés así modificada contiene una cadena polimérica terminada por un átomo de halógeno (que procede del cebador) o un átomo de cloro (que procede del catalizador utilizado en el ámbito del procedimiento ATRP).

35 Según un modo de realización ventajoso, el polímero de la capa polimérica se obtiene mediante polimerización por nitróxido (NMP). En el ámbito de tal procedimiento, el injerto cebador comprende una función de cebador de polimerización que corresponde a un grupo nitróxido; la zona conductora o semi-conductora de interés así modificada contiene por lo tanto una cadena polimérica terminada por este grupo nitróxido.

40 Según un modo de realización ventajoso, el polímero de la capa polimérica se obtiene mediante polimerización por apertura de ciclo (ROP). Los materiales modificados así obtenidos contienen una cadena polimérica que comprende un encadenamiento de funciones de ésteres.

45 Según un modo de realización ventajoso, la zona conductora o semi-conductora de interés de un material de la invención, tal como la modificada según la invención, se caracteriza porque los enlaces átomos del injerto-átomos de la zona, en particular los enlaces covalentes carbono-átomos de la zona, entre los injertos de la sub-capa y la superficie de dicha zona son tales que resisten a un lavado mediante ultrasonidos.

50 Según otro modo de realización ventajoso, la zona conductora o semi-conductora de interés de un material de la invención, tal como la modificada según la invención, se caracteriza porque el polímero que constituye la capa polimérica está enlazado a los injertos de la sub-capa por medio de un enlace covalente no hidrolizable, y en particular por medio de un enlace covalente carbono-carbono.

Una zona conductora o semi-conductora de interés de un material particularmente ventajoso según la invención, tal como la modificada según el procedimiento de la invención, se caracteriza porque el enlace covalente entre un injerto de la sub-capa y un polímero de la capa polimérica es tal que evita el desprendimiento mediante hidrólisis del polímero que forma dicha capa polimérica.

La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como el definido anteriormente, tal como la modificada según la invención, en la que el material se selecciona de entre los metales puros o las aleaciones, y en particular el hierro, el níquel, el platino, el oro, el cobre, el zinc, el cobalto, el titanio, el cromo, la plata, el tántalo, los aceros en particular inoxidables, las aleaciones de titanio, las aleaciones de cromo-cobalto, el molibdeno, el manganeso, el vanadio, el nitinol, o de entre los semi-conductores, en particular el silicio, dopado o no, mono- o policristalino, el silicio hidrogenado, el nitruro de tántalo, el nitruro de titanio, el carburo de silicio, el fosfuro de indio o arseniuro de galio.

Una zona conductora o semi-conductora de interés de un material preferido según la invención, tal como la modificada según la invención, se caracteriza porque es bioestable, biocompatible y resistente a la corrosión, o porque el polímero de la capa polimérica es biodegradable.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, para obtener una zona conductora o semi-conductora, tal como se definió anteriormente, cuya superficie está modificada, caracterizado porque comprende la fijación sobre la superficie de esta zona de un injerto cebador de polimerización tal como se ha definido anteriormente, poniendo en particular en contacto dicha zona conductora o semi-conductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización y una etapa de polimerización no aniónica.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque la fijación sobre la superficie de esta zona de un injerto derivado de un cebador de polimerización tal como se ha definido anteriormente, se efectúa mediante una reacción química que comprende la puesta en contacto de la zona conductora o semi-conductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización en un disolvente, en particular un disolvente aprótico, o un disolvente prótico ácido, durante un tiempo suficiente que permite la fijación de la sub-capa de injertos tal como se ha definido anteriormente sobre la superficie de dicha zona.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque la fijación sobre la superficie de esta zona de un injerto derivado de un cebador de polimerización tal como se ha definido anteriormente se efectúa mediante una reacción de transferencia de electrón heterogéneo que comprende la puesta en contacto de la zona conductora o semi-conductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización en un disolvente, en particular un disolvente aprótico o un disolvente prótico ácido, y una etapa de polimerización no aniónica, durante un tiempo suficiente que permite la fijación de la sub-capa de injertos tal como se ha definido anteriormente en la superficie de dicha zona.

La expresión "reacción de transferencia de electrón heterogéneo" designa una reacción durante la cual una especie en disolución intercambia un electrón con una superficie en contacto con esta disolución, según el esquema de reacción siguiente:  $\text{metal} + \text{A} \rightarrow \text{metal}^+ + \text{A}^-$  (Lund *et al.*, 2001).

La expresión "disolvente aprótico" designa un disolvente que cede, sólo difícilmente, un protón, como por ejemplo el acetonitrilo, la dimetilformamida o el dimetilsulfóxido.

La expresión "disolvente prótico ácido" designa un disolvente susceptible de proporcionar fácilmente un protón al que se le ha añadido una cierta cantidad de un ácido por ejemplo agua, alcoholes, sus mezclas en presencia de un ácido. En efecto, las sales de diazonio son estables sólo en unos medios cuyo pH es inferior a aproximadamente 2.

En el ámbito de la presente invención, es posible injertar las sales de diazonio en medio acuoso ácido, por ejemplo en mezclas de agua y de otro disolvente (en medio ácido).

La expresión "durante un tiempo suficiente que permite la fijación de la sub-capa de injertos sobre la superficie de la zona" designa el tiempo necesario para obtener una sub-capa de espesor deseado, que es del orden de una hora.

Este modo de realización es ventajoso en la medida en la que no necesita ningún equipamiento electroquímico y que es suficiente con un simple recipiente en el que sumergir las muestras.

Un procedimiento ventajoso según la invención se caracteriza porque la sal de diazonio responde a la fórmula  $\text{ArN}_2^+\text{X}^-$ , en la que Ar representa un grupo aromático que tiene una función susceptible de iniciar la polimerización tal como se ha definido anteriormente, y  $\text{X}^-$  representa un anión ventajosamente seleccionado de entre los halógenos,

los sulfatos, los fosfatos, los percloratos, los tetrafluoroboratos, los carboxilatos y los hexafluorofosfatos.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, para obtener una zona conductora o semi-conductora cuya superficie está modificada tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque comprende la fijación sobre la superficie de esta zona de un injerto cebador tal como se ha definido anteriormente, mediante reducción electroquímica de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización poniendo en contacto la zona conductora o semi-conductora con una disolución de la sal de diazonio en un disolvente.

Este modo de realización permite obtener unas sub-capas muy gruesas que pueden alcanzar el micrón.

Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención se caracteriza porque la etapa de fijación del injerto es una etapa de reducción electroquímica de la sal de diazonio y consiste en polarizar negativamente la zona conductora o semi-conductora de interés de un material con respecto a un electrodo de referencia o a un ánodo asimismo en contacto con la disolución de la sal de diazonio, pudiendo el ánodo y el cátodo estar eventualmente separados entre sí por ejemplo mediante un diafragma o una membrana.

Un procedimiento preferido de la invención es un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque la reducción electroquímica tiene lugar en presencia de un electrolito, estando el compartimiento anódico y catódico eventualmente separados, comprendiendo el compartimiento anódico eventualmente el disolvente y el electrolito, comprendiendo eventualmente el compartimiento catódico el disolvente, el electrolito y la sal de diazonio.

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 que Ar representa un grupo aromático que contiene una función de cebador de la polimerización tal como se ha definido anteriormente, y  $X^-$  representa un anión, siendo el anión  $X^-$  de la sal de diazonio seleccionado ventajosamente de entre los halógenos, los sulfatos, los fosfatos, los percloratos, los tetrafluoroboratos, los carboxilatos y los hexafluorofosfatos.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- una etapa de fijación sobre la superficie de dicha zona de un injerto cebador de la polimerización tal como se ha definido anteriormente, poniendo en contacto la zona conductora o semi-conductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización en un disolvente, siendo dicha etapa de fijación llevada a cabo en particular mediante reducción electroquímica de la sal de diazonio, permitiendo la obtención de una zona conductora o semi-conductora de superficie modificada por enlace de naturaleza covalente, en su superficie, de dichos injertos cebadores, formando dichos injertos una sub-capa tal como se ha definido anteriormente, y
- una etapa de polimerización no aniónica, en particular radicalaria o mediante apertura de ciclo (ROP), implicando dicha reacción de polimerización no aniónica un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

Dichas polimerizaciones iniciadas a partir de la superficie (polimerización "grafting from") permiten un control fácil de la funcionalidad, de la densidad y del espesor de los cepillos obtenidos.

Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización mediante fotopolimerización, que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada por enlace de naturaleza covalente, en su superficie, con unos injertos cebadores, con por lo menos un monómero tal como se ha definido anteriormente, y en someter el conjunto formado por dicho material conductor o semi-conductor y dicho monómero a unas radiaciones electromagnéticas o actínicas, en particular unas radiaciones UV, para iniciar la polimerización, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador que contiene el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

Este modo de realización se aplica a superficies de formas complicadas y se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada, mediante enlace de naturaleza covalente, en su superficie con unos injertos cebadores, con por lo menos un monómero tal como se ha definido anteriormente, y en activar dichos cebadores mediante un complejo de metal de transición, para transformar dichos cebadores en radicales susceptibles de reaccionar con el

monómero, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

5 En este modo de realización, la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, injertado en la superficie, está activado por un complejo de metal de transición para formar un radical susceptible de reaccionar con dicho monómero. El proceso es una polimerización viva que permite controlar la longitud de las cadenas y formar unos copolímeros de bloques.

10 La ventaja de este modo de realización reside en la posibilidad de hacer crecer unos cepillos a partir de la superficie utilizando una gran variedad de monómeros; el carácter de polimerización viva controlada permite obtener unas cadenas de polímeros de bajo índice de polimolecularidad que poseen unas terminaciones de cadena funcionalizadas y que pueden por lo tanto ser utilizadas como macrocebadores para fabricar unos copolímeros di o tribloques. Este procedimiento se aplica asimismo a unas superficies de formas complejas en las que el  
15 procedimiento de "grafting onto" resultaría difícilmente practicable.

Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización que corresponde a una polimerización  
20 iniciada mediante nitróxidos (NMP), que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada, mediante enlace de naturaleza covalente, en su superficie con unos injertos cebadores, con por lo menos un monómero tal como se ha definido anteriormente, y en activar térmicamente dichos cebadores, para transformarlos, por medio de un corte homolítico, en radicales susceptibles de reaccionar con el monómero, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de  
25 cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

En este modo de realización, la función de cebador contenida por el injerto es una función alcoxiamina que está activada térmicamente, lo cual provoca un corte homolítico y forma un radical susceptible de reaccionar con dicho  
30 monómero. El proceso es una polimerización viva que permite controlar la longitud de las cadenas, de formar unos copolímeros bloques y obtener unas cadenas de bajo índice de polimolecularidad.

Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización mediante polimerización por apertura de  
35 ciclo (ROP), que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada por enlace de naturaleza covalente, en su superficie con unos injertos cebadores, con por lo menos un monómero cíclico tal como se ha definido anteriormente, y con un catalizador organometálico que permite abrir dicho monómero cíclico y crear el centro activo de la polimerización, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

40 Este modo de realización se puede llevar a cabo a partir de un gran número de polímeros comerciales y es una polimerización viva controlada que permite obtener unas cadenas de baja polidispersidad.

La polimerización por apertura de ciclos (ROP) de ésteres cíclicos conduce a unos poliésteres alifáticos  
45 biocompatibles y biodegradables. El mecanismo de apertura de ciclo se basa en una reacción de coordinación-inserción de un alcoholato de aluminio, de estaño o de tierras raras con el enlace éster del monómero cíclico. El catalizador apropiado se puede obtener *in situ* mediante intercambio de ligando con un alcohol (en este caso, el cebador injertado que contiene una función hidroxilo) y un catalizador tal como el octanoato de estaño o el trietilaluminio, el triisopropanoato de aluminio o de lantano.

50 La polimerización por apertura de ciclos es una polimerización controlada viva que, a partir de una superficie funcionalizada OH, NH o SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, en presencia de un catalizador tal como Et<sub>3</sub>Al, Sn(Oct)<sub>2</sub>, permite polimerizar mediante apertura de ciclo unos monómeros cíclicos tales como lactonas, lactidos y oxazolinas. En el ámbito de la presente invención, el cebador fijado en la superficie, es decir en la sub-capa, es un grupo arilo en particular  
55 sustituido con un grupo hidroxilo o hidroxialquilo.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora tal como se ha definido anteriormente, caracterizada porque comprende las etapas  
60 siguientes:

- una etapa de fijación sobre la superficie de dicha zona de un injerto derivado de una sal de diazonio y que contiene una función de cebador de la polimerización tal como se ha definido anteriormente, poniendo en  
65 contacto la zona conductora o semi-conductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización en un disolvente, siendo dicha etapa de fijación llevada a cabo en particular mediante reacción de transferencia de electrón heterogéneo o mediante reacción química, permitiendo la obtención de una zona conductora o semi-conductora de superficie modificada por enlace de naturaleza

covalente, en su superficie, de dichos injertos cebadores, formando dichos injertos una sub-capa tal como se ha definido anteriormente, y

- 5 - una etapa de polimerización no aniónica mediante fotopolimerización, polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), polimerización por nitróxido (NMP) o polimerización por apertura de ciclo (ROP), implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y el cebador del cual deriva el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

10 Este modo de realización permite hacer crecer a partir de la superficie unas cadenas poliméricas de longitudes sustancialmente iguales y este procedimiento se aplica asimismo a superficies de formas complejas en las que el "grafting onto" resulta difícilmente practicable.

15 Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización mediante fotopolimerización, que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada por enlace de naturaleza covalente, en su superficie, con unos injertos cebadores, con por lo menos un monómero tal como se ha definido anteriormente, y en someter el conjunto formado por dicha zona conductora o semi-conductora y dicho monómero a unas radiaciones electromagnéticas o actínicas, en particular unas radiaciones UV, para iniciar la polimerización, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

25 Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada, mediante enlace de naturaleza covalente en su superficie, con unos injertos cebadores, con por lo menos un monómero tal como se ha definido anteriormente, y en activar dichos cebadores mediante un complejo de metal de transición, para transformar dichos cebadores en radicales susceptibles de reaccionar con el monómero, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

35 Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización que corresponde a una polimerización iniciada mediante nitróxidos (NMP), que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada, mediante enlace de naturaleza covalente en su superficie de los injertos cebadores, con por lo menos un monómero tal como se ha definido anteriormente, y en activar térmicamente dichos cebadores, para transformarlos, por medio de un corte homolítico, en radicales susceptibles de reaccionar con el monómero, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

45 Este modo de realización se aplica a superficies de formas complicadas y se lleva a cabo a temperatura ambiente.

50 Un procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora ventajoso según la invención se caracteriza porque comprende una etapa de polimerización que corresponde a una polimerización por apertura de ciclo (ROP), que consiste en poner en contacto dicha zona conductora o semi-conductora, de superficie modificada por enlace de naturaleza covalente en su superficie con unos injertos cebadores, con por lo menos un monómero cíclico tal como se ha definido anteriormente, y con un catalizador organometálico que permite abrir dicho monómero cíclico y crear el centro activo de la polimerización, implicando dicha reacción de polimerización un monómero tal como se ha definido anteriormente y la función de cebador contenida por el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido anteriormente.

55 Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de iniciación fotoquímica antes de la etapa de polimerización ATRP o NMP.

60 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque la etapa de polimerización radicalaria se lleva a cabo en presencia de un disolvente y de un catalizador, tal como un complejo de metales de transición.

65 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque la etapa de polimerización radicalaria se lleva a cabo en presencia de un cebador externo tal como un derivado halogenado, en particular bromado o un derivado de tipo alcoxiamina o un derivado de  $\alpha$ -hidroxialquilfenona, un derivado de  $\alpha$ -dialcoxiacetofenona, un derivado de éter de benzoína, un derivado de  $\alpha$ -aminoalquilfenona, un derivado de cetona aromática tal como la benzofenona o la antraquinona, un derivado de

maleimida N-alifática o N-aromática, un derivado de xantato, un derivado de ditiocarbamato, un derivado de tioxantona, un derivado de óxido de fosfina, o un derivado de alcohol, de tritiocarbonato o de ditioéster.

5 La utilización de un cebador en disolución permite hacer crecer unas cadenas poliméricas en disolución y por lo tanto verificar los criterios a los que debe responder la polimerización.

La presente invención se refiere asimismo a una zona conductora o semi-conductora tal como se obtiene mediante la realización del procedimiento tal como se ha definido anteriormente.

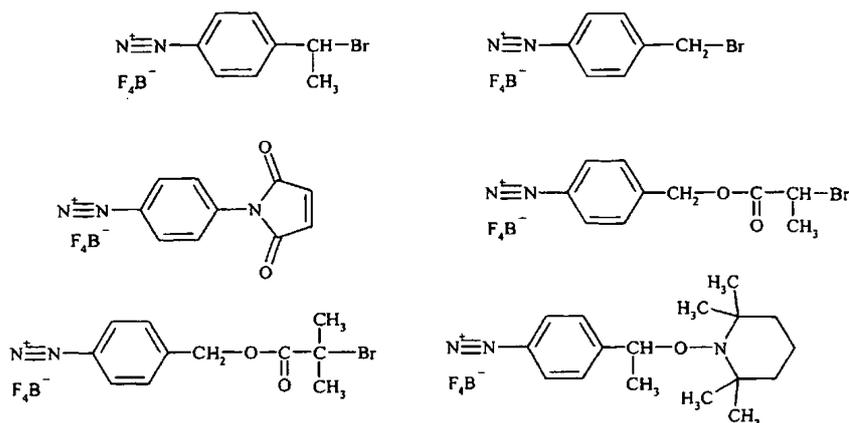
10 La presente invención se refiere asimismo a la utilización de una zona conductora o semi-conductora tal como se ha definido anteriormente, para la preparación:

- de un objeto de forma cualquiera constituido por material que comprende dicha zona, o
- de superficies metálicas que presentan una resistencia aumentada frente a la corrosión, o
- 15 - de stents, de implantes, de prótesis o de elementos que se pueden utilizar en microelectrónica.

La presente invención se refiere asimismo a la utilización de una zona conductora o semi-conductora tal como se ha definido anteriormente, para la preparación de materiales que comprenden unas zonas conductoras o semi-conductoras que presentan una capa suplementaria, en particular una capa polimérica suplementaria constituida por copolímeros de bloques, o una capa funcional suplementaria constituida por moléculas activas tales como aminoalcoholes, alilalcoholes, anhídrido maleico, azúcares, ácidos nucleicos, péptidos o proteínas.

La presente invención se refiere asimismo a una sal de diazonio que responde a una de las fórmulas químicas siguientes:

25



### Descripción de las figuras

30 La figura 1 representa el voltamograma de 1 en una disolución de acetonitrilo (ACN) + 0,1 M NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> sobre un electrodo de carbono vítreo (Referencias ECS.  $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$ : (a) primer ciclo, (b) segundo ciclo, (c) tercer ciclo).

La figura 2 representa el resultado de una cronoamperometría sobre un electrodo de hierro en una disolución ACN + 0,1 M NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 2 mM de 1. (E = -0,85 V/SCE. Referencia ECS).

35 La figura 3 representa el resultado de la voltametría cíclica a) de un electrodo de carbono vítreo injertado mediante 2: CV+2 en una disolución de ACN + 0,1 M NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> y, b) de una disolución NET<sub>4</sub>Br (1 mM) sobre un electrodo de carbono vítreo limpio (Referencia ECS.  $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$ ).

40 La figura 4 representa el resultado de la voltametría cíclica a) de un electrodo de carbono vítreo injertado por 1: CV+1 en una disolución de ACN + 0,1 M NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> y b) de una disolución NET<sub>4</sub>Br (1 mM) sobre un electrodo de carbono vítreo limpio (Referencia ECS.  $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$ ).

La figura 5 representa el espectro IRRAS de: (a) Fe+1 y (b) 1 antes del injerto.

45

La figura 6 representa el espectro XPS de una superficie de hierro injertada por 1: Fe+1.

La figura 7 representa el espectro XPS del Cl de una muestra Fe+1.

50 Las figuras 8A, 8B, 8C, 8D y 8E representan respectivamente unas imágenes AFM para Fe, Fe+1, Fe+1+PMMA sin cebador en disolución, Fe+1+PAMBu sin cebador en disolución y Fe+1+PMMA con cebador en disolución.

La figura 9 representa el espesor y la rugosidad de la capa de polímero PMA<sub>n</sub>Bu en función del tiempo de polimerización. La curva con los rombos corresponde a la medida de la rugosidad de la capa de polímero, esa con los cuadrados al espesor de la capa de polímero y esa con los triángulos a la altura de los agregados. El eje de las coordenadas corresponde a la rugosidad de la capa de polímero, el espesor de la capa de polímero o la altura de los agregados en mm. El eje de las abscisas representa el tiempo de polimerización por ATRP en horas.

La figura 10 representa el espectro XPS de una muestra Fe+1+PMMA.

La figura 11 representa el espectro XPS del Cl de Fe+1+PMMA (preparado con un cebador en disolución).

La figura 12 representa el espectro XPS del Cl de Fe+1+PAnBu (preparado sin un cebador en disolución).

La figura 13 representa el espectro IRRAS de (a): Fe+1, (b): Fe+1+PMMA con cebador en la disolución, (c): Fe+1+PMMA sin cebador en la disolución.

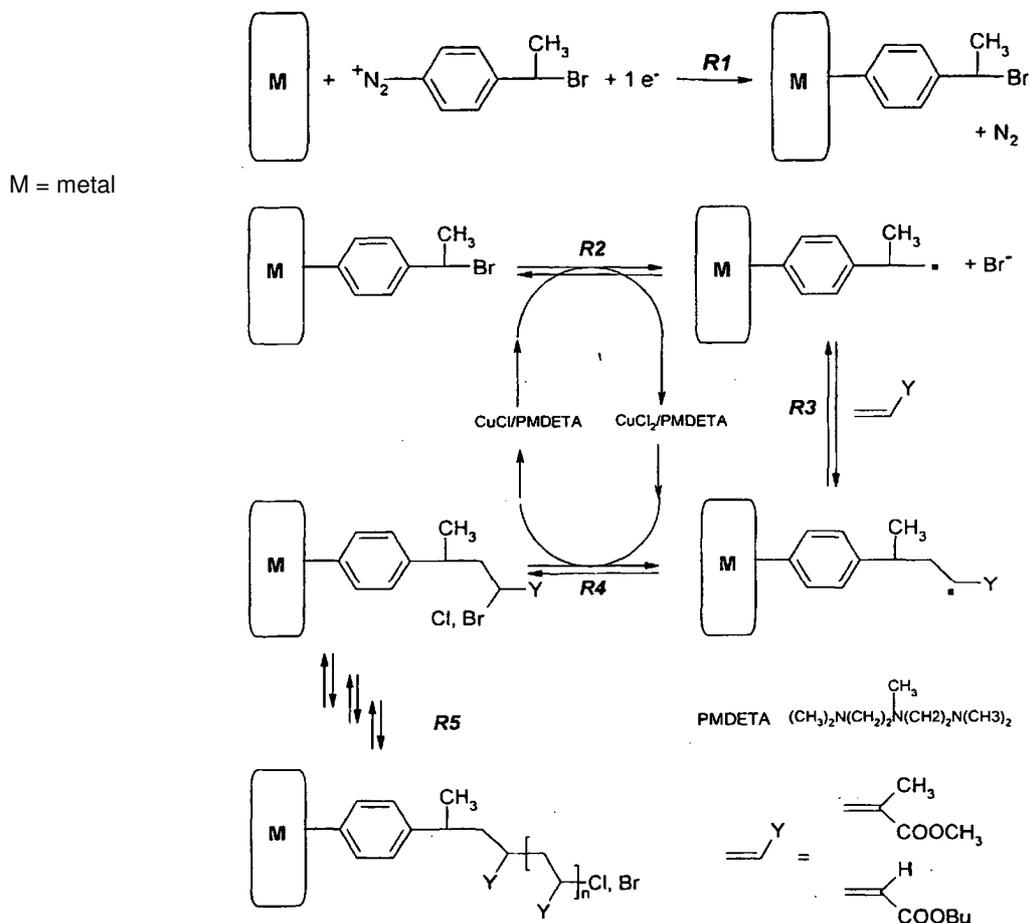
La figura 14 representa el espectro IRRAS de (a): Fe+1, (b): Fe+1+PAnBu con cebador en la disolución.

La figura 15A representa las rayas Cl de alta resolución de GC+1+PS (placas de carbono vítreo tratadas mediante la sal de diazonio 1 y sobre las cuales se ha injertado una película de poliestireno) y de GC+1+PS+HSA (placas de carbono vítreo tratadas mediante la sal de diazonio 1 y sobre las cuales se ha injertado una película de poliestireno y sobre las cuales se ha inmovilizado la HSA).

La figura 15B representa las rayas Cl de alta resolución de GC+1+PMMA (placas de carbono vítreo tratadas mediante la sal de diazonio 1 y sobre las cuales se ha injertado una película de polimetacrilato de metilo) y de GC+1+PMMA+HSA (placas de carbono vítreo tratadas mediante la sal de diazonio 1 y sobre las cuales se ha injertado una película de polimetacrilato de metilo y sobre las cuales se ha inmovilizado la HSA).

I - INJERTO Y POLIMERIZACIÓN ATRP

30



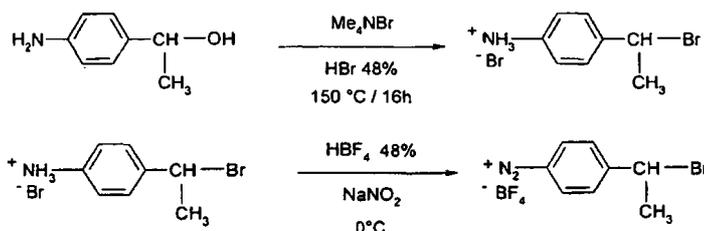
Esquema 1

1 - Fijación del injerto sobre el metal

1-1. Síntesis de las sales de diazonio

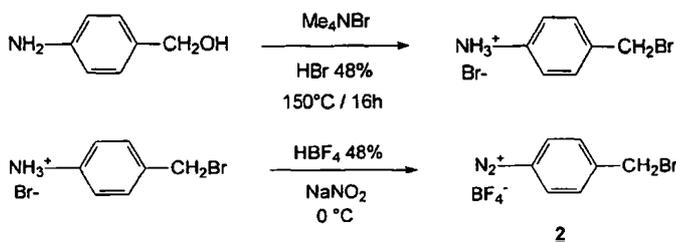
Las aminas de partida han sido sintetizadas "one pot" a partir de 1-(4-aminofenil)etanol y (4-aminofenil)metanol. Se han sintetizado dos sales de diazonio originales  $\text{BF}_4^- + \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$  **1** y  $\text{BF}_4^- + \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  **2** mediante los métodos estándares de diazotación.

Síntesis de **1**



En un matraz de 50 ml, se colocan 1 g de 2-amino-5-metilbencilalcohol ( $7,28 \cdot 10^{-3}$  moles; 1 eq.) y 1,23 g de bromuro de tetrametilamonio ( $8 \cdot 10^{-3}$  moles; 1,1 eq.) en 5 ml de una disolución acuosa de ácido bromhídrico 48% ( $1,82 \cdot 10^{-2}$  moles; 2,5 eq.). La disolución obtenida se deja agitar a  $150^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de argón durante 15 horas. Se forma un precipitado amarillo. La mezcla de reacción se enfría hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añaden 5 ml de una disolución acuosa de ácido tetrafluorobórico 48% ( $1,68 \cdot 10^{-2}$  moles; 5,6 eq.) previamente enfriada a  $0^\circ\text{C}$ . La agitación se mantiene durante 15 minutos. Se disuelven 0,55 g de nitrito de sodio ( $8 \cdot 10^{-3}$  moles; 1,1 eq.) en un mínimo de agua desmineralizada. La disolución obtenida se enfría hasta  $0^\circ\text{C}$  y después se añade progresivamente al medio de reacción. Aparece un precipitado marrón. La agitación se mantiene durante 30 minutos a  $0^\circ\text{C}$ , después se coloca la disolución en el frigorífico durante una noche con el fin de que la sal de diazonio precipite. Después de la filtración sobre vidrio sinterizado, el precipitado se lava con una disolución acuosa de tetrafluoroborato de sodio 5%, metanol y éter dietílico, y después se seca al vacío. Se obtiene un polvo marrón.

Síntesis de **2**



En un matraz de 50 ml, se colocan 0,5 g de 2-aminobencilalcohol ( $4,6 \cdot 10^{-3}$  moles; 1 eq.) y 0,78 g de bromuro de tetrametilamonio ( $5,06 \cdot 10^{-3}$  moles; 1,1 eq.) en 5 ml de una disolución acuosa de ácido bromhídrico 48% ( $1,82 \cdot 10^{-2}$  moles; 3,96 eq.). La disolución obtenida se deja agitar a  $150^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de argón durante 15 horas. Se forma un precipitado amarillo. La mezcla de reacción se enfría hasta  $0^\circ\text{C}$ , se añaden 4,5 ml de una disolución acuosa de ácido tetrafluorobórico 48% ( $1,64 \cdot 10^{-2}$  moles; 3,56 eq.) previamente enfriada a  $0^\circ\text{C}$ . La agitación se mantiene durante 15 minutos. Se disuelven 0,34 g de nitrito de sodio ( $5,06 \cdot 10^{-3}$  moles; 1,1 eq.) en un mínimo de agua desmineralizada. La disolución obtenida se enfría hasta  $0^\circ\text{C}$  y después se añade progresivamente al medio de reacción. Aparece un precipitado marrón. La agitación se mantiene durante 30 minutos a  $0^\circ\text{C}$ , y después se coloca la disolución en el frigorífico durante una noche con el fin de que la sal de diazonio precipite. Después de la filtración sobre vidrio sinterizado, el precipitado se lava con una disolución acuosa de tetrafluoroborato de sodio 5%, metanol y éter dietílico, y después se seca al vacío. Se obtiene un polvo marrón.

1-2. Injerto de los grupos arilo

Las reacciones se llevaron a cabo sobre unos electrodos de carbono y después se transportaron sobre hierro (figura 1). Se observa una onda irreversible, amplia, monoelectrónica a  $EP_c = -0,31 \text{ V/SCE}$  que corresponde a la reducción concertada de las sales de diazonio en radical arilo que reacciona con la superficie del hierro según la reacción *RI* (véase el esquema 1). Durante unos barridos sucesivos, la altura de esta onda se vuelve débil, como es de costumbre con las sales de diazonio, siendo la superficie progresivamente bloqueada por el injerto de grupos arilo. Sobre hierro, no se puede observar esta onda, siendo el hierro oxidable demasiado fácilmente.

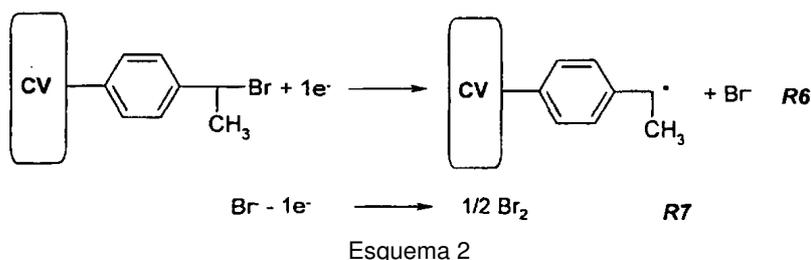
Los electrodos de hierro son cuidadosamente pulidos con pasta de diamante (1  $\mu\text{m}$ ) y después aclarados bajo ultrasonidos en acetona desoxigenada durante 5 minutos con el fin de evitar al máximo la oxidación de la superficie. Para efectuar el injerto se ha procedido mediante cronoamperometría situándolo a potenciales más negativos ( $\Delta E = -0,54 \text{ V}$ ) que el pico medido sobre el carbono (y más catódico que el potencial de oxidación del hierro). La figura 2 muestra una caída brutal de la corriente que corresponde al bloqueo del electrodo.

Después del injerto, los electrodos son cuidadosamente aclarados en ACN bajo ultrasonidos con el fin de eliminar las moléculas que no serían físicamente adsorbidas en la superficie.

Es asimismo posible efectuar el injerto mediante simple inmersión de la placa de hierro tratada como anteriormente en una disolución desoxigenada mediante una corriente de argón 20 mM de 1 ó 2 durante una hora.

### 1-3. Caracterización de la superficie injertada por voltametría cíclica

Después de un cuidadoso aclarado del electrodo en acetona, en una cuba de ultrasonidos, esta se transfiere en una disolución que contiene sólo el disolvente y el electrolito (ACN + 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ). En la figura 3, se observa el voltamograma de un electrodo de carbono vítreo injertado mediante reducción de 2:  $\text{CV}+2$ ; se observa una onda irreversible a  $\text{EP}_c = -1,98 \text{ V/SCE}$  que corresponde a la reducción del enlace C-Br. En el barrido de vuelta, se observa un pico a  $\text{EP}_a = +0,83 \text{ V/SCE}$  que corresponde a la oxidación del bromuro formado al nivel del pico catódico. Por comparación, la reducción del bromuro de bencilo en las mismas condiciones da un pico a  $\text{EP}_c = -1,95 \text{ V/SCE}$  y la oxidación del bromuro de tetraetilamonio conduce a un pico a  $\text{EP}_a = 0,86 \text{ V/SCE}$ . Se obtiene un voltamograma similar en el caso de 1:  $\text{CV}+1$  (figura 4). Los picos catódicos y anódicos corresponden por lo tanto respectivamente a las reacciones R6 y R7 del esquema 2 siguiente.



Los dos voltamogramas de las figuras 3 y 4 demuestran por lo tanto un injerto de la superficie de carbono vítreo por los grupos arilo que proceden de 1 y 2.

### 1-4. Caracterización de la superficie injertada mediante espectroscopia IR

La figura 5 representa el espectro IR por reflexión (IRRAS) de una superficie de hierro injertada por 1:  $\text{Fe}+1$ .

La diferencia más sorprendente entre el espectro del diazonio y el espectro de la capa orgánica injertada es la ausencia de la banda a  $2258 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que el diazonio ha sido realmente reducido y no está sólo adsorbido sobre la superficie. Se observa claramente en el espectro de  $\text{Fe}+1$  la firma del grupo aromático con la vibración del ciclo a  $1579$  y  $1508 \text{ cm}^{-1}$ ; las vibraciones en el plano de los enlaces C-H a  $1083 \text{ cm}^{-1}$  y finalmente las vibraciones C-H fuera del plano a  $834$ ,  $793$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Se observa una diferencia interesante en la zona de CH, mientras que las vibraciones del ciclo aromático son bien visibles en el espectro de 1 a  $3086 \text{ cm}^{-1}$ , estas desaparecen en beneficio de las vibraciones CH alifáticos a  $2964 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de  $\text{Fe}+1$ . Esto se debe a las reglas de selección que favorecen las vibraciones cuyo momento dipolar es perpendicular a la superficie, tal como pueden serlo en parte las vibraciones de CH alifáticos de 1. Es probablemente el mismo efecto que es responsable de la debilitación de las bandas a  $1083 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de  $\text{Fe}+1$ .

### 1-5. Caracterización de la superficie injertada por XPS

La figura 6 representa el espectro de barrido amplio de una superficie  $\text{Fe}+1$ . Se observa la presencia del pico del hierro que indica así la presencia de una capa orgánica relativamente delgada (inferior a la profundidad de análisis de XPS que es de aproximadamente 5 nm). El pico del bromo a 69 eV y el del carbono a 285 eV demuestran la presencia de la capa orgánica (pero también de una contaminación externa por lo que se refiere al carbono). El oxígeno a 530 eV corresponde a la presencia residual de óxido en la superficie mientras que el nitrógeno (400 eV) procede asimismo de una contaminación por la atmósfera mientras que el flúor (685 eV) corresponde muy probablemente a trazas de electrolito que se han quedado en la superficie a pesar del aclarado de las muestras. La figura 7 presenta el espectro del pico C1s del carbono de una muestra de  $\text{Fe}+1$ , se observa un espaldón que corresponde, después de la deconvolución, a un pico situado a 283,2 eV y que es indicativo de carbono unido al metal, por comparación el carburo de hierro aparece a 283 eV.

Las caracterizaciones espectroscópicas descritas antes muestran bien que los injertos bromados se han fijado bien en la superficie del hierro. Se demostrará ahora que es posible, a partir de estos injertos utilizados como cebadores, hacer crecer unos polímeros sobre la superficie. Las superficies injertadas por simple inmersión de la placa presentan unas características parecidas a las descritas anteriormente.

5

## 2 - Crecimiento del polímero a partir del injerto

### 2-1. Polimerización

10 Las condiciones experimentales del injerto se han ajustado utilizando un cebador en disolución, y se ha verificado que la polimerización presentaba bien los criterios de una polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).

15 Se han utilizado dos monómeros: por un lado el metacrilato de metilo (MMA) y por otro lado el acrilato de n-butilo (AnBu), que deben conducir respectivamente al polimetacrilato de metilo (temperatura de transición vítrea  $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) y al poliacrilato de n-butilo ( $T_g = -55^\circ\text{C}$ ). Las condiciones experimentales típicas están reunidas en la tabla 1 siguiente; las pastillas previamente injertadas tal como se ha descrito anteriormente son sumergidas en las disoluciones de polimerización (véanse las condiciones experimentales en la tabla 1).

20 Después de esta etapa, las placas de hierro son cuidadosamente aclaradas con ultrasonidos en diclorometano. Se ha efectuado un ensayo con el fin de verificar que el ciclo de aclarado era suficiente para eliminar los restos de polímero adsorbido en la superficie de hierro. Se calienta una placa de hierro puesta en contacto con una disolución de PMMA-tolueno durante 4 horas a  $90^\circ\text{C}$  en ausencia de cebador y de cloruro de cobre. Después, tras 4 lavados de 5 minutos en diclorometano con ultrasonidos, el análisis de la placa por IRRAS no revela ninguna señal de polímero.

25 En este momento, queda PMMA en el disolvente de aclarado (análisis IR) pero el polímero ha desaparecido completamente del cloroformo tras un quinto lavado. Como este ciclo de aclarado se ha aplicado a las placas de hierro sumergidas en las disoluciones de polimerización que contiene Cu/Cl y el cebador, las señales características del PMMA y PAnBu en IRRAS y XPS pueden ser atribuidas a un polímero injertado y no adsorbido (figuras 10, 11, 12, 13 y 14).

30

Tabla 1. Condiciones experimentales de la polimerización por ATRP<sup>a)</sup>.

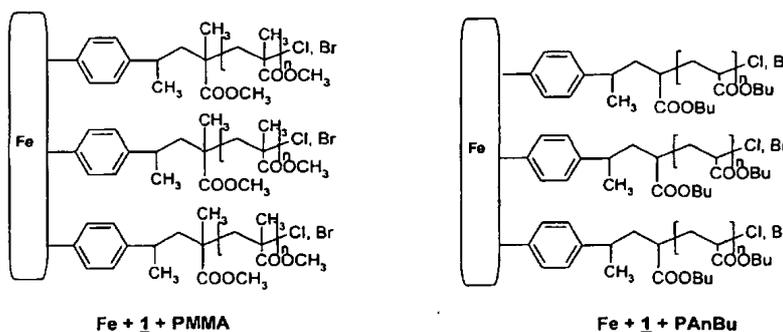
Disolvente	Monómero	[Mono]	[1-PEBr]	[PMDETA]	[Cu(I)Cl]	[Cu(II)Cl]	Cu(II)/Cu(I)
Tolueno	MMA	4,78	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,5
Tolueno	MMA	4,78	0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,5
Tolueno	AnBu	5,80	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,09
Tolueno	AnBu	5,80	0	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,11

35 a) Concentraciones en mol  $\text{l}^{-1}$ ;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Cebador}]/[\text{PMDETA}]/[\text{Cu}] = 2/1/1$ ;  $[\text{MMA}]/[\text{Cebador}]=200$ ;  $[\text{AnBu}]/[\text{Cebador}]=120$ ; (b) las disoluciones previamente desgasificadas que contienen el ligando PMDETA: pentametil dietil triamina (véase el esquema 1), el monómero y el cebador 1-PEBr son añadidos bajo atmósfera de nitrógeno sobre la pastilla de hierro y el cloruro de cobre. Tiempo de reacción: MMA de 250 minutos para unos índices de conversión del monómero de 40% aproximadamente, AnBu de 400 minutos para unos índices de conversión de 80%.

40

### 2-2. Caracterización de las superficies recubiertas de polímero

Las superficies obtenidas a partir de la sal de diazonio 1 deben presentar las fórmulas siguientes:



45

#### 2-2-1. Caracterización por AFM.

Las figuras 8A, 8B, 8C y 8D muestran las imágenes obtenidas por AFM sobre unas placas de Fe, Fe+1,

Fe+1+PMMA y Hierro+1+PAnBu. En estos dos últimos casos, se trata de revestimientos de polímeros injertados sin utilizar cebador en disolución sino únicamente el cebador unido al sustrato de hierro, pero también de una superficie Hierro+1+PMMA obtenida en presencia de un cebador añadido en la disolución.

5 La imagen muestra que la morfología de la superficie del hierro está claramente modificada por el injerto del cebador y el revestimiento polimérico consiguiente. La rugosidad máxima aumenta en el sentido Fe+1+PAnBu y Hierro+1+PMMA. Los desniveles entre las alturas máximas obtenidas sobre Hierro+1 y Hierro+1+polímero pueden alcanzar un centenar de nanómetros. Así, en la figura 8E, que representa Hierro+1+PMMA con un cebador, el espesor alcanzado es de aproximadamente 200 nm, lo cual muestra que es posible obtener unas capas relativamente gruesas.

La figura 9 representa la variación del espesor de la capa injertada, de la altura de los agregados observables en la superficie y de la rugosidad de esta en función del tiempo de polimerización de AnBu sobre una superficie Fe+1. Se observa así que, cuando la capa crece, la rugosidad sigue constante, lo cual confirma el hecho de que se obtienen unos cepillos densos: las cadenas de polímero se alargan pero sus diferencias de longitud no cambian con su tamaño.

#### 2-2-2. Caracterización por XPS

20 La figura 6 presenta el espectro de una superficie de hierro injertada por la sal de diazonio 1. La figura 10 presenta la misma superficie después del injerto de MMA, es decir, recubierta de PMMA (Fe+1+PMMA). Muestra un aumento claro de las intensidades relativas de las rayas C1s y O1s con relación a las del hierro. La tabla 2 indica las composiciones de superficie para las superficies injertadas por 1 y después recubiertas de polímeros.

25 Tabla 2. Análisis XPS de la superficie

	C	N	O	Fe	Cu	Br	Cl	F
<u>Fe+1</u>	57,9	1,6	22,9	3,5	0,0	1,1	0,0	13
<u>Fe+1+PMMA</u>	62,3	1,7	27,8	0,9	0,6	1,5	4,2	1,1
<u>Fe+1+PAnBu</u>	63,1	2,8	23,8	3,0	0,1	0,4	0,3	1,15

30 Se observa el aumento de la proporción relativa de carbono después del injerto de los polímeros. El porcentaje de superficie de oxígeno aumenta más particularmente en el caso del PMMA, más rico en oxígeno que el PAnBu. El porcentaje de hierro disminuye sustancialmente sobre todo en el caso del PMMA, lo cual indica claramente el crecimiento de una capa orgánica sobre la superficie. El poco decrecimiento durante la polimerización de AnBu indica bien una capa más delgada o bien una capa irregular que presenta numerosos defectos.

35 Es interesante señalar que para Hierro+1 la raya Br3d está centrada a 70,8 eV, una indicación clara de la presencia de bromo en un entorno orgánico y más particularmente en un enlace C-Br. Sin embargo, después del crecimiento de cadenas de polímeros, la presencia de bromo es persistente en la superficie de las placas injertadas. Esto sugiere que todas las sales de diazonio, análogas de cebadores ATRP injertados ya no reaccionan más. Además, en la superficie de Hierro+1+polímero, un espaldón de baja energía de enlace indica la posibilidad de la existencia de iones de bromuros, probablemente atrapados por el polímero, que no han podido ser eliminados durante el ciclo de lavado con ultrasonidos.

45 En el caso de Hierro+1+PAnBu, se detecta el cloro mediante su raya principal Cl2p centrada a 199,2 eV. Este valor es próximo del límite bajo del intervalo de energía de enlace para el Cl2p en PVC (196,5-198 eV). Esto muestra, de manera indiscutible, que los cloruros procedentes del catalizador reaccionan con las cadenas injertadas de polímeros en crecimiento para finalmente constituir las terminaciones de estas (véase el esquema 2) en forma de -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl.

50 A fin de verificar si ATRP está efectivamente iniciada en la superficie, se ha comparado la composición química de la superficie de placas de hierro tratadas en presencia o ausencia de cebador añadido en disolución (tabla 3). Parece ser que la ausencia de cebador en disolución no impide que la polimerización tenga lugar en la superficie, gracias al injerto previo de sal de diazonio bromada mediante reducción electroquímica en la superficie de hierro. El valor más elevado del porcentaje atómico de carbono en ausencia de cebador en disolución parece indicar la presencia de cadenas macromoleculares más largas.

55 Tabla 3. Análisis XPS de la superficie en presencia y ausencia de cebador en la disolución

	C	N	O	Fe	Cu	Br	Cl	F
<u>Fe+1+PAnBu sin cebador</u>	68,9	2,1	20,0	2,0	1,5	2,3	0,5	0,4
<u>Fe+1+PAnBu con cebador</u>	63,1	2,8	23,8	2,3	0,1	0,4	0,3	1,1

El espectro de alta resolución del C1s de Hierro+1+PMMA (figura 11) presenta un componente centrado a 289 eV,

característico del carbono O-C=O de PMMA, es de igual manera para el Hierro+1+PANBu representado en la figura 12.

Los resultados del análisis XPS demuestran por lo tanto la presencia de los dos polímeros en la superficie del hierro.

### 2.2.3. Caracterización por IRRAS

La figura 13 presenta los espectros de Fe+1 y de Fe+1+PMMA con y sin cebador en disolución. La diferencia más notable entre el espectro de Fe+1 y los dos otros es la aparición, después de la etapa de polimerización, de una banda muy intensa a  $1735\text{ cm}^{-1}$ , que marca la presencia de polímero por su grupo colgante carbonilo. Esta prueba de la existencia de PMMA injertado en superficie está reforzada por la aparición de bandas amplias y simétricas a  $1271$  y  $1148\text{ cm}^{-1}$  que son características del enlace C-O. Es de igual manera para Fe+1+PANBu (véase la figura 14).

Los espectros IRRAS confirman por lo tanto de manera irrefutable la presencia del polímero en la superficie.

## II - INJERTO Y POLIMERIZACIÓN POR MEDIO DE NITRÓXIDOS (NMP)

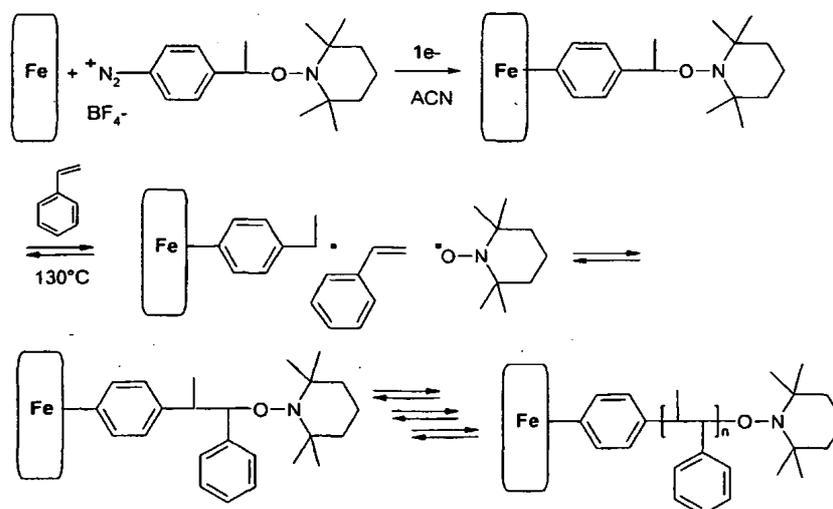
La polimerización por medio de nitróxidos es un método de polimerización controlada basada en el bloqueo reversible del radical portador de la cadena activa por un radical nitróxido. Este se ha utilizado para hacer crecer, sobre sílice, unos cepillos de poliestireno de más de  $100\text{ nm}$  (Huang *et al.*, 2001). Tal como se indica en el esquema 5 (véase a continuación), se injerta sobre la superficie un cebador que comprende una función alcoxiamina. Durante el calentamiento, el grupo alcoxiamina unido en la superficie se corta para dar el radical alquilo y el radical nitróxido estable: TEMPO. La recombinación del radical estirénico con el radical estable nitróxido (TEMPO) conduce a una nueva alcoxiamina susceptible de descomponerse térmicamente. El establecimiento de un equilibrio entre especies latentes y especies activas gracias al bloqueo reversible de la cadena de crecimiento por el radical TEMPO permite limitar las reacciones de terminación y así controlar la etapa de propagación.

### 1 - Síntesis e injerto de la sal de diazonio

Se ha sintetizado la sal de diazonio del esquema 5 a partir de la amina correspondiente en  $\text{HBF}_4$  en presencia de  $\text{NaNO}_2$ . Esta sal de diazonio se injerta electroquímicamente manteniendo el potencial de una pastilla de hierro tratada como anteriormente durante 300s a  $-0,8\text{ V/SCE}$  en  $\text{ACN} + 0,1\text{ M NBu}_4\text{BF}_4$ . El injerto del cebador se ha verificado mediante XPS que muestra una relación  $\text{C/N} = 19$  y  $\text{O/N} = 1,3$  próxima de lo que se espera para la superficie injertada ( $\text{C/N} = 17$  y  $\text{O/N} = 1$ ) (esquema 4).

### 2. Polimerización a partir de la alcoxiamina injertada

La pastilla de hierro injertada como anteriormente se sumerge en estireno destilado ( $10\text{ ml}$ ) y se lleva la temperatura a  $130^\circ\text{C}$  durante 24 horas. La pastilla se lava después con diclorometano (ciclos de 5 minutos con ultrasonidos) para quitar el poliestireno que no se deposita en la superficie. La presencia de poliestireno sobre la superficie se confirma mediante IRRAS por comparación con una película de poliestireno patrón.

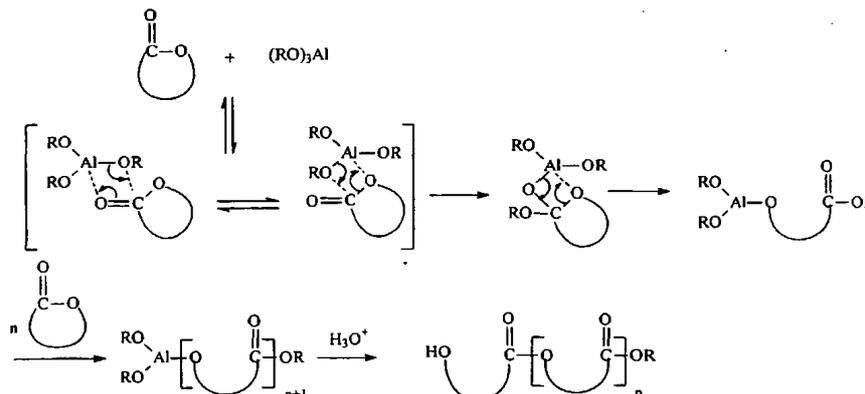


Esquema 4

III - INJERTO Y POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE CICLO (ROP)

La polimerización por apertura de ciclos de ésteres cíclicos produce unos poliésteres alifáticos biocompatibles, biodegradables y bioresorbibles. Los polímeros sintetizados mediante este método son los poli( $\epsilon$ -caprolactona), poli(lactido), poli( $\gamma$ -valerolactona), poli(ácido glicólico), poli( $\beta$ -propiolactona). El poli( $\epsilon$ -caprolactona) es un polímero que presenta el interés de ser miscible con muchos más polímeros.

La polimerización se lleva a cabo mediante un mecanismo de coordinación-inserción a partir de un cebador de tipo octoato de estaño (Sn(oct)<sub>2</sub>) o trisopropanolato de aluminio (Al(OiPr)<sub>3</sub>) o trietilaluminio (AlEt<sub>3</sub>) (véase el esquema 5). Los alcoholatos de aluminio o de estaño pueden ser formados *in situ* mediante intercambio con funciones hidróxilos disponibles. En nuestro caso, la función hidroxilo puede ser proporcionada por la sal de diazonio injertada sobre la superficie de hierro (véase el esquema 6).

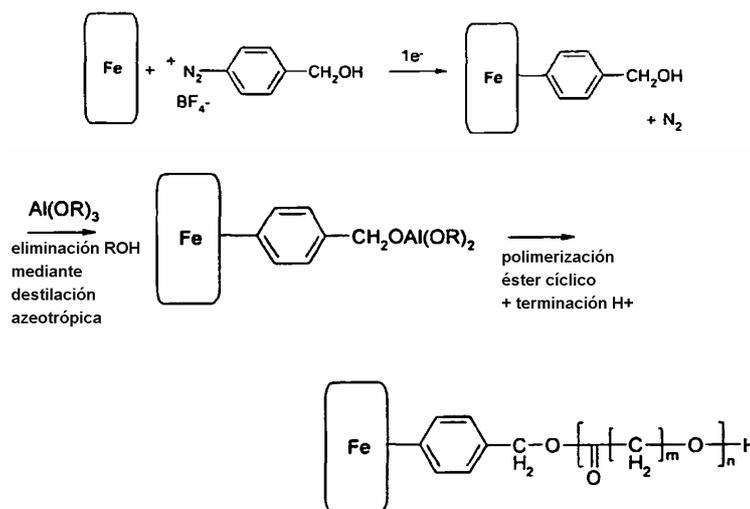


Esquema 5: Mecanismo de polimerización mediante coordinación-inserción

1. Síntesis e injerto de la sal de diazonio

Se ha sintetizado la sal de diazonio del 4-aminofenol  $^+N_2C_6H_4OH$ , del alcohol 4-aminobencílico  $^+N_2C_6H_4CH_2OH$  y del 2-(4-aminofenol)etanol según los métodos clásicos de diazotación por  $NaNO_2$  en medio ácido  $HBF_4$ . Estos tres componentes presentan en voltametría cíclica una onda irreversible y ancha situada respectivamente a  $E_p = -0,28, -0,39, -0,12$  V/SCE. El injerto se lleva a cabo manteniendo el potencial 300 mV más negativo que el pico durante 300 s en ACN + 0,1 M  $NBu_4BF_4$ . La superficie injertada presenta mediante IRRAS la señal característica de los grupos alcoholes a  $3380\text{ cm}^{-1}$ .

2. Polimerización por apertura de ciclo a partir de los injertos hidroxilados



Esquema 6

Los monómeros ( $\epsilon$ -caprolactona) y el disolvente (tolueno) están purificados mediante destilación sobre  $CaH_2$ . La placa de hierro que contiene las funciones hidroxilos se purifica mediante destilaciones azeotrópicas del tolueno sobre pared fría (eliminación de trazas de agua). Las disoluciones de monómeros ( $\epsilon$ -caprolactona  $c = 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$ ) y de cebador (tri-isopropilato de aluminio  $c = 10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$ ) son añadidos entonces en el tolueno (20 ml) mediante

transferencia con cánula bajo atmósfera inerte de nitrógeno y la polimerización se realiza a 100°C durante 20 horas. La pastilla se aclara entonces cuidadosamente durante 20 minutos con ultrasonidos en tolueno y después en éter. Un espectro IRRAS de la superficie presenta un pico característico de la función éster a 1730 cm<sup>-1</sup>.

5 IV - PROTOCOLO GENERAL DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Se deposita una pequeña cantidad de formulación a polimerizar con la ayuda de una pipeta sobre una lámina de acero inoxidable recubierta de una subcapa previamente electroinjetada. La película se forma después extendiendo la formulación con la ayuda de un "wire-coater" (que permite la obtención de un espesor dado). La lámina de acero inoxidable se deposita sobre una placa de vidrio antes de ser expuesta a la luz UV. La exposición se lleva a cabo con la ayuda de una lámpara UV Fusion F300S montada sobre un transportador modelo LC6E.

Después de la irradiación, las láminas de acero inoxidable se limpian con acetona con el fin de eliminar cualquier monómero no polimerizado.

15 Parámetros que pueden variar:

Espesor del depósito: 10 ó 26 µm, según el "wore-coater" utilizado.

20 Dosificación de radiación recibida: controlada por la velocidad de desarrollo del transportador así como por el número de pasos bajo la lámpara.

Intervalo de irradiación: controlada por el tipo de lámpara utilizada (H ó D) (Fusion UV Systems, Inc., Maryland, USA).

25 Las bombillas utilizadas son unas bombillas de cuarzo que comprenden una mezcla de gas inerte constituido por argón, por neón y por mercurio bajo presión media. A la aplicación de una corriente, la temperatura de la mezcla aumenta y vaporiza la baja cantidad de mercurio presente: un arco de vapor de mercurio se genera por lo tanto; esto corresponde a una bombilla de tipo H con máxima emisión de entre 240-270 nm y 350-380 nm. Las bombillas de tipo D son preparadas añadiendo un dopante para modificar las máximas de emisión.

30 La cantidad de radiación recibida por las muestras así como la selección de la lámpara están dictados por la formulación a polimerizar así como por la naturaleza del fotocebador (PI) electroinjetado.

35 **Ejemplos**

1) Fórmula: 79,9% de SR610 (polietilenglicol 600 diacrilato (monómero para la polimerización radicalaria); Cray-Valley) + 20% de SR454 (trimetilpropano triacrilato etoxilado (monómero para la polimerización radicalaria); Cray-Valley) + 0,1% de trietanolamina (TEA).

40 Fotocebador (PI): benzofenona  
 Espesor: 26 µm  
 Dosificación: 20 pasos a una velocidad de desarrollo de la cinta de 2 cm/s  
 Bombilla: D

45 2) Fórmula: 79,5% de SR610 + 20% de SR454 + 0,5 de TEA

50 PI: benzofenona  
 Espesor: 26 µm  
 Dosificación: 5 pasos a una velocidad de desarrollo de la cinta de 2 cm/s  
 Bombilla: D

3) Fórmula: 79,5% de SR610 + 20% de SR454 + 0,5% de TEA

55 PI: benzofenona  
 Espesor: 26 µm  
 Dosificación: 3 pasos a una velocidad de desarrollo de la cinta de 2 cm/s  
 Bombilla: D

60 4) Fórmula: 79% de SR610 + 20% de SR454 + 1% de TEA

65 PI: benzofenona  
 Espesor: 26 µm  
 Dosificación: 2 pasos a una velocidad de desarrollo de la cinta de 2 cm/s  
 Bombilla: D

5) Fórmula: 79% de SR610 + 20% de SR454 + 1% de TEA

5  
 PI: benzofenona  
 Espesor: 26  $\mu\text{m}$   
 Dosificación: 1 paso a una velocidad de desarrollo de la cinta de 1,5 cm/s  
 Bombilla: D

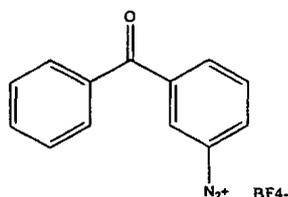
6) Fórmula: 79,5% de SR610 + 20% de SR454 + 0,5% de TEA

10  
 PI: maleimida  
 Espesor: 26  $\mu\text{m}$   
 Dosificación: 5 pasos a una velocidad de desarrollo de la cinta de 2 cm/s  
 Bombilla: D

15 Síntesis de láminas de acero inoxidable a partir de la sal de diazonio derivada de la benzofenona

Los ensayos se llevan a cabo en medio ácido sulfúrico 0,1N, y la sal de diazonio derivada de la benzofenona se utiliza a una concentración de  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

20



El electrodo de trabajo es un electrodo de acero inoxidable 316L que se limpia con un detergente y se aclara con agua destilada con ultrasonidos.

25

El contra-electrodo es una hoja de platino. La relación de superficie entre el contra-electrodo y el electrodo de trabajo es de por lo menos 3.

El electrodo de referencia es un electrodo de plata ( $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$ ).

30

Un flujo continuo de argón en la disolución permite expulsar el oxígeno.

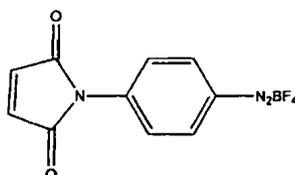
La técnica electroquímica de síntesis utilizada es la voltametría cíclica. Se llevan a cabo varias tentativas modificando el potencial final de barrido, y guardando los demás parámetros fijos, a saber una velocidad de barrido de 200 mV/s y un número de ciclos efectuados de 10, siendo el potencial inicial el potencial de equilibrio. Los ensayos se han hecho con tres potenciales finales: -1, -1,3 y -1,5 V( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).

35

Y en los tres casos, el análisis infrarrojo permite demostrar que la superficie de acero inoxidable está bien modificada, por la presencia de la banda del carbonilo característico del injerto a  $1665 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (elongación  $\text{C}=\text{C}$ ).

40

Síntesis de láminas de acero inoxidable a partir del 4-diazonio N-fenilmaleimido de tetrafluoroborato



45

Los ensayos se llevan a cabo en un medio de ácido sulfúrico 0,1 N y la sal de 4-diazonio N-fenilmaleimido de tetrafluoroborato se utiliza a una concentración de  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

Los electrodos utilizados son los mismos que en el caso anterior. Se lleva a cabo un burbujeo con argón en la disolución durante todos los experimentos.

50

La técnica electroquímica de síntesis utilizada en la voltametría cíclica. Varias tentativas son hechas modificando la velocidad de barrido, y guardando los demás parámetros fijos, a saber un potencial final de -1,7, V( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) y un

número de ciclos efectuados de 10, siendo el potencial inicial el potencial de equilibrio. Los ensayos han sido hechos con tres velocidades de barrido: 20, 50 y 200 mV/s.

5 Y en los tres casos, el análisis infrarrojo permite mostrar que la superficie de acero inoxidable está bien modificada, por la presencia de la banda del carbonilo característico del injerto a  $1730\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1535\text{ cm}^{-1}$  (elongación C=C).

#### Síntesis de láminas de acero inoxidable a partir de Irgacure

10 Los ensayos se llevan a cabo en un medio orgánico usando la dimetilformamida (DMF) como disolvente, el perclorato de tetraetilamonio a una concentración de  $5 \cdot 10^{-2}$  M como sal de fondo, la sal de 4-nitro-benzen-diazonio a una concentración de  $2 \cdot 10^{-3}$  M como cebador de polimerización y el monómero Irgacure (1.[4-(2-hidioxietoxi)-fenil]2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona, CIBA) a una concentración de 2 M.

15 Los electrodos utilizados son los mismos que en el caso anterior.

Se lleva a cabo un burbujeo con argón en la disolución durante todos los experimentos.

20 La técnica electroquímica de síntesis utilizada en la voltametría cíclica. Varias tentativas son hechas modificando la velocidad de barrido (20 a 50 mV/s) y el número de ciclos (10 y 20). El potencial final es de  $-3\text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$  y el potencial inicial es el potencial de equilibrio.

25 El análisis infrarrojo permite mostrar que la superficie está bien modificada por el polímero, porque las bandas características están presentes, a pesar de que su intensidad sea bastante baja (menos de 1% de transmitancia):  $3350\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1672\text{ cm}^{-1}$  (C=O) y  $1600\text{ cm}^{-1}$  (elongación C=C).

#### V - INMOVILIZACIÓN DE LA ALBUMINA DEL SUERO HUMANO (HSA) SOBRE UNAS SUPERFICIES DE CARBONO VÍTREO MODIFICADAS POR PS Y PMMA

30 La inmovilización de la HSA sobre unas películas de PMMA (polimetacrilato de metilo) y PS (poliestireno) injertados por ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) sobre unas placas de carbono vítreo tratado por 1 (véase el ejemplo 1) se ha llevado a cabo a temperatura ambiente en una disolución acuosa ( $0,1\text{ M CH}_3\text{COONa-CH}_3\text{COOH}$ ) de pH 5 y con una concentración de 6 mg/ml en proteína. Las placas de carbono vítreo recubiertas de cepillos de polímeros (según el modo de realización descrito anteriormente) se han incubado en la disolución proteínica, bajo  
35 agitación, durante 24 horas. Después de la incubación, los sustratos (placas sobre las cuales unas proteínas HSA se han inmovilizado) se han lavado 3 veces durante 30 minutos en una disolución acuosa 5% (v/v) de Tween 20 (surfactante) y después 3 veces con agua destilada durante 30 minutos, y eso con el fin de eliminar las moléculas de proteína fisisorbidas. Después del secado, las placas de carbono vítreo modificadas por los cepillos de polímeros y que inmovilizan las proteínas se han secado al vacío durante una hora y almacenado bajo ultra-vacío en la cámara de preparación de la instalación XPS.  
40

La proteína HSA así inmovilizada sobre dichas placas se adsorbe mediante unas interacciones electroestáticas o unas interacciones de Van der Waals o unos enlaces hidrógenos.

45 Los materiales modificados según la presente invención permiten por lo tanto controlar la adsorción de proteínas con unos cepillos de polímeros más o menos hidrófilos y más o menos densos.

50 Las figuras 15A y 15B presentan los espectros CI de alta resolución de BC+1+PS, GC+1+PS+HSA, GC+1+PMMA y GC+1+PMMA+HSA. Después de la inmovilización de HSA, los sustratos GC+1+PS y GC+1+PMMA presentan unas rayas CI cuyas estructuras finas están significativamente modificadas gracias en particular a los componentes centrados a 286,2 y 288,6 eV, características del carbono en, respectivamente, los entornos químicos C-N/C-O y N-C=O, característicos de la proteína fisisorbida.

#### Referencias

- 55
- Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Lalot, T.; Pinson, J. Podvorica, F. (2002) Chem Mat 14, 4576
  - Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. (1997) J. Am. Chem. Soc., 119, 201
  - Anariba, F.A.; DuVall, S.N.; McCreery, R.L. (2003) Anal. Chem., 75, 3837-3844

60

  - Baum, M.; Brittain, J.W. (2002) Macromolecules, 35, 610
  - Baute, N.; Martinot, L.; Jérôme, R. (1999) J. Electroanal. Chem., 472, 83
  - Beck, F.; Michaelis, R.; Scholten, F.; Zinger, B. (1994) Electrochim. Acta, 39, 229
  - Bernard, M.C.; Chaussé, A.; Cabet-Deliry, E.; Chehimi, M.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. (2003) Chem. Mat., 15, 3450

65

  - Biethan, U. *et al.* (1991) Paints and Coatings in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A18, 5ª edición, VCH, Weinheim, p.359

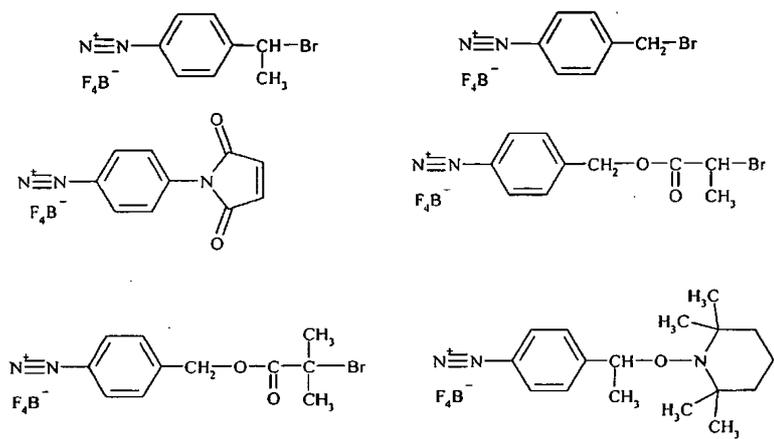
- Boenig, H.V. (1984) Plasma Chemical Vaporof OrganicThin Films in Advances in Low-Temperature Plasma Chemistry, Technology, Applications, Boenig, H.V., ed., Technomic Publishing Company, Lancaster (USA), p.183
- Bureau, C.; Defrancheschi, M.; Delhalle, J.; Deniau, G.; Tanguy, J.; Lécayon, G. (1994) Surface Science, 311, 349
- 5 - Bureau, C.; Deniau, G.; Viel, P.; Lécayon, G. (1997) Macromolecules, 30, 333
- Calberg, C.; Kroonen, D.; Mertysens, M.; Jérôme, R.; Martinot, L. (1998) Polymer, 39, 23
- Calberg, C.; Mertens, M.; Jérôme R.; Arys, X.; Jonas, A.M.; Legras, R. (1997) Thin Film Solids, 310, 148.
- Charlier, J.; Bureau, C.; Lécayon, G. (1999) J. Electroanal. Chem., 465, 200
- Cheung, K.M.; Bloor, D.; Stevens, G.C. (1988) Polymer, 29, 1709
- 10 - Claes, M.; Voccia, S.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; Gilbert, B.; Leclère, Ph.; Geskin, V. M.; Gouttebaron, R.; Hecq, M.; Lazzaroni, R.; Jérôme, R. (2003) Macromolecules, 36, 5926
- d'Agostino, R. (1997) Plasma Processing of Polymers, Academic Press, New York
- Deniau, G.; Lécayon, G.; Viel, P.; Hennico, G.; Delhalle, J. (1992) Langmuir, 8, 267
- Deniau, G.; Lecayon, G.; Bureau, C.; Tanguy J. (1997) in Protective Coatings and Thin Films Pauleau, Y.; Barna, P.B. Eds, Kluwer Academic, Amsterdam, p. 265-278
- 15 - Deniau, G.; Thome, T.; Gaudin, D.; Bureau, C.; Lécayon, G. (1998) J. Electroanal.Chem., 451, 145
- Detrembleur, C.; Jérôme, C.; Claes, M.; Louette P.; Jérôme, R. (2001) Angew. Chem. Int. Ed., 40 (7), 1268
- Doneux, C.; Caudano, R.; Delhalle, J.; Leonard-Stibbe, E.; Charlier, J.; Bureau, C.; Tanguy, G.; Lécayon, G. (1997) Langmuir, 13, 4898
- 20 - Edmondson, S.; Osborne, V.L.; Huck, W.T.S. (2004) Chem. Soc. Rev., 33, 14
- Fahys, B.; Herlem, G.; Lakard, B.; Reyber, K.; Trokourey, A.; Diaco, T.; Zairi, S.; Jaffrzic-Renault, N. (2002) Electrochimica Acta, 47,2597
- Ferreira, C.A.; Aeyach, S.; Aaron, J.J.; Lacaze, P.C. (1996) Electrochim. Acta, 41, 1801
- Ferreira, C.A.; Aeyach, S.; Delamar, M.; Lacaze, P.C. (1990) J. Electroanal. Chem., 284, 351
- 25 - Fraoua, K.; Aeyach, S.; Aubard, J.; Delamar, M.; Lacaze, P.C.; Ferreira, C.A. (1999) J. Adh. Sci. Tech., 13, 517
- Herlem, G.; Goux, C.; Fahys, B.; Dominati, F.; Gonçalves, A.-M.; Mathieu, C.; Sutter, E.; Trokourey, A.; Penneau, J.F. (1997) J. Electroanal. Chem., 435, 259
- Herlem, G.; Lakard, B.; Fahys, B. (2003) Theochem, 638, 177
- Herlem, G.; Reybier, K.; Trokourey, A.; Fahys, B. (2000) J. Electrochem. Soc., 147,597
- 30 - Hochberg, S. (1979) Industrial Coatings in Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley, New York, p. 427
- Husseman, M.; Meccerreyes, D.; Hawker, C.J.; Hedrick, J.L.; Shah, R.; Abbot, N.L. (1999) Angew. Chem. Int Ed., 38, 647
- Jérôme, C.; Geskin, V.; Lazzaroni, R.; Bredas, J.L.; Thibault, A.; Calberg, C.; Bodart, I.; Mertens, M.; Martinot, L.; Rodrigue, D.; Riga, J.; Jérôme, R. (2001) Chem. Mat., 13, 1656
- 35 - Krstajic, B.N.; Grgur, B.N.; Jovanović, S.M.; Vojnović, M.V. (1997) Electrochim. Acta, 42, 1685
- Lakard, B.; Herlem, G.; Fahys, B. (2002) Theochem, 593, 133
- Lécayon, G.; Bouizem, Y.; Le Gressus, C.;Reynaud,C.;Boiziau,C.;Juret, C. (1982) Chem Phys. Letters, 91,506-510
- 40 - Lou, X.; Jérôme, C.; Detrembleur, C.; Jérôme, R. (2002) Langmuir, 18, 2785
- Lu, W.K.; Basak, S.; Elsenbaumer, R.L. (1988) Corrosion Inhibition of Metals by Conductive Polymers in Handbook of Conductive Polymers, Chapter31, Skootherm, T.A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R., eds.; Marcel Dekker, New York, p. 881
- Lund, H.; Hammerich, O. (2001) Organic Electrochemistry, capítulo 1C, Marcel Dekker, New York;
- 45 - McCarley, R.L. (1990) J. Electrochem.Soc., 137, 218C
- Mertens, M.; Calberg, C.; Baute, N.; Jérôme, R.; Martinot, L. (1998) J. Electroanal. Chem., 441, 237
- Otero, T.F.; Angulo, R. (1992) J. Appl. Electrochem., 22, 369
- Plankaert, R. (1994) Surface Coating in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A25, 5ª edición, VCH, Weinheim, p. 170
- 50 - Schirmeisen, M.; Beck, F. (1989) J. Appl. Electrochem., 19, 401
- Su, W.; Iroh, J.O. (1997) Electrochim. Acta, 42, 2685
- Tanguy, J.; Deniau, G.; Auge, C.; Zalczer, G.; Lécayon, G. (1994) J. Electroanal. Chem., 377, 115
- Tanguy, J.; Deniau, G.; Zalczer, G.; Lécayon, G. (1996) J. Electroanal. Chem., 417, 175
- Tanguy, J.; Viel, P.; Deniau, G.; Lécayon, G. (1993) Electrochim. Acta, 38, 175
- 55 - Troch-Nagels, Winand, R.; Weymeersch, A.; Renard, L. (1992) J. Appl. Electrochem., 22, 756
- Vautrin-UI, C.; Boisse-Laporte, C.; Benissad, N.; Chaussé, A.; Leprince, P.; Messina, R. (2000) Prog. Org. Coating, 38, 9
- Viel, P.; Bureau, C.; Deniau, G.; Zalczer, G.; Lécayon, G. (1999) J. Electroanal. Chem., 470, 14
- Viel, P.; de Cayeux, S.; Lécayon, G. (1993) Surf. Interface Anal., 20, 468
- 60 - Voccia, S.; Jérôme, C.; Detrembleur, C.; Leclère, P.; Gouttebaron, R.; Hecq, M.; Gilbert, B.; Lazzaroni, R.; Jérôme, R. (2003) Chem. Mater., 15, 923-927

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de por lo menos una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización, por un lado para la formación de una sub-capa obtenida mediante injerto de un injerto derivado de dicha sal de diazonio y que contiene una función de cebador de la polimerización en la superficie de un material conductor o semi-conductor y, por otro lado para la formación sobre dicha sub-capa de una capa polimérica obtenida mediante polimerización no aniónica *in situ* de por lo menos un monómero, iniciada a partir de dicha función de cebador de la polimerización.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque la capa polimérica se obtiene mediante polimerización radicalaria o mediante polimerización por apertura de ciclo.
3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la capa polimérica se obtiene mediante uno de los procedimientos de polimerización siguientes: fotopolimerización, polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), polimerización por nitróxido (NMP) o polimerización por apertura de ciclos (ROP).
4. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material, estando la superficie de dicha zona modificada, y que comprende las capas siguientes:
- una sub-capa constituida por injertos cebadores derivados de una sal de diazonio y unidos a dicha superficie, siendo la totalidad de los enlaces que intervienen entre dicha sub-capa y la superficie de dicha zona conductora o semi-conductora de interés unos enlaces covalentes,
- estando dicha sub-capa caracterizada porque:
- presenta un espesor de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , y preferentemente de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 100 nm,
  - los injertos directamente unidos en la superficie de dicha zona conductora o semi-conductora de interés lo están en particular por un enlace átomo del injerto-átomo de la zona, en particular mediante un enlace covalente carbono del injerto-átomos de dicha zona,
  - una capa polimérica situada sobre dicha sub-capa, constituida por un polímero resultante de la polimerización no aniónica *in situ* de por lo menos un monómero en presencia del cebador tal como se ha definido anteriormente,
- presentando dicha capa polimérica un espesor de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , cubriendo la capa polimérica de aproximadamente 80% a aproximadamente 100% de la superficie de dicha zona conductora o semi-conductora de interés, en particular de aproximadamente 95% a aproximadamente 100% de dicha zona.
5. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según la reivindicación 4, caracterizada porque el polímero de la capa polimérica se obtiene mediante polimerización radicalaria o mediante polimerización por apertura de ciclo.
6. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según la reivindicación 4 ó 5, caracterizada porque el polímero de la capa polimérica se obtiene mediante uno de los procedimientos de polimerización siguientes: fotopolimerización, polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), polimerización por nitróxido (NMP) o polimerización por apertura de ciclos (ROP).
7. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque la sub-capa presenta un porcentaje de pureza de aproximadamente por lo menos 80%, y en particular de aproximadamente 90% a aproximadamente 100%, y está en particular exenta de disolvente, de sal de diazonio y de sus derivados.
8. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizada porque los enlaces que intervienen en los injertos de la sub-capa son unos enlaces no hidrolizables.
9. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizada porque comprende una cadena de polímero de la capa polimérica por enlace átomo del injerto-átomo de la zona conductora o semi-conductora de interés, en particular mediante enlace covalente carbono del injerto-átomos de la zona.
10. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizada porque las cadenas de polímeros presentan una masa molecular sustancialmente idéntica unas con respecto a otras, y porque dichas cadenas están unidas de manera sustancialmente perpendicular a la superficie de dicho material, formando así unos cepillos densos.

- 5 11. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizada porque los injertos son unos compuestos aromáticos, en particular unos grupos arilos, en los que el grupo aromático es un resto aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, sustituido con uno o varios sustituyentes funcionales, en particular un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo, o un resto heteroaromático de 4 a 20 átomos, sustituido por uno o varios sustituyentes funcionales, que comprende uno o varios heteroátomos seleccionados de entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre o el fósforo.
- 10 12. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, caracterizada porque la sub-capa se presenta en forma de injertos compuestos cada uno por un solo grupo arilo, lo cual corresponde a una monocapa.
- 15 13. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, caracterizada porque el monómero se selecciona de entre los compuestos que comprenden por lo menos un doble enlace terminal, y en particular el estireno o los derivados de acrilato y de metacrilato mono- o multifuncionales.
- 20 14. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según la reivindicación 13, caracterizada porque dicho polímero se obtiene mediante polimerización radicalaria, en particular radicalaria por transferencia de átomo o por nitróxido, y porque el extremo de la cadena de dicho polímero contiene un grupo funcional, en particular un átomo de halógeno o un grupo nitróxido, eventualmente sustituible por unos copolímeros de bloques o unas moléculas activas tales como aminoalcoholes, alilalcoholes, anhídrido maleico, azúcares, ácidos nucleicos, péptidos, proteínas, moléculas perfluoradas o moléculas con actividad farmacéutica.
- 25 15. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según la reivindicación 13 ó 14, caracterizada porque dicho polímero se obtiene mediante polimerización radicalaria, en particular radicalaria por transferencia de átomo, y porque el extremo de la cadena de dicho polímero contiene un átomo de halógeno, en particular un átomo de bromo, eventualmente sustituible por unos copolímeros de bloques o unas moléculas activas tales como aminoalcoholes, alilalcoholes, anhídrido maleico, azúcares, ácidos nucleicos, péptidos, proteínas, moléculas perfluoradas o moléculas con actividad farmacéutica.
- 30 16. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15, caracterizada porque el cebador es un derivado halogenado, en particular bromado o un derivado de tipo alcoxiamina o un derivado de  $\alpha$ -hidroxi-alkuilfenona, un derivado de  $\alpha$ -dialcoxi-acetofenona, un derivado de éter de benzoína, un derivado de  $\alpha$ -amino-alkuilfenona, un derivado de cetona aromática tal como la benzofenona o la entraquinona, un derivado de maleimida N-alifática o N-aromática, un derivado de xantato, un derivado de ditiocarbamato, un derivado de tiioxantona, un derivado de óxido de fosfina, o un derivado de alcohol, de tritiocarbonato o de ditiéster.
- 35 17. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 16, caracterizada porque los enlaces átomos del injerto-átomos de la zona, en particular los enlaces covalentes carbono-átomos de la zona, entre los injertos de la sub-capa y la superficie de dicha zona son tales que resisten a un lavado mediante ultrasonidos.
- 40 18. Zona conductora o semi-conductora de interés de un material según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 17, en la que el material se selecciona de entre los metales puros o las aleaciones, y en particular el hierro, el níquel, el platino, el oro, el cobre, el zinc, el cobalto, el titanio, el cromo, la plata, el tántalo, los aceros en particular inoxidables, las aleaciones de titanio, las aleaciones de cromo cobalto, el molibdeno, el manganeso, el vanadio, el nitinol, o de entre los semi-conductores, en particular el silicio dopado o no, mono- o policristalino, el silicio hidrogenado, el nitruro de tántalo, el nitruro de titanio, el carburo de silicio, el fosfuro de indio o el arseniuro de galio.
- 45 50 19. Procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, para obtener una zona conductora o semi-conductora cuya superficie está modificada según una de las reivindicaciones 4 a 18, caracterizado porque comprende la fijación sobre la superficie de esta zona de un injerto cebador de la polimerización tal como se ha definido en la reivindicación 4, poniendo en particular en contacto dicha zona conductora o semiconductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización, y una etapa de polimerización no aniónica.
- 55 60 65 20. Procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material según la reivindicación 19, caracterizado porque la fijación sobre la superficie de esta zona de un injerto derivado de un cebador de polimerización tal como se ha definido en la reivindicación 4, se lleva a cabo mediante una reacción de transferencia de electrón heterogéneo que comprende la puesta en contacto de la zona conductora o semiconductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización en un disolvente, en particular un disolvente aprótico, o un disolvente prótico ácido durante un tiempo suficiente que permite la fijación de la sub-capa de injertos tal como la definida según la reivindicación 2 sobre la superficie de dicha zona.

21. Procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semi-conductora de interés de un material, para obtener una zona conductora o semi-conductora cuya superficie está modificada según una de las reivindicaciones 4 a 18, caracterizado porque comprende la fijación sobre la superficie de esta zona de un injerto cebador tal como se ha definido en la reivindicación 4, mediante reducción electroquímica de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización, poniendo en contacto la zona conductora o semiconductora con una disolución de la sal de diazonio en un disolvente, y una etapa de polimerización no aniónica.
22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado porque la sal de diazonio responde a la fórmula  $ArN_2^+X^-$ , en la que Ar representa un grupo aromático que contiene una función de cebador de la polimerización tal como se ha definido en la reivindicación 4, y X representa un anión, siendo el anión X de la sal de diazonio ventajosamente seleccionado de entre los halógenos, los sulfatos, los fosfatos, los percloratos, los tetrafluoroboratos, los carboxilatos y los hexafluorofosfatos.
23. Procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semiconductora de interés de un material según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- una etapa de fijación sobre la superficie de dicha zona de un injerto cebador de la polimerización tal como se ha definido en la reivindicación 4, poniendo en contacto la zona conductora o semi-conductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización en un disolvente, siendo dicha etapa de fijación llevada a cabo en particular mediante reducción electroquímica de la sal de diazonio, permitiendo la obtención de una zona conductora o semi-conductora de superficie modificada por enlace de naturaleza covalente, en su superficie, de dichos injertos cebadores, formando dichos injertos una sub-capa tal como se ha definido en la reivindicación 4, y
  - una etapa de polimerización no aniónica, en particular mediante polimerización radicalaria o mediante polimerización por apertura de ciclo (ROP), implicando dicha reacción de polimerización no aniónica un monómero tal como se ha definido en la reivindicación 13 y la función de cebador que contiene el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido en la reivindicación 4.
24. Procedimiento de modificación de la superficie de una zona conductora o semiconductora según la reivindicación 20, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- una etapa de fijación sobre la superficie de dicha zona de un injerto derivado de una sal de diazonio y que contiene una función de cebador de la polimerización tal como se ha definido en la reivindicación 4, poniendo en contacto la zona conductora o semiconductora con una disolución de una sal de diazonio que contiene una función de cebador de la polimerización en un disolvente, siendo dicha etapa de fijación llevada a cabo en particular mediante reacción de transferencia de electrón heterogéneo, permitiendo la obtención de una zona conductora o semiconductora de superficie modificada por enlace de naturaleza covalente en su superficie de dichos injertos cebadores, formando dichos injertos una sub-capa tal como se ha definido en la reivindicación 4, y
  - una etapa de polimerización no aniónica, en particular mediante polimerización radicalaria o polimerización por apertura de ciclo (ROP), implicando dicha reacción de polimerización no aniónica un monómero tal como se ha definido en la reivindicación 13 y el cebador del que se deriva el injerto de la sub-capa, lo cual conduce a la formación del polímero que constituye la capa polimérica tal como se ha definido en la reivindicación 4.
25. Utilización de una zona conductora o semiconductora según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 18, para la preparación:
- de un objeto de cualquier forma constituido por material que comprende dicha zona, o
  - de superficies metálicas que presentan una resistencia aumentada frente a la corrosión, o
  - de stents, de implantes, de prótesis o de elementos que se pueden utilizar en microelectrónica, o
  - de materiales que comprenden unas zonas conductoras o semiconductoras que presentan una capa suplementaria, en particular una capa polimérica suplementaria constituida por copolímeros de bloques, o una capa funcional suplementaria constituida por moléculas activas tales como aminoalcoholes, alilalcoholes, anhídrido maleico, azúcares, ácidos nucleicos, péptidos o proteínas.
26. Sal de diazonio que responde a una de las fórmulas químicas siguientes:



5

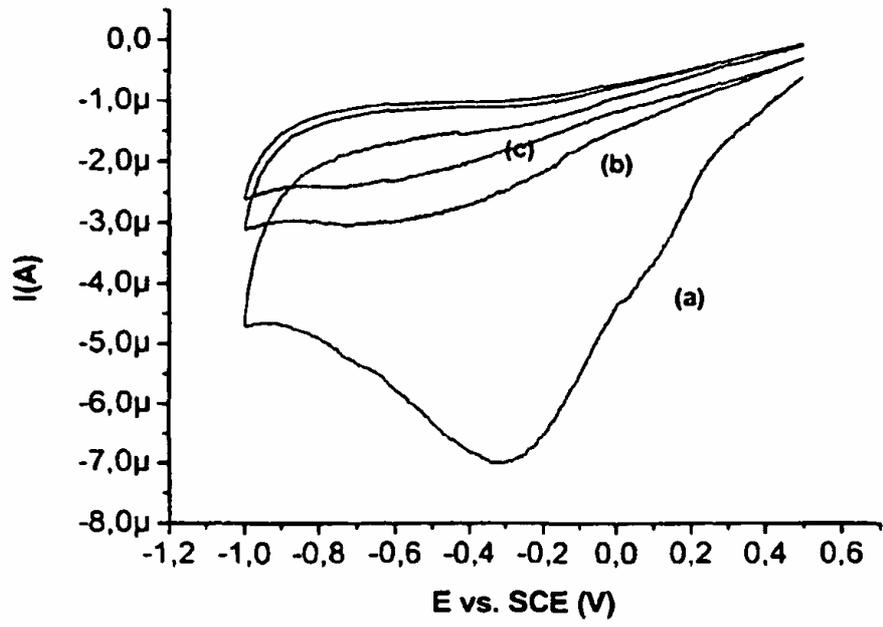


Figura 1

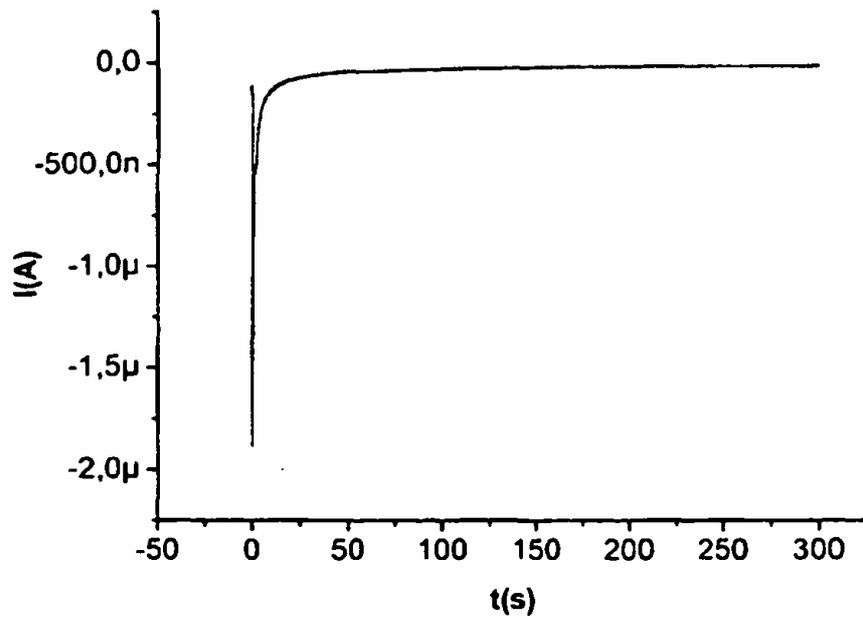


Figura 2

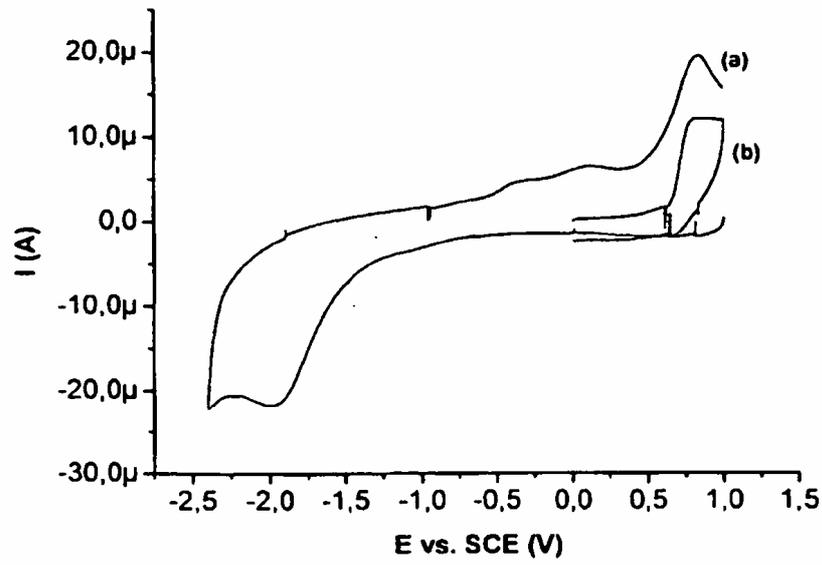


Figura 3

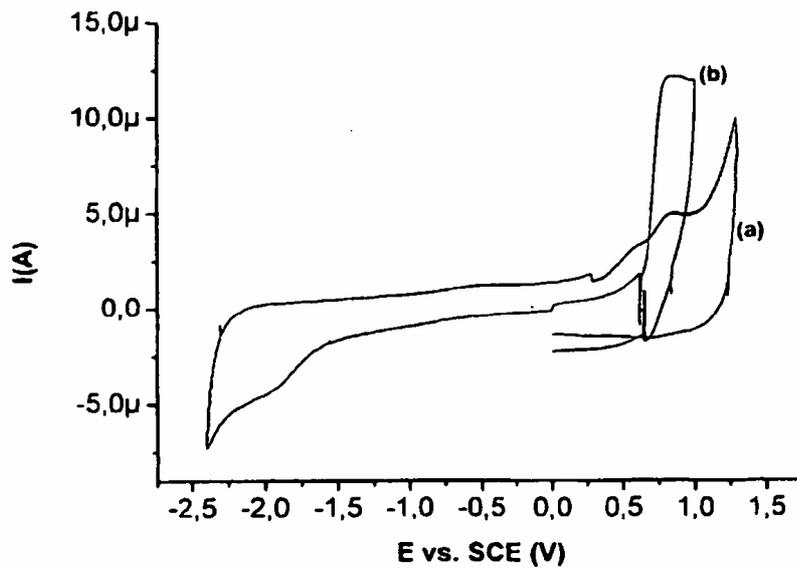


Figura 4

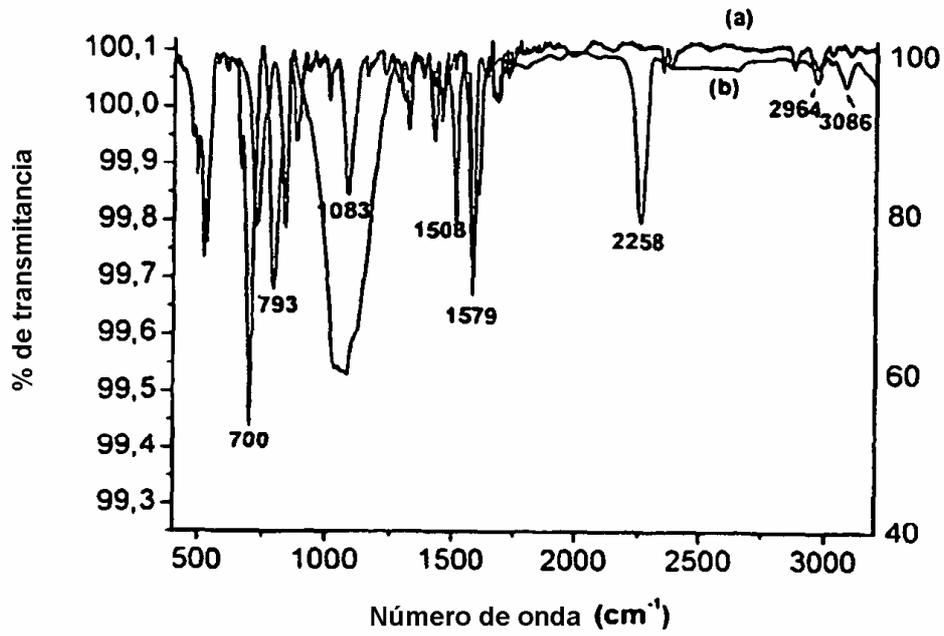


Figura 5

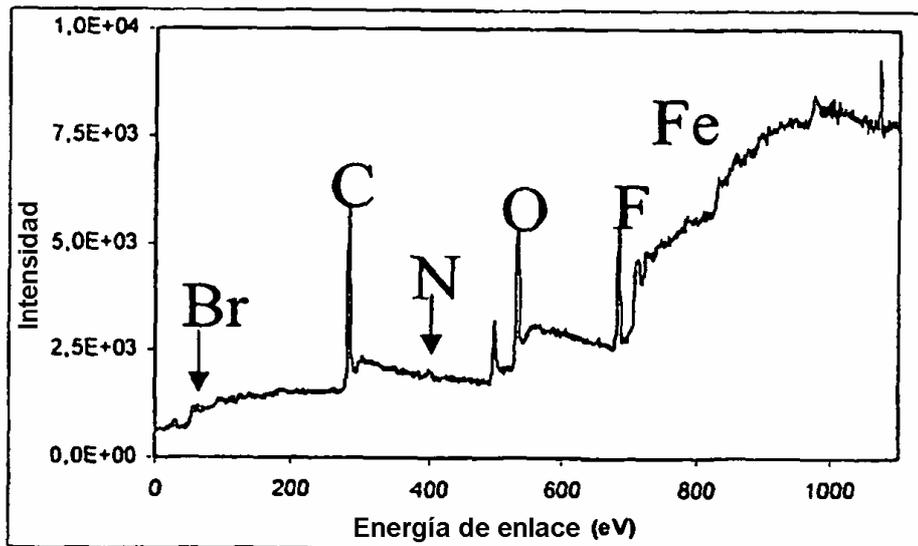


Figura 6

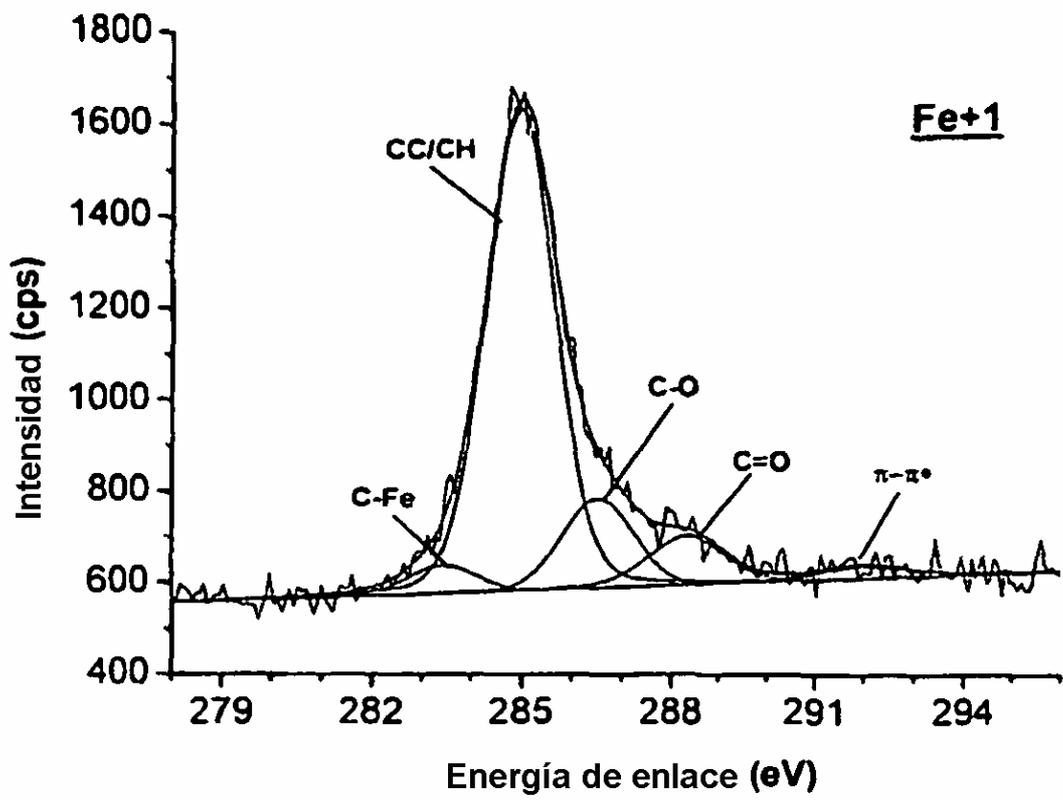


Figura 7

Figura 8A

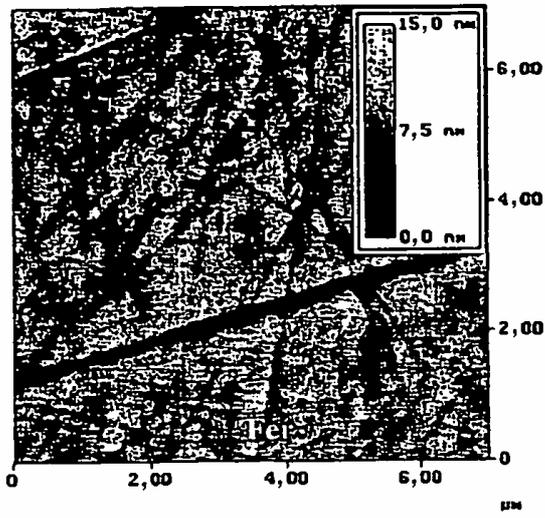


Figura 8B

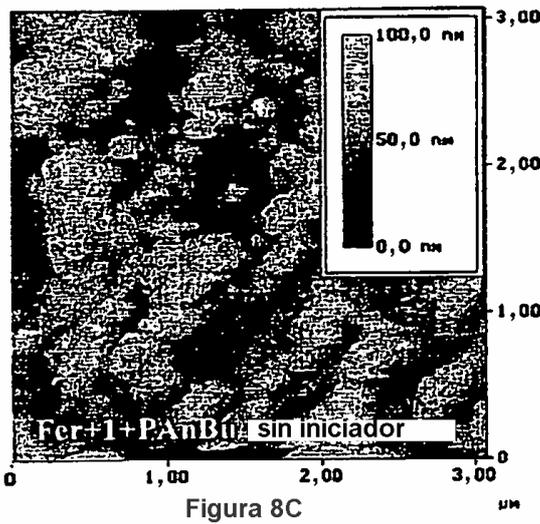
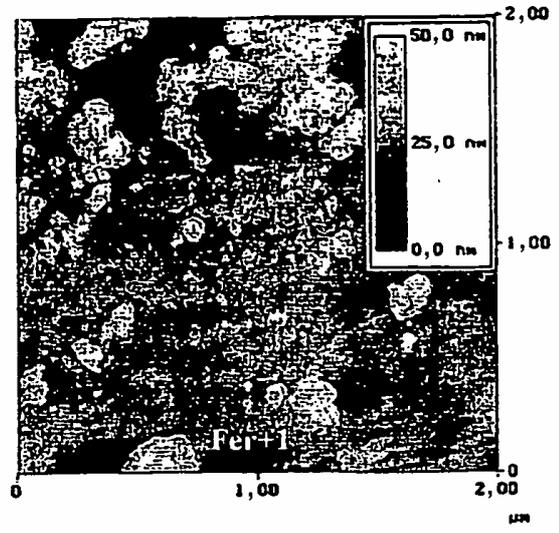


Figura 8C

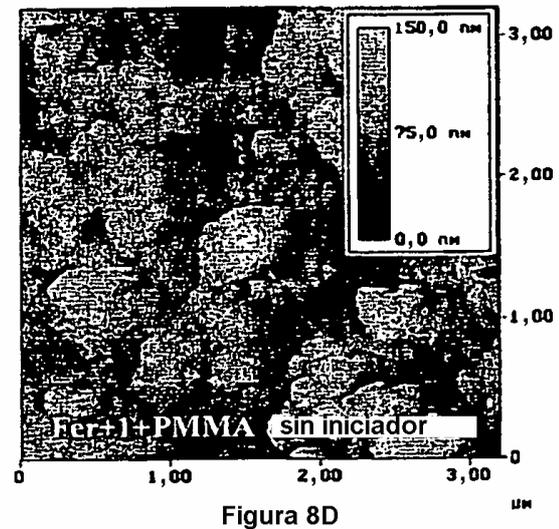


Figura 8D

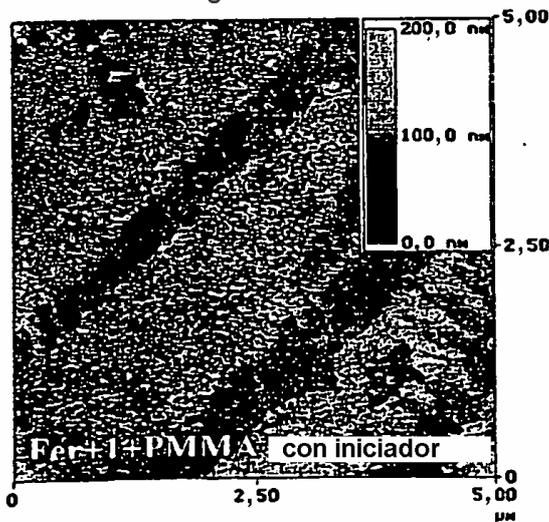


Figura 8E

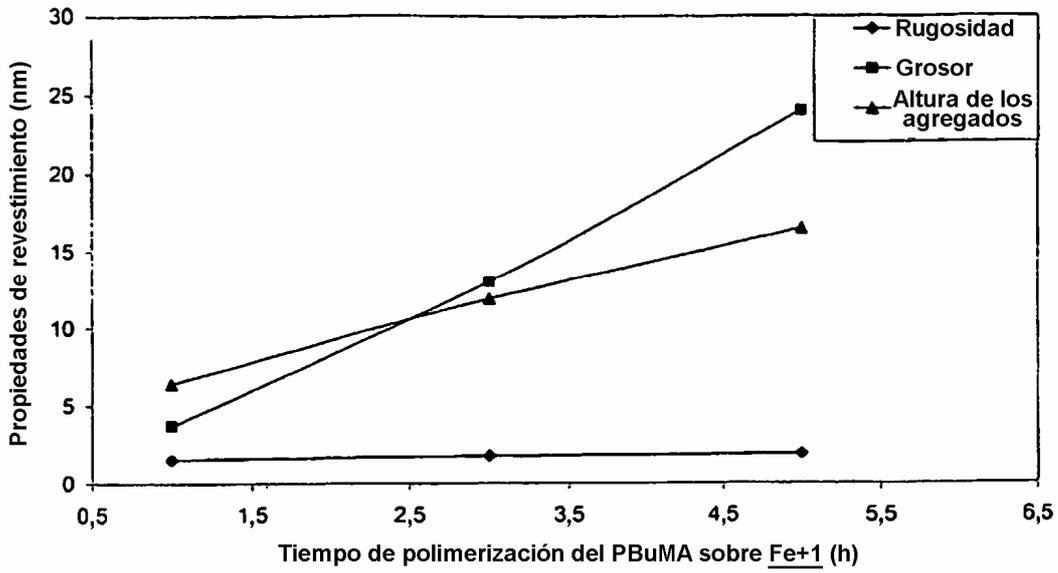


Figura 9

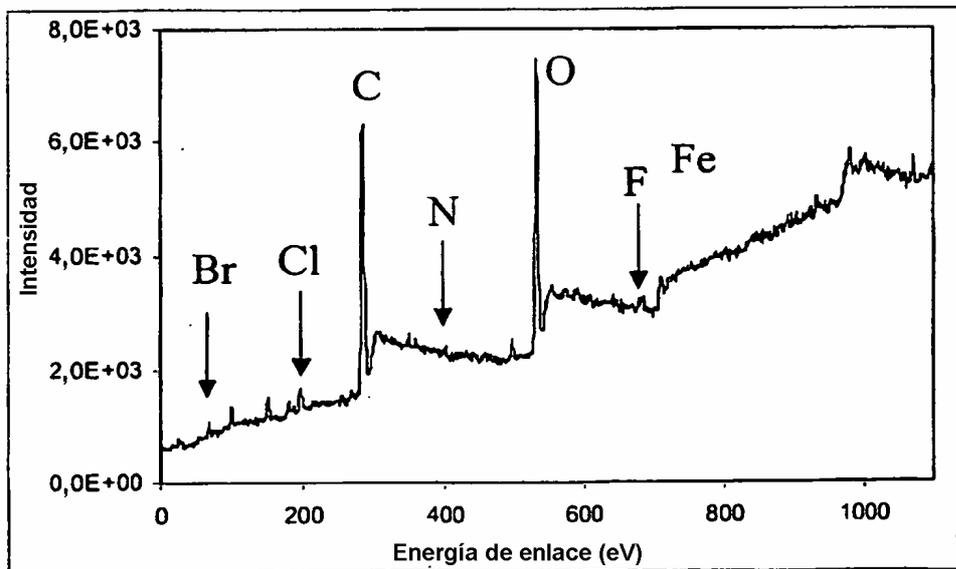


Figura 10

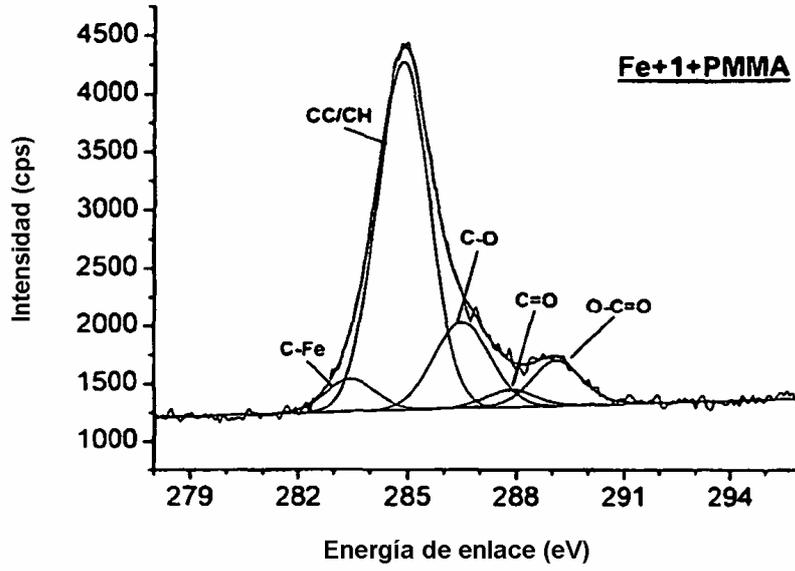


Figura 11

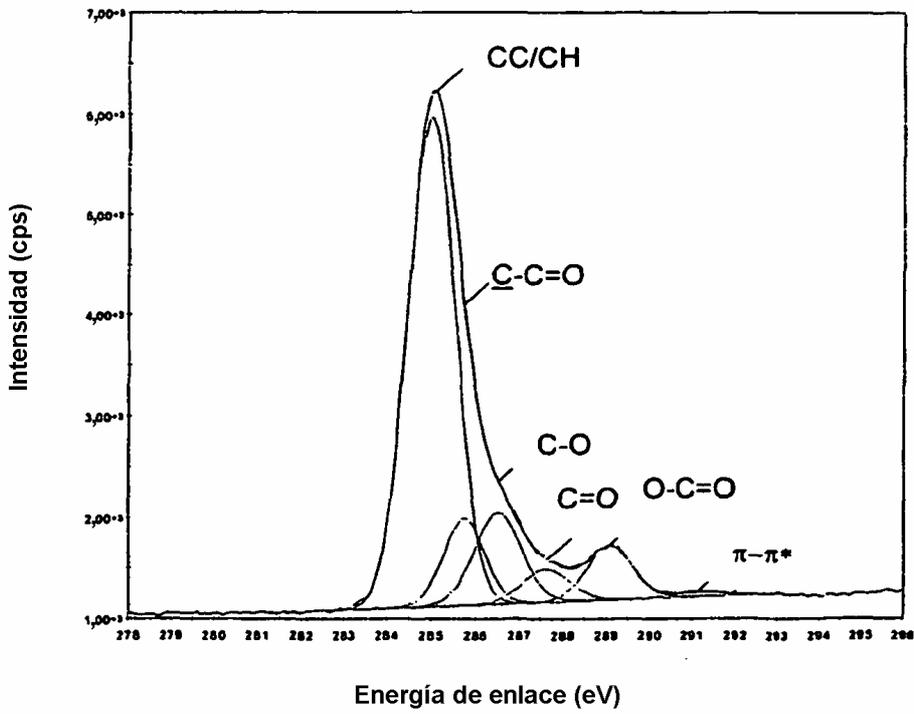


Figura 12

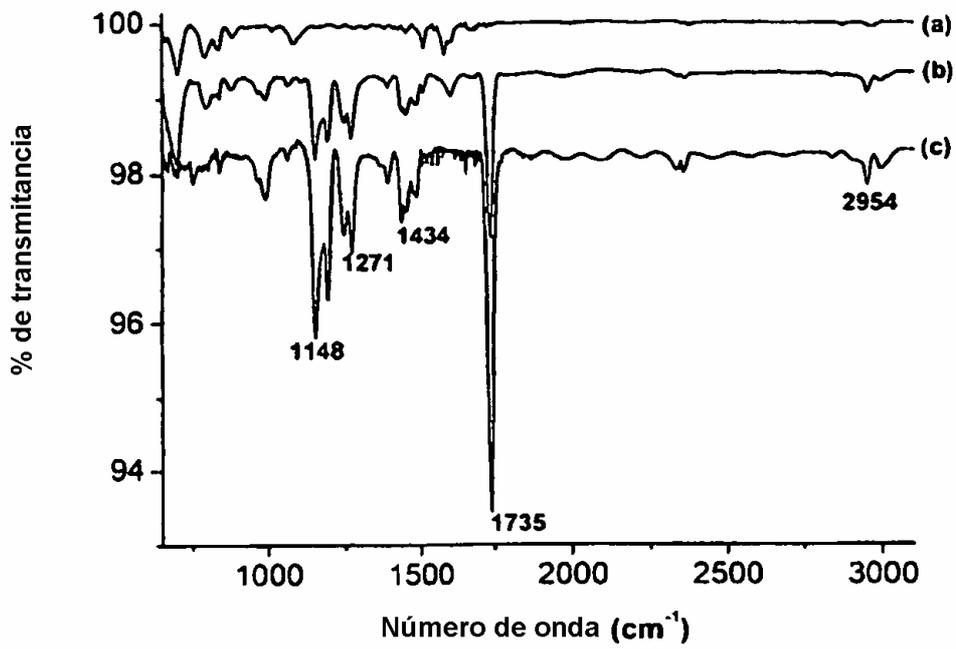


Figura 13

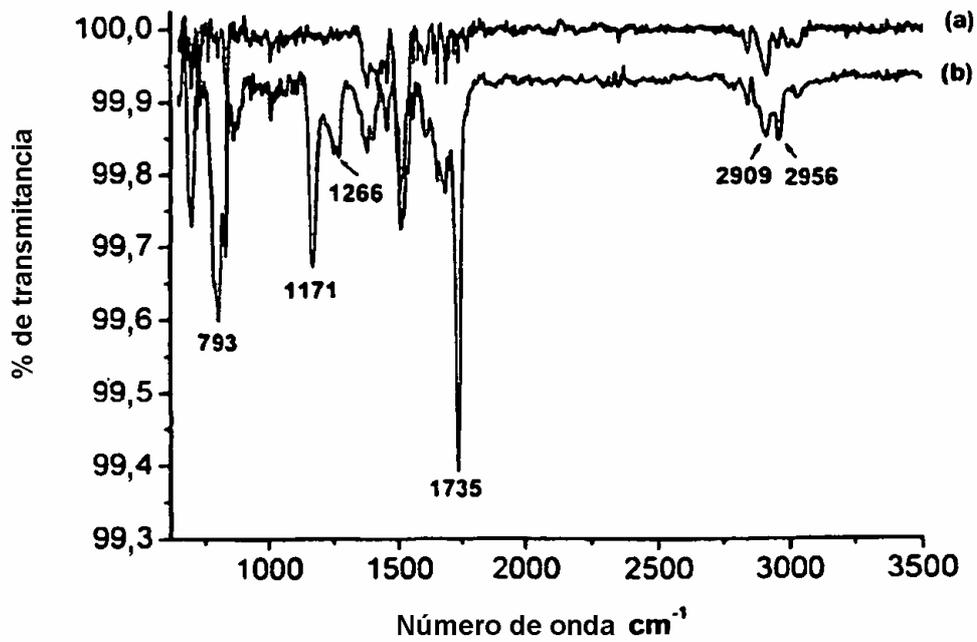


Figura 14

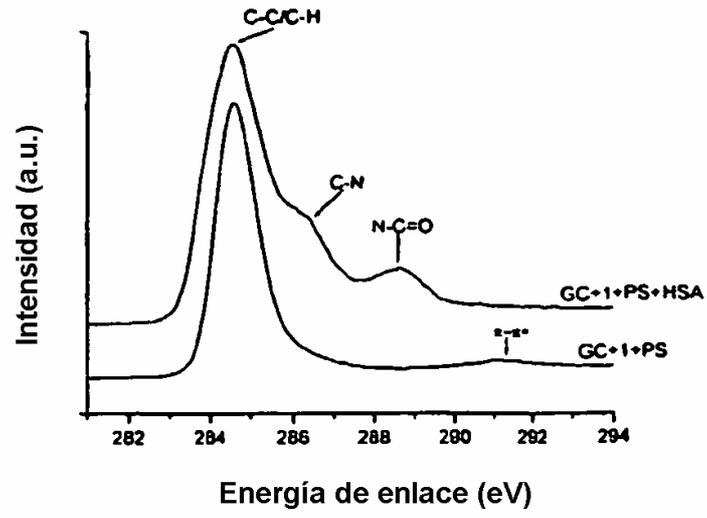


Figura 15A

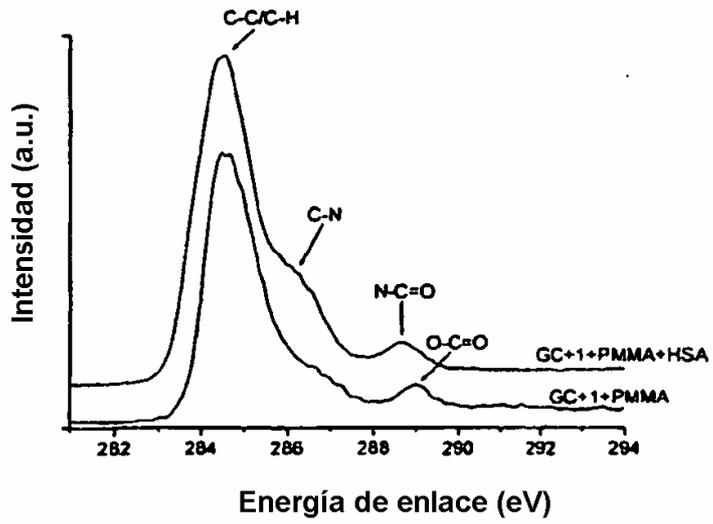


Figura 15B