

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 405**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C08J 7/02 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2010 PCT/EP2010/070663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO11076924**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010 E 10796416 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2516570**

54 Título: **Método para activar superficies de caucho de silicona**

30 Prioridad:

23.12.2009 EP 09180584

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.07.2017

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**ZUPANCICH, JOHN ANDREW y
WYMAN, PAUL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 622 405 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para activar superficies de caucho de silicona

5 La invención se refiere a un método para activar sustratos de caucho de silicona con el fin de mejorar la adherencia de recubrimientos, también se refiere a un sustrato activado que puede obtenerse según el método, se refiere además a un método para hacer que los sustratos de caucho de silicona activados sean hidrófilos y a las superficies hidrófilas que pueden obtenerse mediante tal método y finalmente también se refiere al uso de silanos reactivos para activar superficies de caucho de silicona.

10 El caucho de silicona (por ejemplo poli(dimetilsiloxano) o abreviado PDMS) se define en el presente documento como un polímero que tiene un "esqueleto" de uniones silicona-oxígeno, es decir consiste en unidades Si-O-Si. Debido a sus grandes ángulos de enlace y longitudes de enlace en comparación con los encontrados en la mayoría de los demás polímeros, el caucho de silicona es muy flexible y puede extruirse para dar tubos, tiras, un cordón
15 sólido o perfiles personalizados según cualquier restricción de tamaño. Los cordones pueden unirse para formar juntas tóricas y los perfiles extruidos pueden unirse para formar juntas de sellado. El caucho de silicona también puede moldearse para dar formas y diseños personalizados. También se usa con frecuencia como material aislante.

20 Siendo cada vez más comunes a nivel de consumidor, pueden encontrarse productos de caucho de silicona en aplicaciones de automoción; en una gran variedad de productos de cocina, horneado y almacenamiento de alimentos; en ropa de deporte y calzado; en electrónica; en reparaciones en el hogar y hardware, y muchas más aplicaciones.

25 El caucho de silicona es un material altamente inerte y no reacciona con la mayoría de las sustancias químicas. Debido a su carácter inerte, también se usa en muchas aplicaciones médicas y en implantes médicos. Por ejemplo, dispositivos médicos que entran en contacto con tejido o fluidos corporales durante una implementación terapéutica pueden fabricarse a partir de caucho de silicona. De manera ideal, los dispositivos médicos presentarán ciertas propiedades de superficie tales como un carácter lúbrico, para minimizar el daño en los tejidos blandos con su inserción en o retirada del cuerpo.

30 En el presente documento un objeto "lúbrico" se define como un objeto que tiene una superficie resbaladiza caracterizada por un bajo coeficiente de fricción. Para tales propósitos de lubricación, los dispositivos médicos pueden tener una capa o recubrimiento de superficie hidrófilo que se vuelve lúbrico y obtiene propiedades de baja fricción tras su humectación, es decir aplicando un fluido humectante durante un cierto período de tiempo antes de la inserción del dispositivo en el cuerpo de un paciente. Una capa o recubrimiento de superficie hidrófilo que se vuelve lúbrico tras su humectación se denomina a continuación en el presente documento recubrimiento hidrófilo. Un recubrimiento obtenido tras su humectación se denomina a continuación en el presente documento recubrimiento lúbrico.

40 Recubrimientos lúbricos duraderos compuestos por hidrogeles o polímeros hidrófilos se han aplicado con éxito a una variedad de dispositivos médicos. Sin embargo, varios sustratos poliméricos usados comúnmente en la fabricación de dispositivos médicos tienen propiedades de material (por ejemplo, baja energía superficial, carácter químicamente inerte, ausencia de funcionalidad química) que los convierten en difíciles de recubrir. Los cauchos de silicona representan tales "sustratos difíciles de recubrir", ya que la incapacidad para formar enlaces covalentes con las superficies de silicona da como resultado una mala adhesión del recubrimiento y una durabilidad reducida del recubrimiento. Por tanto, los dispositivos médicos hechos de caucho de silicona a menudo carecen del carácter lúbrico requerido, y a menudo se emplean diversos tratamientos (tal como aplicar recubrimientos adecuados) para mejorar las propiedades de superficie del material.

50 Las técnicas generales para mejorar las propiedades de humectación y de adhesión de recubrimientos sobre superficies poliméricas pueden usar, por ejemplo, unión por puentes de hidrógeno, enmarañamiento de cadenas de polímero o la incorporación de funcionalidades reactivas tales como aminas en el esqueleto del polímero. Por ejemplo, sería beneficioso para mejorar las propiedades humectantes de las superficies de caucho de silicona cambiar su energía superficial para que fuese preferiblemente de 30 mN/m o más, medida según el procedimiento descrito en la norma ISO 8296:2003.

60 Sin embargo, las superficies de caucho de silicona típicas no presentan ningún sitio para la unión por puentes de hidrógeno con recubrimientos de superficie. Adicionalmente, la alta flexibilidad de los cauchos de silicona comunes conduce al rápido desenmarañamiento de las cadenas de polímeros unidas de manera no covalente en la red de caucho de silicona (denominada en el presente documento matriz) y a la pérdida de la adhesión de recubrimiento. Además, debido a la naturaleza químicamente inerte de los materiales de caucho de silicona, es muy difícil incorporar funcionalidades reactivas en el material para facilitar la adhesión del recubrimiento.

65 Los esfuerzos para aumentar las propiedades de humectación y de adhesión de formulaciones de recubrimiento en sustratos de caucho de silicona incluyen incorporar grupos funcionales en los prepolímeros de PDMS antes del curado. Los grupos funcionales presentes en la superficie de caucho se utilizan entonces para formar uniones

covalentes entre el sustrato y el recubrimiento. Un enfoque más conveniente es modificar directamente la superficie de caucho de silicona, generando una funcionalidad química que pueden entonces hacerse reaccionar posteriormente con una especie química (por ejemplo, monómeros o especies reactivas en una formulación de recubrimiento) para proporcionar un recubrimiento unido de manera covalente.

5 Por tanto, se desea encontrar un método para cambiar las propiedades de superficie del caucho de silicona, activándolo de tal manera que permita modificaciones químicas adicionales para facilitar la adhesión de recubrimientos a superficies de caucho de silicio o incluso adherir el caucho de silicona con otros materiales o consigo mismo.

10 La aplicación eficaz de recubrimientos a dispositivos médicos producidos a partir de caucho de silicona ha sido un reto. Se han examinado varios tratamientos de modificación de superficie (por ejemplo, grabado químico, tratamiento por plasma) y se ha encontrado que no son satisfactorios. Las desventajas incluyen el uso de sustancias químicas agresivas y los tiempos prolongados requeridos para la etapa de tratamiento, la incapacidad para tratar de manera homogénea toda el área superficial del dispositivo y/o el rendimiento insuficiente del recubrimiento tras su aplicación sobre estos dispositivos tratados previamente.

20 Por ejemplo, el tratamiento por plasma del caucho de silicona proporciona grupos hidroxilo u otros grupos reactivos que están unidos débilmente a la superficie del material. Se ha mostrado que estos grupos funcionales aislados se reorientan a lo largo del tiempo, devolviendo la superficie de silicona de vuelta al estado original, químicamente inerte, cuando los dispositivos se almacenan en condiciones ambientales. Por tanto, debido a este problema de "envejecimiento", la superficie de caucho de silicona tiene que recubrirse casi inmediatamente tras el tratamiento por plasma para poder utilizar estas especies reactivas fugaces. Además, el tratamiento con plasma se realiza habitualmente a vacío, que tiene la desventaja de que las especies de bajo peso molecular pueden evaporarse y formar una fase de gas o vapor que tiene que eliminarse constantemente para mantener la calidad del vacío. Aún otra desventaja cuando se utiliza el tratamiento por plasma es la dificultad para tratar de manera homogénea la superficie total de dispositivos con geometrías complejas, por ejemplo el tratamiento de la luz interna de tubos de silicona.

30 Otra posibilidad es modificar la superficie del caucho de silicona mediante tratamiento por UV-ozono. Sin embargo, tal tratamiento es tóxico, es difícil modificar de manera homogénea la superficie de dispositivos con geometrías internas complejas y si la superficie absorbe UV no puede tratarse con un método de este tipo.

35 Otro tratamiento de superficie es poner en contacto la superficie de caucho de silicona con disoluciones con diversos monómeros reactivos a UV e injertar estos monómeros mediante tratamiento por UV en la disolución. Sin embargo, la desventaja de este método es que la disolución de monómeros puede usarse sólo una vez, ya que el tratamiento por UV consume los monómeros en la disolución y tiene que prepararse una disolución de monómeros nueva para cada aplicación. Este método es eficaz en el sentido de que puede garantizar una buena adhesión, sin embargo es ineficaz ya que una cantidad significativa de los monómeros usados en el proceso se desechan como residuo y el tiempo del proceso también puede ser largo.

45 El artículo de revisión "Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microchannels", Journal Electrophoresis 2003, 24, 3607-3619 describe diversas técnicas de modificación para microcanales de PDMS, incluyendo la silanización. La polimerización por injerto sobre una superficie de silicona se describe en el artículo de H. Iwata y S. Isozaki en Journal of Applied polymer Science, vol. 49, 1041-1046 (1993). La activación de silicona también se describe en los documentos US6132765 y WO02070022.

50 La polimerización dentro de PDMS para formar una red interpenetrada (IPN, *interpenetrating network*) reticulada se describe en Hillerstrom, A. *et al* "Transparency and wettability of PVP/PDMS-IPN synthesized in different organic solvents" en Journal of Applied Polymer Science (2009) 114: 1828-1839; y en Hillerstrom, A y Kronberg, B. "A two-step method for the synthesis of a hydrophilic PDMS interpenetrating polymer network" en Journal of Applied Polymer Science (2008) 110: 3059-3067.

55 Sigue existiendo la necesidad de mejorar la adherencia de recubrimientos, en particular de recubrimientos hidrófilos, a superficies de caucho de silicona.

60 El objeto de la presente invención es solucionar las desventajas presentadas anteriormente, tal como el envejecimiento de la funcionalidad reactiva, la dificultad para recubrir una geometría compleja y desperdicio de monómeros extenso, mostrados por los tratamientos de superficies de caucho de silicona según la técnica anterior y proporcionar una superficie de caucho de silicona activada caracterizada por una adherencia mejorada a recubrimientos hidrófilos.

65 Sorprendentemente, se ha encontrado un método de activación química que proporciona una funcionalidad activa libre sobre la superficie (y si se desea incluso en la masa) de caucho de silicona que es más estable en el tiempo y da como resultado superficies que tienen una humectación y adhesión mejoradas con recubrimientos.

Por activación quiere decirse aquí y en lo sucesivo que la superficie de caucho de silicona se modifica física o químicamente para proporcionar una funcionalidad reactiva que puede reaccionar adicionalmente con las formulaciones de recubrimiento hidrófilo u otras superficies.

5 De manera más precisa, se encontró que los problemas técnicos mencionados anteriormente pueden solucionarse usando un método de tratamiento para activar los sustratos de caucho de silicona por medio de silanos reactivos dispersados o disueltos en un disolvente de hinchamiento de caucho de silicona.

10 Según la presente invención se proporciona un método para activar superficies de caucho de silicona que comprende las etapas de:

i) hinchar al menos la superficie de la matriz de caucho de silicona con un disolvente de hinchamiento de caucho de silicona;

15 ii) tratar la matriz de caucho de silicona durante o después del hinchamiento con una disolución que comprende al menos un silano reactivo, comprendiendo el silano reactivo:

a) al menos un enlace Si - C y;

20 b) al menos un enlace hidrolíticamente lábil unido a al menos uno de los átomos de Si presentes en el silano reactivo y;

c) al menos un grupo funcional F1 conectado por medio de un enlace Si - C al mismo o a otro átomo de Si presente en el silano reactivo, comprendiendo el grupo funcional restos electrofílicos y/o nucleofílicos,

25 y/o

al menos un grupo funcional F2 conectado por medio de un enlace Si - C al mismo o a otro átomo de Si presente en el silano reactivo, que comprende restos que se vuelven restos electrofílicos o nucleofílicos mediante un mecanismo seleccionado del grupo que consiste en apertura de anillo de una estructura cíclica, hidrólisis, desplazamiento o mediante una reacción de migración; y

30

iii) secar y/o tratar con calor la matriz de caucho de silicona tratada.

35 El enlace Si - C a) anterior puede ser igual o diferente del enlace Si - C al que se hace referencia en c).

Nucleofílico aquí y en lo sucesivo describe la afinidad de un nucleófilo con respecto a los núcleos. Por nucleófilo en el presente documento quiere decirse un reactivo que forma un enlace químico con su pareja de reacción (el electrófilo) donando ambos electrones de enlace. Todas las moléculas o iones con un par libre de electrones pueden actuar como nucleófilos. Un nucleófilo es un reactante químico rico en electrones que es atraído por compuestos deficientes en electrones. Los nucleófilos pueden participar en la sustitución nucleofílica, mediante la cual un nucleófilo es atraído a una carga positiva completa o parcial.

40

Electrofílico aquí y en lo sucesivo describe la afinidad de un electrófilo con respecto a electrones. Por electrófilo en el presente documento quiere decirse un reactivo atraído a electrones que participa en una reacción química aceptando un par de electrones con el fin de un enlace con un nucleófilo. La mayoría de los electrófilos están cargados positivamente, tienen un átomo que porta una carga positiva parcial o tienen un átomo que no tiene un octeto de electrones. Los electrófilos atacan a la parte más poblada con electrones de un nucleófilo.

45

El método de activación de superficie de caucho de silicona descrito según la invención ofrece varias mejoras. La ventaja más importante de tal proceso es que el proceso de activación es notablemente rápido. Adicionalmente, el proceso de hinchamiento y activación conduce a un tratamiento homogéneo de la superficie completa del dispositivo con el silano reactivo, dando como resultado una activación de superficie homogénea. Además, si el caucho de silicona se hincha más en la disolución de activación, puede conseguirse incluso una activación de la matriz/masa. Aunque esto puede ser menos preferido para el caso de dispositivos médicos (dado que la presencia de la modificación en masa puede dar como resultado modificaciones de propiedades elásticas), debe entenderse que el método de activación según la invención se refiere a modificación tanto de superficie como de masa. En ese sentido, por activación de superficie en el presente documento quiere decirse la activación en la profundidad de la matriz del orden de magnitud de nm a mm, dependiendo también del tamaño (diámetro externo, grosor, etc.) del artículo de caucho de silicona que necesita activación. Preferiblemente hasta el 5% de cualquiera de las características de tamaño se hincha y se activa según el método de la invención. Preferiblemente, la activación de la superficie se produce hasta una profundidad de al menos hasta 1 micrómetro en la parte externa de la matriz de caucho de silicona.

50

55

60

65 Las propiedades ventajosas de una superficie de caucho de silicona activada según el método de la invención son que los dispositivos de caucho de silicona activados preparados tal como se describe en la invención deben ser

menos susceptibles los efectos perjudiciales del “envejecimiento” en comparación con otras etapas de activación de superficie tales como tratamientos por plasma o químicos. Por tanto, puede ser posible tratar dispositivos por lotes y almacenarlos en condiciones ambientales durante un periodo de tiempo antes de la aplicación del recubrimiento. Se ha mostrado que los grupos funcionales aislados generados a partir de tratamiento químico o por plasma de sustratos de silicona se reorientan a lo largo del tiempo, devolviendo la superficie de silicona de vuelta al estado original, inerte, en el que los dispositivos están almacenados en condiciones ambientales. Aunque no deseamos restringirnos a la siguiente teoría, se cree que es probable que las especies de silano funcional generadas en la superficie del dispositivo durante la etapa de activación de caucho de silicona sean incapaces de reorganizarse debido a una penetración más profunda del silano reactivo en la matriz de caucho de silicona y debido a la generación de una red de silano funcional a través de oligomerización y/o polimerización fomentada por humedad y temperatura del silano reactivo.

El tratamiento con silano es una etapa de activación eficaz para una variedad de superficies, sustratos o dispositivos de caucho de silicona. Los grupos reactivos unidos a la superficie presentes tras el tratamiento con silano facilitan la humectación y adhesión de recubrimientos hidrófilos a superficies y dispositivos (tales como dispositivos médicos) hechos de caucho de silicona. Para dispositivos médicos, es particularmente útil recubrir la luz interna y externa de catéteres de silicona.

El método de activación de caucho de silicona según la invención se describirá adicionalmente en detalle.

Antes de aplicar el método para activar superficies de caucho de silicona según la invención, puede ser útil eliminar contaminantes tales como polvo o grasa del caucho de silicona. Una etapa de limpieza es por tanto opcional en el proceso de activación, dependiendo del grado de limpieza inicial de la superficie de caucho de silicona. Por ejemplo en el caso de tener que activar tubos de caucho de silicona, la superficie externa puede estar suficientemente limpia, pero puede ser necesario tener que eliminar contaminantes de las superficies internas antes de la etapa de activación.

Cualquier método de limpieza es aceptable siempre que deje la superficie de caucho de silicona sustancialmente libre de suciedad, grasa y cualquier otra impureza. Preferiblemente, la superficie de caucho de silicona se limpia mediante enjuagado, remojo o sonicación por ejemplo en alcoholes, alcanos, o cualquier disolvente capaz de eliminar impurezas de la superficie del dispositivo, incluyendo disolventes de hinchamiento. Si se usan alcoholes para limpiar el sustrato, es ventajoso eliminar el disolvente de limpieza del sustrato, ya que los grupos hidroxilo del disolvente pueden reaccionar con los silanos proporcionando una escasa activación.

Por tanto, la limpieza también puede realizarse simultáneamente con el hinchamiento poniendo en contacto el caucho de silicona con disolvente(s) de hinchamiento.

La etapa de hinchamiento de la superficie de caucho de silicona facilita la penetración del silano reactivo en la matriz de caucho de silicona.

La superficie de caucho de silicona se hincha en disolventes adecuados que tienen el papel de abrir la matriz de caucho de silicona, de modo que el silano reactivo pueda difundir más fácilmente al interior de la matriz de caucho de silicona.

Los disolventes de hinchamiento adecuados provocarán el hinchamiento del caucho de silicona provocando una proporción de hinchamiento superior a 1,05, preferiblemente superior a 1,10 y más preferiblemente superior a 1,20. La proporción de hinchamiento es la proporción entre la longitud de una muestra de PDMS en el disolvente de hinchamiento y la longitud de una muestra de PDMS seca. La proporción de hinchamiento se determina tal como se describe por J. Ng Lee *et al* en Journal Anal. Chem. 2003, páginas 6544-6554.

Posibles disolventes que pueden hinchar la matriz de caucho de silicona incluyen: pentano, hexano, ciclohexano, heptano, acetato de etilo, dietil éter y cualquier número de otros disolventes orgánicos de hinchamiento de caucho de silicona. Heptano es un disolvente prometedor para el proceso de tratamiento (activación) desde la perspectiva de la salud.

El tiempo necesario para hinchar la superficie de caucho de silicona depende de la profundidad de activación deseada. Para una activación de superficie pueden ser suficientes unos pocos segundos, tal como de 15 a 60 segundos. Sin embargo, una activación en masa de la matriz también es posible siempre que se establezca un contacto con la matriz durante un tiempo suficiente (del orden de unos pocos minutos) con la disolución de tratamiento.

El método según la invención también puede incluir una etapa de tratamiento por plasma opcional del caucho de silicona antes o después de la etapa de hinchamiento (o incluso antes de la limpieza) mediante cualquier tipo de procedimiento de tratamiento por plasma, tal como tratamiento por plasma atmosférico, a vacío o por corona.

No es necesario que la etapa de hinchamiento sea una etapa separada, ya que las etapas de hinchamiento y de activación pueden acoplarse en una única etapa tratando el caucho de silicona con una disolución que comprende un disolvente de hinchamiento y el silano reactivo. Por simplicidad, la disolución usada en la etapa de activación (tratamiento) se denominará a partir de ahora disolución de tratamiento.

5 Al combinar las etapas de hinchamiento y de activación usando una única disolución de tratamiento, el acto de hinchar puede ayudar al mismo tiempo a atraer especies de silano al interior de la matriz.

10 El caucho de silicona también puede hincharse previamente antes de la activación. Si las etapas de hinchamiento y la de activación se realizan por separado, la disolución de tratamiento usada para la activación de la superficie de caucho de silicona puede contener el mismo disolvente que el usado en la etapa de hinchamiento. Sin embargo, no es necesario usar el mismo disolvente para hinchar y activar el caucho de silicona, también es posible usar otro disolvente de hinchamiento siempre que los dos disolventes sean compatibles (miscibles) y que los disolventes no sean reactivos con el silano presente en la disolución de tratamiento. Una situación de este tipo puede producirse por ejemplo cuando el caucho de silicona se limpia por primera vez con un disolvente de hinchamiento y luego se activa con una disolución de tratamiento. Si se hincha previamente con disolvente y el silano se aplica en un disolvente no de hinchamiento, se esperaría sólo una penetración limitada del silano en la matriz. Por tanto, la combinación de hinchamiento previo y activación con diferentes disolventes de hinchamiento puede proporcionar un buen control sobre la profundidad de difusión del silano al interior del sustrato o el grado de activación de superficie.

20 La disolución necesaria para la activación de la superficie de caucho de silicona puede prepararse dispersando/disolviendo el silano reactivo en un disolvente o medio que puede hinchar la matriz de caucho de silicona. No es necesario que el silano reactivo se disuelva completamente en el disolvente (es decir, forme una disolución transparente), también pueden emplearse una disolución de reactivo de silano ligeramente turbia o incluso turbia en la etapa de activación.

La disolución de tratamiento puede comprender un silano reactivo o una combinación de dos o más de los silanos reactivos tal como se describe en el presente documento.

30 Por tanto, esta etapa de tratamiento o de activación garantiza la modificación de la superficie de caucho de silicona, proporcionando de ese modo una funcionalidad de superficie que facilita la humectación y la adhesión.

35 La disolución de tratamiento comprende preferiblemente un disolvente que puede promover el hinchamiento del caucho de silicona y al menos un silano reactivo. El silano reactivo comprende preferiblemente al menos un enlace Si - C y al menos un enlace hidrolíticamente lábil (es decir un grupo hidrolizable) unido a al menos un átomo de Si presente en el silano reactivo.

40 El silano reactivo puede ser monopodal (es decir tiene un átomo de Si), polipodal (es decir tiene dos o más átomos de Si) o puede tener una estructura cíclica.

El enlace hidrolíticamente lábil puede estar presente en forma de un enlace -Si-O-Si- o como grupo hidrolizable unido a un átomo de Si, grupos hidrolizables que pueden ser por ejemplo halógenos, grupos metoxi, grupos etoxi, otros grupos alcoxi, aminas, tioles y otros grupos salientes y combinaciones de los mismos.

45 El silano reactivo comprende preferiblemente al menos un grupo funcional F1 conectado por medio de un enlace Si - C al mismo o a otro átomo de Si presente en el silano reactivo, comprendiendo el grupo funcional restos electrofílicos y/o nucleofílicos. El silano reactivo también puede comprender, en lugar de un grupo funcional F1 o además del mismo, al menos un grupo funcional F2 conectado por medio de un enlace Si - C al mismo o a otro átomo de Si, comprendiendo F2 restos que pueden volverse electrofílicos y/o nucleofílicos mediante un mecanismo tal como apertura de anillo de una estructura cíclica, hidrólisis, desplazamiento o mediante una reacción de migración.

50 El grupo funcional del silano reactivo puede estar compuesto por restos nucleofílicos tales como aminas primarias, secundarias o terciarias, tioles, hidroxilos, grupos carboxilos y combinaciones de los mismos. Los grupos funcionales del silano reactivo también pueden estar compuestos por restos electrofílicos tales como funcionalidad etilénica mono- o poliinsaturada, y funcionalidades alílicas, acrílicas o vinílicas.

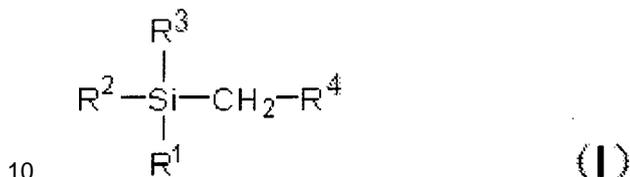
60 Preferiblemente, la molécula de silano reactivo comprende también un grupo espaciador (X1) situado entre un átomo de Si y un grupo funcional del silano reactivo. El grupo espaciador puede comprender por ejemplo una cadena de alquilo de dos o más grupos metileno o más. Además, la hidrofiliidad de la molécula de silano reactivo puede ajustarse eligiendo un grupo espaciador (X1) que sea intrínsecamente hidrófilo, tal como por ejemplo (pero sin limitarse a) unidades de óxido de etileno de diversa longitud n $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, proporcionando de ese modo un medio adicional para aumentar adicionalmente y/o controlar la energía superficial.

65 Los silanos reactivos tienen preferiblemente una buena vida útil en almacenamiento en ausencia de agua (humedad, vapor) y se polimerizan consigo mismos en presencia de cantidades traza de agua. Por cantidades traza de agua en

el presente documento quiere decirse la equivalencia molar de al menos el 0,01% en moles de cantidades catalíticas a más de estequiométrica. Además, son solubles o al menos dispersables en el disolvente usado para hinchar la matriz de caucho de silicona.

- 5 Preferiblemente el sustrato de caucho de silicona se activa usando uno o más de silanos reactivos que tienen las siguientes fórmulas I-V:

- alcoxisilano que tiene la fórmula (I)



en la que R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo, alqueno y alcoxi ramificados y lineales, sustituidos y no sustituidos, halógenos e hidrógeno; y en la que R⁴ se selecciona del grupo que consiste en aminas primarias, secundarias o terciarias, tioles, hidroxilos, grupos carboxilos, funcionalidad etilénica mono- o poliinsaturada, y funcionalidades alílicas, acrílicas, vinílicas, de epóxido y combinaciones de los mismos.

15

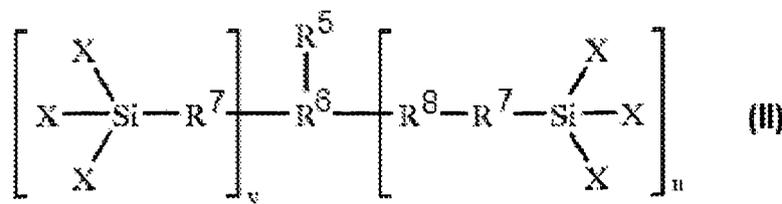
Los ejemplos específicos de compuestos del tipo general mostrado en la fórmula (I) incluyen por ejemplo 4-aminobutiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-aminopropildimetilfluorosilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, mercaptometilmetildietoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina, (3-glicidoxipropil)triethoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano, (metacriloximetil)trimetoxisilano, metacriloxipropilmetildiclorosilano y metacriloxipropiltrimetoxisilano, N-[1-(dimetoximetil-silil)propil]etano-1,1-diamina, 3-(dietoxi-metil-silil)propan-1-amina, N-[3-(dimetoxi-metil-silil)propil]etano-1,2-diamina, 5-(dimetoxi-metil-silil)pentano-1,3-diamina y sus isómeros;

20

25

- un compuesto de silano polipodal que comprende una estructura según la fórmula (II):

30



en la que:

35 R⁵ se selecciona de hidrógeno, y grupos alquil, alquenoil, alquiniil, aril, alquilen éter, alquenoil éter, alquiniil éter o aril éter sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, y en la que, en R⁵, los átomos de oxígeno no están unidos entre sí para formar una funcionalidad peroxi;

40 R⁶ se selecciona de grupos alquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, grupos alquilen éter, aminas, éteres, ésteres y otros restos funcionales de conexión;

R⁷ se selecciona de grupos alquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, en la que cada grupo R⁷ en la fórmula (II) puede ser igual o diferente;

45 R⁸ se selecciona de grupos alquil, alquilen, alquilen éter y alquenoil éter sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, y una unión éter;

X es un grupo hidrolizable que puede unirse a una entidad silíceo y desplazarse mediante un enlace silicio-oxígeno o un grupo funcional orgánico no hidrolizable, en la que al menos uno de los grupos X en cada átomo de Si es hidrolizable;

50

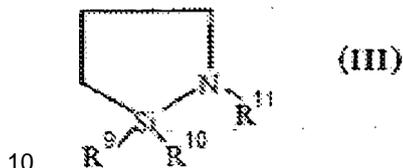
n es 0 o un número entero que no es mayor de 3;

y es 0 o un número entero que no es mayor de 3; y

en la que $2 \leq n + y \leq 3$; y n e y nunca son ambos cero.

5 Los ejemplos específicos de compuestos del tipo general mostrado en la fórmula (II) incluyen por ejemplo bis(3-trimetoxisililpropil)amina, bis[(3-trimetoxisilil)propil]etilendiamina, disulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] y 1,3-bis(trietoxisililetil)tetrametildisiloxano.

- azasilaciclopentano que tiene la fórmula (III),

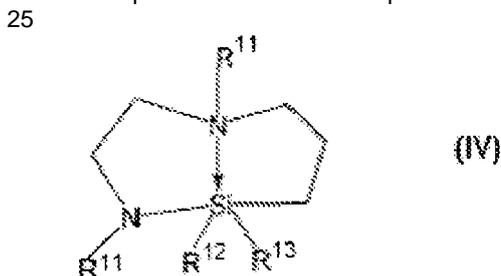


en la que R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo, alquenoilo y alcoxi ramificados y lineales, sustituidos y no sustituidos; y

15 en la que R¹¹ se selecciona del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos sustituidos y no sustituidos, saturados e insaturados, ramificados y lineales, grupos aralquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, grupos arilo sustituidos y no sustituidos, e hidrógeno.

20 Los ejemplos específicos de compuestos del tipo general mostrado en la fórmula (III) incluyen por ejemplo 2,2-dimetoxi-N-butil-1-aza-2-silaciclopentano, 2-metil-2-metoxi-N-(2-aminoetil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dietoxi-N-(2-aminoetil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dimetil-N-alil-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dimetoxi-N-metil-1-aza-2-silaciclopentano y 2,2-dietoxi-1-aza-2-silaciclopentano.

- compuesto diazasilacíclico que tiene la fórmula (IV):

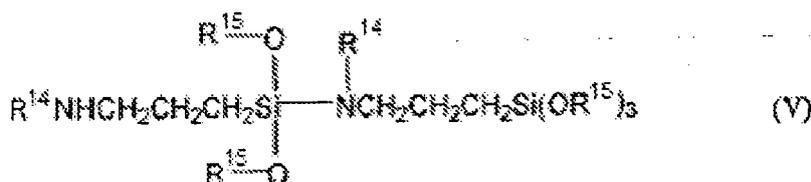


30 en la que los grupos R¹¹ se seleccionan independientemente (es decir, pueden ser iguales o diferentes) del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos sustituidos y no sustituidos, saturados e insaturados, ramificados y lineales; grupos aralquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales; grupos arilo sustituidos y no sustituidos, e hidrógeno;

y en la que R¹² y R¹³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo y alcoxi sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales.

35 Los ejemplos específicos de compuestos del tipo general mostrado en la fórmula (IV) incluyen por ejemplo 2,2-dimetoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano, 2-metil-2-metoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano y 2,2-dimetil-1,6-diaza-2-silaciclooctano.

40 - alcoxisililalquilaminosilano que tiene la fórmula (V)



en la que R¹⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno; grupos hidrocarbonados alifáticos saturados e insaturados, sustituidos y no sustituidos; y grupos arilo sustituidos y no sustituidos; y en la que R¹⁵ se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales.

- 5 Los ejemplos específicos de un compuesto del tipo general mostrado en la fórmula (V) incluyen por ejemplo N-(N'-butil-3-aminopropil(dimetoxisililo)), -N-(N'-butil)-3-aminopropil(dimetoxisililo) y -N-(N'-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano.

- 10 Preferiblemente, el silano reactivo comprende una funcionalidad amina y múltiples grupos alcoxi hidrolizables. Una variedad de silanos que contienen grupos funcionales, tales como tioles, y restos hidrolizables, tales como grupos cloro, yodo, metoxi, etoxi, también pueden resultar ser viables.

- 15 Los silanos aminofuncionales preferidos utilizados en la etapa de tratamiento incluyen, pero no se limitan a, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina, 2,2-dimetoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano y combinaciones de los mismos. Es posible usar varios de otros silanos aminofuncionales. Los compuestos de interés disponibles comercialmente adicionales incluyen, pero no se limitan a, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano y N,N'-bis[(3-trimetoxisilil)propil]etilendiamina.

- 20 Si el propio silano reactivo hincha la superficie de caucho de silicona, también puede usarse sin un disolvente de hinchamiento. Si el silano reactivo no tiene un efecto de hinchamiento, la concentración preferida del silano reactivo en la disolución de tratamiento es de desde el 0,5 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso basándose en el peso total de la disolución de tratamiento. Lo más preferiblemente, la concentración del silano reactivo en la disolución de tratamiento es de desde el 2,5 hasta el 5,0% en peso.

- 25 El hinchamiento de la superficie de caucho de silicona puede conseguirse poniendo en contacto la superficie de caucho de silicona con la disolución de silano, por ejemplo mediante inmersión, remojo, cepillado, extensión o extensión por rodillos. También puede ser posible aplicar silanos reactivos de una manera tal como recubrimiento por pulverización o deposición en fase de vapor. Adicionalmente, el calentamiento del sustrato de caucho de silicona puede proporcionar un hinchamiento adecuado de la matriz para un tratamiento eficaz.

- 30 El propósito de la etapa de secado, si se aplica, es la eliminación del disolvente de la matriz de caucho de silicona, dando como resultado el deshinchamiento de la matriz. Esto puede dar como resultado posiblemente el atrapamiento físico de los oligómeros y/o polímeros de silano funcional en la matriz y puede conducir probablemente los oligómeros/polímeros a la superficie del sustrato, donde está presente el vapor de agua atmosférica, dando como resultado una oligomerización o polimerización adicional del silano reactivo.

- 35 La reacción del silano reactivo con agua atmosférica, adsorbiéndose el agua a la superficie de caucho de silicona, y/o con restos de silanol creados en la matriz de caucho de silicona, puede determinar la formación de oligómeros y posiblemente polímeros que pueden o bien estar unidos covalentemente al caucho de silicona o bien pueden estar atrapados físicamente en la matriz de caucho de silicona.

Sin embargo, la etapa de secado es opcional, dado que el secado puede realizarse también durante la etapa de tratamiento con calor.

- 45 El sustrato y/o dispositivo de silicona tratado con silano reactivo puede tratarse térmicamente a una temperatura tal como desde 50 hasta 120°C, más preferiblemente desde 80 hasta 120°C. Tiempos de tratamiento típicos serían de aproximadamente 5 minutos o más. Sin embargo, puede ser posible reducir el tiempo de tratamiento hasta menos de 5 minutos, dependiendo también de la temperatura usada.

- 50 El tratamiento térmico puede proporcionar una red altamente reticulada dentro del caucho de silicona con funcionalidad silano reactivo (en forma de moléculas, oligómeros o incluso polímeros) interpenetrando en la red. La presencia de funcionalidad reactiva en la superficie de caucho de silicona facilitará la humectación y la adhesión de recubrimientos tales como recubrimiento lúbricos hidrófilos a la superficie de caucho de silicona activada.

- 55 El tiempo de inmersión y de tratamiento con calor requerido para el tratamiento con silano de caucho de silicona es comparable al de los procesos de inmersión y curado industriales actuales para recubrir dispositivos médicos.

- 60 Según una realización de la invención también se proporciona un sustrato de caucho de silicona (en el que el sustrato en el presente documento incluye superficies bidimensionales así como tridimensionales) o un artículo activado con funcionalidad reactiva según el método de la presente invención. La etapa de activación es útil en la preparación de tal sustrato o artículo que va a recubrirse adicionalmente por ejemplo con recubrimientos hidrófilos que convierten la superficie de caucho de silicona en hidrófila.

- 65 La invención también se refiere a un sustrato o artículo de caucho de silicona activado que puede obtenerse mediante el método de activación según la invención, recubierto completa o parcialmente con un recubrimiento

hidrófilo. El recubrimiento hidrófilo puede aplicarse a una variedad de formas físicas, incluyendo películas, láminas, barras, tubos, piezas moldeadas (forma regular o irregular), fibras, materiales textiles y materiales particulados.

5 La composición de recubrimiento hidrófilo recubierta sobre el sustrato o artículo activado puede ser cualquier recubrimiento que comprenda un medio hidrófilo. Éste puede ser un recubrimiento lúbrico, un recubrimiento antimicrobiano, un recubrimiento antiincrustamiento o un recubrimiento de elución de fármaco.

10 Preferiblemente, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento hidrófilo que comprende un polímero hidrófilo que puede proporcionar hidrofiliidad al recubrimiento, polímero que puede ser sintético o derivado biológicamente y puede ser combinaciones o copolímeros de ambos. Los polímeros hidrófilos adecuados incluyen, pero no se limitan, a poli(lactamas), por ejemplo polivinilpirrolidona (PVP), poliuretanos, homo- y copolímeros de ácido acrílico y metacrílico, poli(alcohol vinílico), poli(vinil éteres), copolímeros a base de anhídrido maleico, poliésteres, vinilaminas, polietileniminas, poli(óxidos de etileno), poli(ácidos carboxílicos), poliamidas, polianhídridos, polifosfazenos, compuestos celulósicos, por ejemplo metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa e hidroxipropilcelulosa, heparina, dextrano, polipéptidos, por ejemplo colágenos, fibrinas y elastina, polisacáridos, por ejemplo quitosano, ácido hialurónico, alginatos, gelatina y quitina, poliésteres, por ejemplo polilactidas, poliglicolidas y policaprolactonas, polipéptidos, por ejemplo colágeno, albúmina, oligopéptidos, polipéptidos, péptidos de cadena corta, proteínas y oligonucleótidos.

20 Generalmente, el polímero hidrófilo tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 5.000.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 3.000.000 g/mol y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 2.000.000 g/mol. En una realización de la invención, el polímero hidrófilo puede usarse en más del 1% en peso, por ejemplo más del 5% en peso, o más del 50% en peso, basándose en el peso total del recubrimiento seco. El polímero hidrófilo puede estar presente en hasta el 99% en peso, o hasta el 95%, basándose en el peso total del recubrimiento seco.

30 La composición de recubrimiento hidrófilo puede estar en forma de una disolución o una dispersión que comprende un medio líquido. En el presente documento, cualquier medio líquido que permita la aplicación de la formulación de recubrimiento hidrófilo sobre una superficie sería suficiente. Ejemplos de medios líquidos son alcoholes, como metanol, etanol, propanol, butanol o respectivos isómeros y mezclas acuosas de los mismos o acetona, metiletilcetona, tetrahidrofurano, diclorometano, tolueno y emulsiones o mezclas acuosas de los mismos.

35 La composición de recubrimiento hidrófilo según la invención puede incluir adicionalmente diversos aditivos incluyendo componentes convencionales como pigmentos, colorantes, agentes humectantes, agentes dispersantes y estabilizantes (habitualmente tensioactivos o emulsionantes), agentes de control de la reología, agentes que promueven el flujo, agentes de extensión, agentes desespumantes, plastificantes, espesantes, estabilizadores térmicos, agentes de nivelación, agentes anticraterización, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbedores de UV, antioxidantes, codisolventes orgánicos, agentes humectantes, fungicidas, bactericidas, agentes anticongelantes, coalescentes, ceras y similares introducidos en cualquier fase del proceso de producción o posteriormente.

45 Según la invención se proporciona además un método de recubrimiento de las superficies de caucho de silicona activadas de un sustrato usando una composición de recubrimiento hidrófilo tal como se describió anteriormente. Una vez aplicadas las composiciones de recubrimiento hidrófilo, puede permitirse que se sequen naturalmente a temperatura ambiental, o el proceso de secado puede acelerarse mediante calor u otro tipo de radiaciones tales como UV.

50 Las superficies hidrófilas se aplican ampliamente en dispositivos médicos. Por tanto, la invención también se refiere al uso de silanos reactivos para activar dispositivos médicos.

La invención se explicará con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes, porcentajes y proporciones son en base en peso. El término comparativo significa que no es según la invención.

55 EJEMPLOS

Sustratos usados

60 Se usaron tubos de silicona de calidad médica disponibles comercialmente curados con platino (Pt) de Raumedic (SIK8649) en todos los ejemplos.

Se limpiaron los sustratos de caucho de silicona mediante sonicación en isopropanol durante 10 min a 40°C. Entonces se secaron por soplado con nitrógeno los dispositivos limpios y se colgaron en una campana extractora durante al menos 2 h antes del recubrimiento.

65 Silano reactivo

a) Se compró 3-(trimetoxisililpropil)dietilentriamina [CAS 35141-30-1] de Gelest, Inc.

b) N-3-[(amino(polipropilenoxi)]aminopropiltrimetoxisilano (3-4 OE)

c) se compró 2,2-dimetoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano [CAS 182008-07-7] de Gelest, Inc.

Disoluciones de tinción

Se usó una disolución de Coomassie® azul brillante R-250 (CAS: 6104-59-2) para visualizar la presencia de grupos amina en la superficie de caucho de silicona activada (el 49,95% en peso de H₂O, el 40% en peso de metanol, el 10% en peso de ácido acético, el 0,05% en peso de Coomassie® azul brillante R-250 (m/m)).

Se usó una disolución de rojo congo (CAS: 573-58-0) para visualizar el recubrimiento aplicado tal como se describe a continuación (el 99% en peso de H₂O, el 1% en peso de rojo congo).

Equipamiento

Harland FTS 5000: Se usó un instrumento de prueba de fricción para la determinación de la lubricidad y la resistencia al desgaste del recubrimiento.

Se usó el espectrofotómetro Spectrum One de Perkin Elmer para registrar los espectros de FTIR-ATR.

Sistema de recubrimiento A

El sistema de recubrimiento A tenía la siguiente composición:

PTGL1000(T-H) ₂	: 5,00% (p/p)
Irgacure 2959 (Aldrich)	: 0,20% (p/p)
Etanol (Merck, al 96% extrapuro PH EUR, PB)	: 94,8% (p/p)

Se sintetizó el polímero hidrófilo PTGL1000(T-H)₂ tal como se describe en las páginas 17-18 del documento WO 2009/112548 A1.

Los componentes mencionados anteriormente se añadieron a una matriz de vidrio de color marrón y se mezclaron durante la noche (~16 horas) a temperatura ambiente. A la mañana siguiente la formulación de imprimación era un líquido homogéneo con una viscosidad de 7 mPa.s. En el presente documento, la viscosidad se midió en un instrumento Brookfield CAP1000, v.1.2 en combinación con un cono n.º 1 a 25°C.

La formulación de recubrimiento A anterior se aplicó a las muestras.

Ejemplo de activación de superficie de caucho de silicona

Se limpiaron dispositivos de silicona (es decir, tubos de silicona) mediante sonicación en isopropanol durante 10 min a 40°C y posteriormente se secaron bajo un flujo de aire o nitrógeno. Se sumergieron las muestras en una disolución al 2,5% en peso de silano reactivo en heptano durante 15 s. Tras la retirada de la muestra de la disolución de silano, se soplaron suavemente aire o nitrógeno a través de la luz interna del dispositivo durante aproximadamente 5 s. Entonces se trató el dispositivo en un horno de 80°C durante 5 min, antes de recubrir con el sistema de recubrimiento A descrito anteriormente.

Tras el tratamiento con silano y el tratamiento con calor, se examinaron las muestras con FTIR-ATR. Se observaron evidencias de modificación de superficie con silano como la absorbancia aumentada que se correlacionaba con la presencia de funcionalidad amina (y posiblemente ión carbamato): 3500-3000 cm⁻¹, 1650-1500 cm⁻¹.

Tras el tratamiento con silano y el tratamiento con calor, las muestras también se sonicaron en isopropanol durante 10 minutos para eliminar todas las especies de silano unidades de manera suelta. Las muestras sonicadas, tratadas con silano, se secaron, se sumergieron en la disolución de tinción de Coomassie® azul brillante durante 5 minutos, se aclararon con H₂O y se examinaron. Los sustratos de caucho de silicona no tratados no se tiñeron mediante la coloración azul, mientras que las aminas presentes en la superficie de caucho de silicona tras el tratamiento con silanos que contienen amina condujo a la adsorción del colorante y una coloración azul evidente.

Aplicación del sistema de recubrimiento A

Las muestras tratadas con silano se recubrieron entonces mediante inmersión en el sistema de recubrimiento A tal como se describió anteriormente.

- 5 Los dispositivos recubiertos se examinaron visualmente y con un microscopio óptico tras la tinción con rojo congo. La humectación del sistema de recubrimiento A en catéteres tratados con silano era buena tal como se evidenciaba mediante la cobertura homogénea del recubrimiento de color rojo A. Se encontró que el recubrimiento del sistema de recubrimiento sobre la luz externa del catéter tal como se observó con un microscopio óptico era bueno para las condiciones de tratamiento con silano mencionadas anteriormente.
- 10 La adhesión del sistema de recubrimiento A a PDMS tratado con silano se examinó con una prueba de adhesión en seco: se presionó firmemente una longitud de cinta de celofán sobre la superficie de la luz. El procedimiento seguido era según la norma ASTM D3330 / D3330M - 04, un método de prueba normalizado para la adhesión por pelado de cinta sensible a la presión. La cinta entonces se peló lentamente de la superficie en un borde y posteriormente se examinó para determinar cualquier recubrimiento que se eliminó del dispositivo. Se observó una excelente adhesión del recubrimiento para las condiciones de tratamiento con silano mencionadas anteriormente.
- 15 Se evaluó la resistencia al desgaste del sistema de recubrimiento cuando se aplicó a PDMS tratado con silano con un instrumento Harland FTS 5000. Se registró la fuerza de fricción durante 25 ciclos durante los cuales se aplicó una fuerza de apriete de 300 g a lo largo de una longitud de prueba de 10 cm del tubo. Tubos tratados con silanos que contenían amina usando las condiciones mencionadas anteriormente mostraron una excelente resistencia al desgaste.
- 20 Los resultados de prueba con el instrumento Harland FTS 5000 para tubos de silicona curados con platino, de calidad médica tratados con silano y recubiertos se muestran en las figuras 1 A) - D). Los parámetros de prueba de la prueba mostrada en la figura 1 son los siguientes: 300 g de fuerza de apriete, 25 ciclos, 10 cm de longitud de tracción, 1 cm s^{-1} de velocidad de tracción, limpieza de almohadilla periódica.
- 25 Para el conjunto de muestras consideradas (véase la tabla 1), las muestras tratadas con 3-(trimetoxisililpropil)diethylentriamina tenían los valores de fricción registrados globales más bajos, tal como se muestra en la figura 1D). Todas las muestras tenían valores de fricción pico ($f < 25 \text{ g}$) y niveles de desgaste ($w < 5 \text{ g}$) aceptables.
- 30 En las figuras 1A)-D), los datos de fuerza promedio corresponden a las mediciones de fricción dinámica, mientras que los datos de fuerza máximos corresponden a las mediciones de fricción estática.
- 35 Se siguió el mismo procedimiento para preparar ejemplos que tienen los parámetros mostrados en la tabla 1 a continuación y un ejemplo comparativo mostrado en la tabla 2. La etapa de limpieza, tinción y aplicación de recubrimiento fueron las mismas para todos los ejemplos presentados en las dos tablas.

Tabla 1

Ejemplo	Silano	Disolvente	Concentración (% en peso)	Tiempo remojo (s)	Temp. de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (min)	Tinción con azul brillante	Adhesión de recubrimiento hidrófilo (prueba de cinta)
1	A	Diétil éter	5	60	110	5	Azul intenso	Excelente (0%)
2	A	Pentano	5	60	110	5	Azul intenso	Excelente (0%)
3	A	Ciclohexano	5	60	110	5	Azul intenso	Excelente (0%)
4	A	Hexano	5	60	110	5	Azul intenso	Excelente (0%)
5	A	Acetato de etilo	5	60	110	5	Azul intenso	Excelente (0%)
6	A - D*	Heptano	2,5	30	120	5	ND	Muy bueno
7	B	Acetato de etilo	5	60	110	5	Azul	ND
8	C	Acetato de etilo	5	60	110	5	Azul intenso	Excelente
9	C	Ciclohexano	5	15	90	5	Azul	Excelente
10	C	Heptano	2,5	30	80	5	ND	Muy bueno
11	C	Heptano	2,5	30	60	5	Azul	ND
12	C	Heptano	2,5	60	60	10	Azul intenso	ND
13	C	Heptano	2,5	15	120	5	Azul intenso	ND
14	C - B*	Heptano	2,5	30	80	5	ND	Muy bueno
15	C - C*	Heptano	2,5	30	120	5	ND	Muy bueno
16	C - A*	Heptano	2,5	15	80	5	ND	Bueno

* Las letras mayúsculas anteriores indican los resultados de prueba con instrumento Harland FTS 5000 correspondientes en las figuras 1A-1D.

ND: no disponible

Tabla 2 - Ejemplo comparativo

Ejemplo comp.	Silano	Disolvente	Concentración (% en peso)	Tiempo de remojo (s)	Temp. de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (min)	Tinción con azul brillante	Adhesión de recubrimiento hidrófilo (prueba de cinta)
I	A	Etanol	5	60	110	4	Sin color	Sin humectación

El disolvente usado era un disolvente no de hinchamiento. El disolvente también era reactivo con silano.

FIGURAS 1A - 1D

- 5 Resultados de prueba con instrumento Harland FTS 5000 para tubos de silicona curados con platino, de calidad médica tratados con silano y recubiertos.
- 10 Detalles con respecto a las Figuras 1A)-1D):
- 10 Figura 1A disolución al 2,5% en peso de 2,2-dimetoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano en heptano, 15 s de inmersión, 5 min de tratamiento a 80°C.
- 15 Figura 1B disolución al 2,5% en peso de 2,2-dimetoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano en heptano, 30 s de inmersión, 5 min de tratamiento a 80°C.
- Figura 1C disolución al 2,5% en peso de 2,2-dimetoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano en heptano, 30 s de inmersión, 5 min de tratamiento a 120°C.
- 20 Figura 1D disolución al 2,5% en peso de 3-(trimetoxisililpropil)dietilentriamina en heptano, 30 s de inmersión, 5 min de tratamiento a 120°C.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para activar superficies de caucho de silicona que comprende las etapas de:

5 i) hinchar al menos la superficie de la matriz de caucho de silicona con un disolvente de hinchamiento de caucho de silicona;

ii) tratar la matriz de caucho de silicona durante o después del hinchamiento con una disolución que comprende al menos un silano reactivo, comprendiendo el silano reactivo:

10

a) al menos un enlace Si - C y;

15

b) al menos un enlace hidrolíticamente lábil unido a al menos uno de los átomos de Si presentes en el silano reactivo y;

c) al menos un grupo funcional F1 conectado por medio de un enlace Si - C al mismo o a otro átomo de Si presente en el silano reactivo, comprendiendo el grupo funcional restos electrofílicos y/o nucleofílicos,

20

y/o

al menos un grupo funcional F2 conectado por medio de un enlace Si - C al mismo o a otro átomo de Si presente en el silano reactivo comprendiendo restos que se vuelven restos electrofílicos o nucleofílicos mediante un mecanismo seleccionado del grupo que consiste en apertura de anillo de una estructura cíclica, hidrólisis, desplazamiento o mediante una reacción de migración;

25

iii) secar y/o tratar por calor la matriz de caucho de silicona tratada.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el silano reactivo es monopodal (es decir tiene un átomo de Si), polipodal (es decir tiene dos o más átomos de Si) o tiene una estructura cíclica.

30

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el enlace hidrolíticamente lábil puede estar presente en forma de un enlace -Si-O-Si-, o como grupo hidrolizable unido a un átomo de Si seleccionado del grupo que consiste en halógenos, grupos metoxi, grupos etoxi, otros grupos alcoxi, aminas, tioles y otros grupos salientes y combinaciones de los mismos.

35

4.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grupo funcional del silano reactivo comprende restos nucleofílicos seleccionados del grupo que consiste en aminas primarias, secundarias o terciarias, tioles, hidroxilos, grupos carboxilos y combinaciones de los mismos.

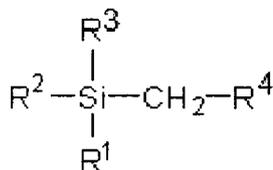
40

5.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grupo funcional del silano reactivo comprende restos electrofílicos seleccionados del grupo que consiste en funcionalidades etilénicas mono- o poliinsaturadas, funcionalidades alilo, acrílicas, vinílicas y epóxido y combinaciones de las mismas.

45

6.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el silano reactivo es un silano aminofuncional.

7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el silano reactivo es un alcoxisilano que tiene la fórmula (I)



50

(I)

en la que R¹, R², y R³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo, alqueno y alcoxi ramificados y lineales, sustituidos y no sustituidos, halógenos e hidrógeno; y en la que R⁴ se selecciona del grupo que consiste en aminas primarias, secundarias o terciarias, tioles, hidroxilos, grupos carboxilos, funcionalidad etilénica mono- o poliinsaturada, una funcionalidad alílica, acrílica o vinílica y combinaciones de los mismos.

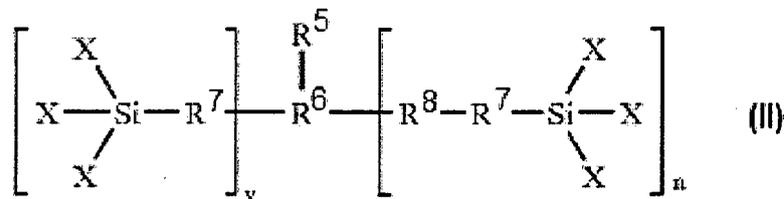
55

8.- Un método según la reivindicación 7, en el que los compuestos de fórmula (I) se seleccionan de 4-aminobutiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano,

60

3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetilfluorosilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, mercaptometilmetildietoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina, (3-glicidoxipropil)triethoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano, (metacriloximetil)trimetoxisilano, metacriloxipropilmetildiclorosilano y metacriloxipropiltrimetoxisilano.

5 9.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el silano reactivo es un compuesto de silano polipodal según la fórmula (II):



10 en la que:

R^5 se selecciona de hidrógeno, y grupos alquil, alqueniil, alquiniil, aril, alquilen éter, alqueniil éter, alquiniil éter o aril éter sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, y en la que, en R^5 , los átomos de oxígeno no están unidos entre sí para formar una funcionalidad peroxi;

15 R^6 se selecciona de grupos alquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, grupos alquilen éter, aminas, éteres, ésteres y otros restos funcionales de conexión;

20 R^7 se selecciona de grupos alquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, en la que cada grupo R^7 en la fórmula (II) puede ser igual o diferente;

R^8 se selecciona de grupos alquil, alquilen, alquilen éter y alqueniil éter sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, y una unión éter;

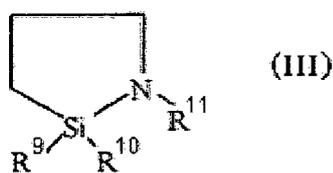
25 X es un grupo hidrolizable que puede unirse a un sustrato silíceo y desplazarse mediante un enlace silicio-oxígeno o un grupo funcional orgánico no hidrolizable, en la que al menos uno de los grupos X en cada átomo de Si es hidrolizable;

n es 0 o un número entero que no es mayor de 3;

30 y es 0 o un número entero que no es mayor de 3; y

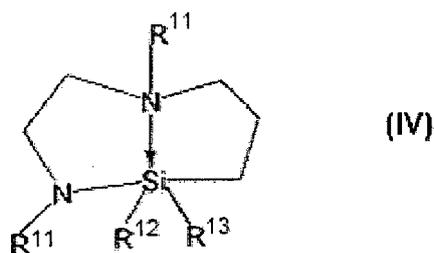
en la que $2 \leq n+y \leq 3$; y n e y nunca son ambos cero.

35 10.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el silano reactivo es un azasilaciclopentano que tiene la fórmula (III),



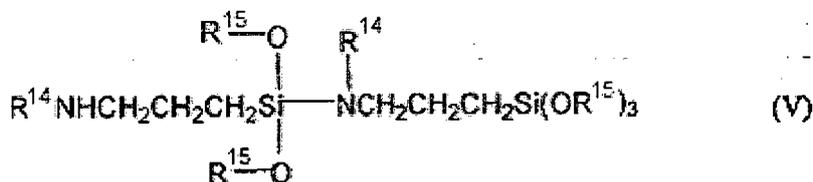
40 en la que R^9 y R^{10} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo, alqueniil y alcoxi ramificados y lineales, sustituidos y no sustituidos; y en la que R^{11} se selecciona del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos sustituidos y no sustituidos, saturados e insaturados, ramificados y lineales, grupos aralquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales, grupos arilo sustituidos y no sustituidos, e hidrógeno.

45 11.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el silano reactivo es un compuesto diazasilaciclico que tiene la fórmula (IV):



5 en la que los grupos R¹¹ se seleccionan independientemente (es decir, pueden ser iguales o diferentes) del grupo que consiste en grupos hidrocarbonados alifáticos sustituidos y no sustituidos, saturados e insaturados, ramificados y lineales; grupos aralquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales; grupos arilo sustituidos y no sustituidos, e hidrógeno; y en la que R¹² y R¹³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo y alcoxi sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales.

10 12.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el silano reactivo es un alcoxisililalquilaminosilano que tiene la fórmula (V):



15 en la que R¹⁴ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno; grupos hidrocarbonados alifáticos saturados e insaturados, sustituidos y no sustituidos; y grupos arilo sustituidos y no sustituidos; y en la que R¹⁵ se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo sustituidos y no sustituidos, ramificados y lineales.

20 13.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el silano reactivo es un azasilano cíclico y/o un silano que porta al menos una funcionalidad adicional seleccionada del grupo que consiste en funcionalidad cloro, etoxi, metoxi, trimetoxi, tiol y cualquier combinación de las mismas.

14.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la cantidad de silano reactivo en la disolución de tratamiento es de desde el 0,5 hasta el 20% en peso.

25 15.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el silano reactivo se dispersa o se disuelve en un disolvente que puede hinchar el caucho de silicona, tal como pentano, hexano, ciclohexano, heptano, acetato de etilo, dietil éter y cualquier mezcla de los mismos.

30 16.- Un método para hacer que una superficie de caucho de silicona sea hidrófila que comprende las etapas de:

- a) activar la superficie de caucho de silicona según el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14; y
- b) aplicar un recubrimiento hidrófilo.

35 17.- Un método según la reivindicación 15, en el que el recubrimiento hidrófilo se selecciona de un recubrimiento lubrifico, un recubrimiento antimicrobiano, un recubrimiento antiincrustamiento o un recubrimiento de elución de fármaco.

40 18.- Un sustrato de caucho de silicona activado mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

FIGURA 1A

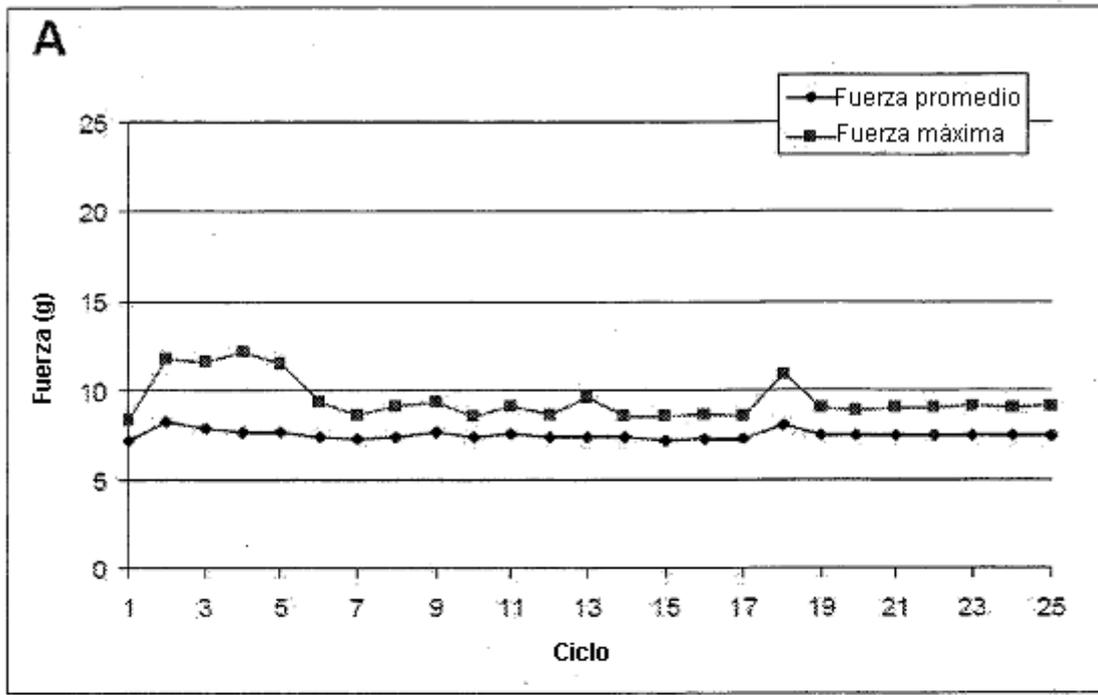


FIGURA 1B

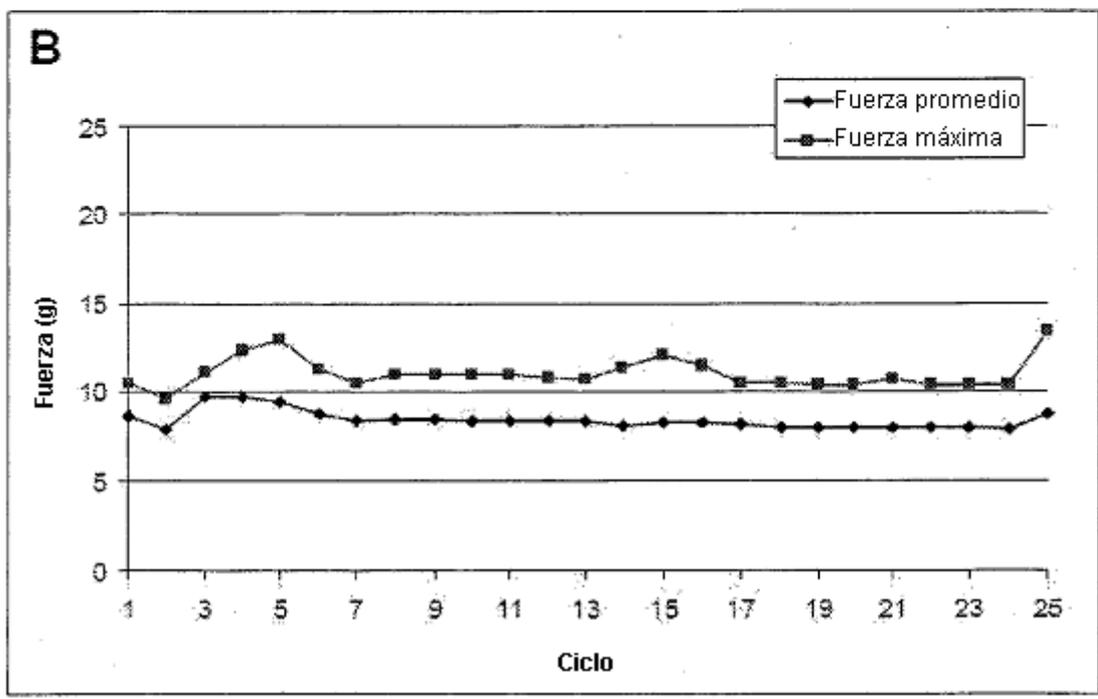


FIGURA 1C

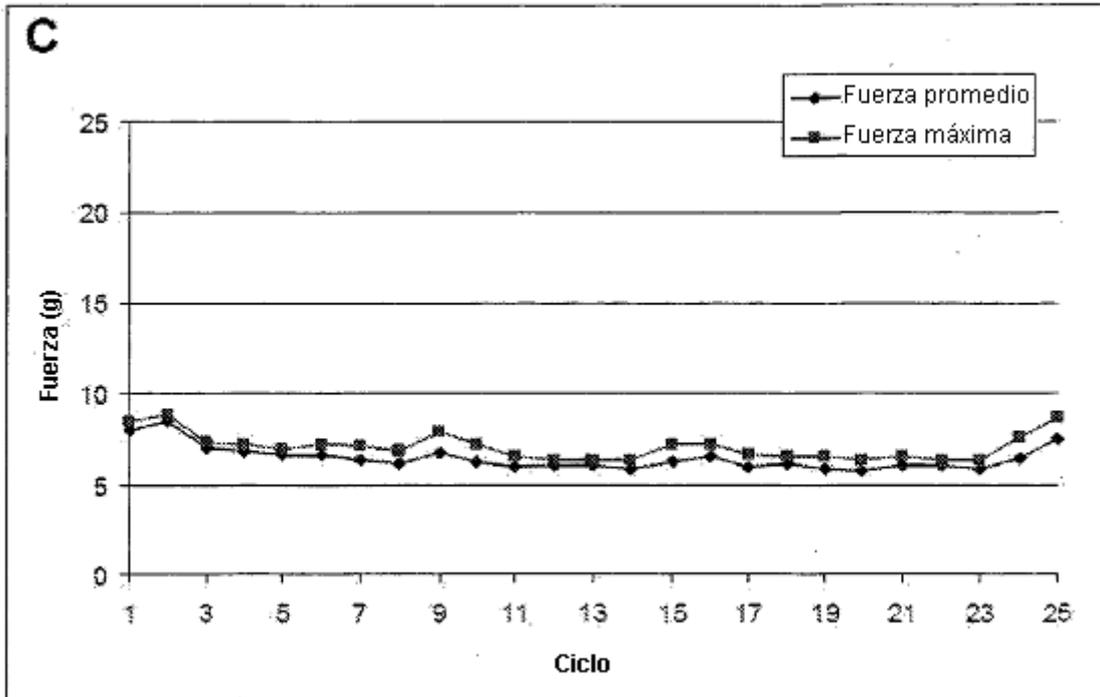


FIGURA 1D

