

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 249**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44 (2006.01)

C25D 13/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2007** E 14166141 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** EP 2813553

54 Título: **Formación de películas orgánicas electroinjetadas sobre la superficie de superficies conductoras o semiconductoras eléctricamente**

30 Prioridad:

28.02.2006 US 776929 P

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

08.06.2020

73 Titular/es:

**ALCHIMEDICS (100.0%)
9 Avenue Paul Verlaine
38030 Grenoble, FR**

72 Inventor/es:

BUREAU, CHRISTOPHE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 765 249 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

Formación de películas orgánicas electroinjetadas sobre la superficie de superficies conductoras o semiconductoras eléctricamente.

La presente invención se refiere al campo de los revestimientos superficiales orgánicos, presentando dichos revestimientos la forma de películas orgánicas sobre superficies. Más concretamente, se refiere a la utilización de soluciones seleccionadas convenientemente para permitir la formación simple y reproducible de películas orgánicas mediante injerto electroquímico (o electroinjerto) sobre una superficie o una parte o partes de una superficie que es eléctricamente conductora o semiconductoras.

Existen varias técnicas en la técnica anterior para conseguir el depósito de películas orgánicas delgadas sobre sustratos, cada una de las cuales se basa en una familia o clase específica de moléculas precursoras. El procedimiento de formación de un revestimiento mediante centrifugación o "revestimiento por centrifugación", mediante inmersión ("revestimiento por inmersión") o mediante vaporización ("revestimiento por pulverización") no requieren que las moléculas que se depositan presentar ninguna afinidad particular para el sustrato de interés. En efecto, el mero procedimiento mismo permite obtener una película sobre la superficie, la cohesión del cual se debe principalmente a la energía de cohesión de la película, que puede reforzarse mediante un postratamiento, por ejemplo mediante entrecruzamiento, con el fin de mejorar su estabilidad.

Resulta posible incrementar la estabilidad de la interfaz en dichos procedimientos mediante la utilización de moléculas específicas que pueden experimentar autoensamblaje sobre la superficie. Estas moléculas son conocidas a partir de la técnica anterior como moléculas que dan lugar a monocapas autoensambladas o MAE (Ulman A., "Year introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett films to coil-assembly", Boston, Academic Press, 1991). Habitualmente no existe ninguna relación directa entre el autoensamblaje, que describe esencialmente la interacción lateral entre moléculas contiguas que se encuentran en una disposición de empaquetamiento más o menos estrecha, y el hecho de que la capa "estrechamente empaquetada" globalmente presente una afinidad para la superficie subyacente. En muchos ejemplos, dichas monocapas estrechamente empaquetadas también se han obtenido con moléculas mono- o difuncionales, un extremo de las cuales presenta una fuerte afinidad para la superficie: se obtienen cepillos monocapa con una densidad elevada de moléculas sobre la superficie, aunque estas moléculas presenten una interacción lateral limitada y, por lo tanto, no pueden considerarse autoensamblantes. Aunque el mecanismo subyacente que explica la formación de una monocapa es diferente en los dos casos, aparentemente existe una tendencia a denominar capas ultradelgadas (posiblemente monocapas) MAE a capas que de hecho se forman mediante enlaces fuertes sobre la superficie, con una densidad elevada de enlaces sobre la superficie. Las "verdaderas" MAE, con sólo interacciones laterales, apuntan a una interacción reducida (o nula) en la interfaz, mientras que las moléculas mono- o difuncionales añadidas a una formulación por inmersión o pulverización pueden presentar un efecto claro al fortalecer la interfaz a través de puntos de anclaje. Debido a que la unión de dichas moléculas mono- o difuncionales es importante para este fortalecimiento, deberá considerarse el par precursor-superficie de manera global. A título de ejemplo, las moléculas que contienen azufre es conocido que presentan una fuerte afinidad para el oro, la plata o el cobre; los silanos trihalógeno para óxidos como el sílice o la alúmina; las moléculas poliaromáticas, para el grafito o los nanotubos de carbono, etc. En todos los casos, la formación de una película se basa en una interacción físicoquímica específica, que puede pasar a ser una reacción química, entre una parte de la molécula precursora (el átomo de azufre en el caso de los tioles, por ejemplo) y determinados sitios "receptores" sobre la superficie. Pueden obtenerse, en casos favorables, capas ultradelgadas (<10 nm) a temperatura ambiente mediante pulverización o inmersión.

Sin embargo, debido a que la formación de los enlaces en la interfaz se relaciona en gran medida con tanto el precursor como la superficie, los pares favorables de hecho se encuentran muy limitados, a situaciones prácticamente "ideales". Los silanos dan lugar a enlaces interfaciales Si-O-Si, que probablemente son de los enlaces químicos más fuertes que existen, aunque estos enlaces son fácilmente hidrolizados a temperatura ambiente en agua. El tiol da lugar a enlaces bastante fuertes sobre las superficies de oro, pero se desorbe fácilmente a 60°C o en un buen solvente a temperatura ambiente, o de otra manera tan pronto como se pone en contacto con un medio líquido que contenga un oxidante del grupo tiol. Globalmente, las posibilidades de utilización de moléculas autoensamblantes y/o mono- o difuncionales con el fin de obtener una buena adherencia sobre metales y/o superficies semiconductoras son muy limitadas. Lo anterior resulta más evidente en el caso de que dichas superficies se obtengan mediante algunas técnicas específicas tales como el bombardeo de iones ("sputtering") o mediante deposición física o química de vapor, ya que dicha superficie obtenida habitualmente es no estequiométrica y presenta una composición no estándar.

Sin embargo, al considerar casos favorables, dichas técnicas de pulverización e inmersión resultan muy versátiles, aplicables a la mayoría de tipos de superficie y relativamente reproducibles. Sin embargo, no inducen ninguna unión eficaz entre la película y el sustrato (aparte de un mera adsorción física) y el grosor de las películas resulta difícil de controlar, en particular en el caso de que la diana sean capas ultradelgadas (<20 nanómetros). Además, las técnicas de revestimiento mediante centrifugación permiten producir depósitos uniformes únicamente en el caso de que la superficie que debe recubrirse sea principalmente plana (ver la solicitud de patente francesa n° FR2843757). La calidad de las películas (en términos de homogeneidad y capacidad de conformación) obtenidas mediante revestimiento por pulverización se relaciona con la humectación del sustrato con el líquido pulverizado, ya que el depósito resulta

esencialmente filmogénico únicamente al fusionarse las gotas de líquido sobre la superficie. De esta manera, para un polímero dado, generalmente sólo existen unos pocos solventes orgánicos capaces de proporcionar resultados satisfactorios en términos de control de tanto la homogeneidad como la capacidad de conformación del revestimiento.

5 Otras técnicas de formación de un revestimiento orgánico sobre la superficie de un soporte, tales como la deposición de plasma descrita en, por ejemplo, los artículos de Konuma M., "Film deposition by plasma techniques", Springer Verlag, Berlín, 1992, y de Biederman H. y Osada Y., "Plasma polymerization processes", Elsevier, Amsterdam, 1992, o la activación fotoquímica, se basan en un principio similar: la generación de un derivado inestable de una molécula precursora en la proximidad de la superficie, la evolución de la cual finalmente conduce a la formación de una película sobre dicha superficie. La deposición de plasma habitualmente no requiere que los precursores presenten ninguna propiedad química particular; la fotoactivación requiere la utilización de precursores fotosensibles, la estructura de los cuales se modifica bajo irradiación.

15 Dichas técnicas habitualmente conducen a la formación de películas adherentes sobre la superficie tratada, aunque generalmente resulta difícil, en caso de que resulte posible, distinguir si dicha adhesión se debe a un entrecruzamiento de una película topológicamente cerrada en torno al objeto o a la formación real de enlaces en la interfaz entre la película y la superficie.

20 El electroinjerto de polímeros es una técnica alternativa basada en la formación de una capa de polímero sobre una superficie *in situ*, es decir, a partir de un baño de precursores y no de un polímero presintetizado. La superficie que debe recubrirse se polariza eléctricamente y sirve como iniciador de polimerización, lo que provoca la polimerización en superficie mediante reacciones en cadena de propagación (S. Palacin y Al, "Molecule-to-metal bonds: electrografting polymers on conducting surfaces", ChemPhysChem 10:1468, 2004).

25 Lo que resulta interesante es que la reacción de la superficie polarizada con el primer monómero es una etapa que crea un enlace químico que después se estabiliza mediante la propagación mediante polimerización: la presencia de la película al final del procedimiento es, de esta manera, una prueba directa o huella del enlace químico que existe entre la película y la superficie. Según el mecanismo de reacción, no puede existir una película de polímero sobre la superficie en el caso de que no se produzca transferencia de cargas y formación de enlace con los primeros monómeros.

35 Las moléculas "vinílicas" pobres en electrones, es decir, que portan un grupo funcional aceptor de electrones, tal como acrilonitrilos, acrilatos, vinilpiridinas, etc., resultan particularmente adaptados para dicho procedimiento, que se produce a través de un mecanismo de propagación aniónica.

El mecanismo de reacción de la electroinjertación se ha descrito en particular en los artículos de C. Bureau et al., Macromolecules 30:333, 1997; C. Bureau y J. Delhalle, Journal of Surface Analysis 6(2):159, 1999, y C. Bureau et al., Journal of Adhesion 58:101, 1996.

40 El crecimiento de la capa de polímero se produce mediante propagación aniónica en la electroinjertación catódica. Este crecimiento es detenido en particular por protones, e incluso se ha demostrado que el contenido de protones constituye el parámetro principal que controla la formación de polímero en solución; la información obtenida durante el curso de la síntesis, en particular la forma y las características de los voltamogramas registrados durante la síntesis (ver, en particular, el artículo de C. Bureau, Journal of Electroanalytical Chemistry 479:43, 1999).

45 Los residuos de agua, y más generalmente los protones lábiles de los solventes próticos, constituyen fuentes de protones perjudiciales para el crecimiento aniónico de las cadenas poliméricas, tanto en solución como sobre la superficie. Tal como se indica en la patente nº FR2860523, sin embargo resulta preferible, para optimizar el grosor de las películas electroinjertadas, realizar el electroinjerto de los monómeros vinílicos en un baño que contenga por lo menos 50 ppm de agua, e idealmente aproximadamente 1.000 ppm de agua, es decir, en un baño electrolítico que contenga aproximadamente tanta agua como el soporte electrolito, o más. Este resultado inesperado deriva del hecho de que existen dos tipos de polimerización en competición en la electroinjertación: (i) el crecimiento de las cadenas partiendo de un iniciador sobre la superficie, es decir, el crecimiento acoplado con la injertación misma, (ii) el crecimiento de la cadena resultante de la dimerización del anión radical desorbido (C. Bureau, Journal of Electroanalytical Chemistry 479:43, 1999): este crecimiento se lleva a cabo en solución, independientemente de una superficie, y puede dar lugar a películas en el caso de que la concentración local de dicho polímero formado en solución exceda su umbral local de solubilidad en la proximidad de dicha superficie. Esta película es, en general, no adherente y puede eliminarse de la superficie simplemente enjuagando con un buen solvente del polímero (en casos en los que la electroinjertación se lleve a cabo en un buen solvente del polímero, habitualmente ni siquiera es visible en la superficie final, que únicamente porta la capa electroinjertada). La competición entre estas dos reacciones de polimerización en general favorece cinéticamente la reacción en solución, que es una reacción homogénea comparado con la reacción en superficie, que es heterogénea. En la proximidad de la superficie, el medio se encuentra empobrecido en monómeros, especialmente debido a la polimerización en solución, que "ahoga" la polimerización resultante de la injertación. Se cree que los protones añadidos al medio de reacción mediante la adición de agua permiten limitar dicho desequilibrio mediante la "parada" de la reacción principal, es decir, la polimerización en solución, en beneficio de la reacción en superficie, mediante el mantenimiento de una concentración local de

monómero en proximidad de la superficie más alta que en ausencia total de agua. Este mecanismo, que afirma que "más agua es mejor", aunque más bien antiintuitivo para una polimerización controlada por aniones, permite explicar todas las observaciones, incluyendo los muy peculiares voltamogramas obtenidos en estos modos "no apróticos" de electroinjertación.

Sin embargo, dicho modo se observa únicamente para concentraciones de protones que no exceden de unos cuantos cientos o unos cuantos miles de ppm en agua, por encima de las cuales se anula el crecimiento que parte de la superficie misma y no se forma película electroinjertada sobre la superficie. En la práctica, prácticamente resulta más difícil mantener una solución con un contenido de agua dado que mantenerla con un contenido de agua muy bajo, tal como ocurre al mantener, por ejemplo, la solución anteriormente indicada en contacto con tamices moleculares recién preparados.

Globalmente, en el caso de que puedan generarse enlaces químicos sobre sustratos conductores o semiconductores mediante electroinjertación de diversos precursores partiendo de soluciones orgánicas, sigue existiendo la dificultad de obtener, gracias a dichas reacciones, dichas películas partiendo de soluciones que resultarían fáciles de preparar y controlar debido a que los mecanismos de reacción subyacentes (polimerización de tipo aniónico) no permiten trabajar con soluciones que contienen un contenido arbitrario de agua.

Hasta hoy, sólo las sales de arildiazonio permitieron un enfoque en solución a dicho problema. De esta manera, tal como se indica en, por ejemplo, la solicitud de patente francesa FR2804973, el electroinjerto de precursores tales como las sales de arildiazonio, que portan una carga positiva, se lleva a cabo gracias a una reacción de corte tras la reducción del catión, proporcionando un radical que se adsorbe químicamente sobre la superficie. Al igual que en el caso de la electroinjertación de polímeros, la reacción de electroinjertación de las sales de arildiazonio es electroiniciada y conduce a la formación de enlaces químicos en la interfaz. Alternativamente a la electroinjertación de monómeros vinílicos, la electroinjertación de las sales de arildiazonio no requiere acoplar una reacción química a la transferencia de cargas para estabilizar la especie adsorbida químicamente ya que esta última especie es neutra eléctricamente. De esta manera, la electroinjertación de sales de arildiazonio conduce directamente a un enlace superficie/arilo que es estable. Se ha demostrado, en particular en la solicitud de patente francesa FR2829046, que las sales de arildiazonio conducen a películas orgánicas muy delgadas que son conductoras de la electricidad y que, de esta manera, pueden crecer sobre sí mismas; tras conseguir la injertación de una primera película de arilo sobre la superficie inicial mediante electrocorte + quimiosorción, la película crece mediante una reacción electrosostenida, es decir, una reacción en la que se forma más película de polímero a medida que fluye más corriente a través del electrodo. Como resultado, dichas películas habitualmente resultan más difíciles de controlar, en particular con respecto a su grosor.

Se ha observado (ver X. Zhang y J.P. Bell, *Journal of Applied Polymer Science* 73:2265, 1999) que la electrorreducción de una solución que contiene una sal arildiazonio y un monómero vinílico puede conducir a la formación de una película polimérica de dicho monómero sobre la superficie con la condición de que dicho polímero sea insoluble en el solvente utilizado para la electrosíntesis. Una de las ventajas de la mezcla de arildiazonio y monómeros vinílicos, según se reivindica en dicho artículo, es que el polímero puede obtenerse mediante electrosíntesis sin necesidad de aplicar los elevados voltajes catódicos necesarios para conseguir la electrorreducción del monómero vinílico: resulta suficiente obtener la reducción de las sales de arildiazonio, las cuales seguidamente se utilizan como iniciadores de una polimerización de tipo radical. Zhang et al. (*op. cit.*) en efecto han observado que mediante la polarización a potencial constante (-0,8 V/SCE) de una solución acuosa que contiene una sal de arildiazonio a una concentración de aproximadamente 10^{-2} moles/l y de acrilamida, no se detecta formación de ninguna película sobre la superficie de un testigo de acero, aunque sí la formación abundante de polímero en solución. Interpretaron estos datos argumentando que la poli(acrilamida) era soluble en agua. Por el contrario observaron que, llevando a cabo la polarización a potencial constante (-1,0 V/SCE) de una solución acuosa que contenía una sal de arildiazonio a una concentración de aproximadamente 5×10^{-3} moles/l y una mezcla de acrilonitrilo y metacrilato de metilo a concentraciones de 0,24 y 0,36 moles/l, respectivamente, se formaba una película blanquecina sobre la superficie de un testigo de acero similar, revelando una película muy gruesa. Tras 30 minutos de electrolisis, se estimó que el grosor de la película era de 1 micrómetro, que es significativamente superior al que puede conseguirse mediante electroinjertación de simplemente los monómeros vinílicos. Interpretaron este resultado como indicativo de que el copolímero formado, la estructura del cual se identificó mediante espectroscopía de absorción de infrarrojos de reflexión con ángulo variable, era completamente insoluble en agua y había precipitado sobre la superficie.

Estos resultados resultan interesantes para el experto en la materia que desea obtener películas poliméricas sobre sustratos metálicos. Sin embargo, la reacción de injertación o formación de enlaces fuertes, que constituía una de las características sobresalientes de las reacciones de electroinjertación, desaparece bajo las condiciones operativas seleccionadas por Zhang et al., quienes consiguieron la formación de la película mediante precipitación sobre la superficie.

Otros documentos relevantes de la técnica anterior son los documentos US 2005/255631 A1 y US 2002/036146 A1.

La presente invención revela un modo operativo en el que resulta posible llevar a cabo fácilmente una electroinjertación real de un polímero partiendo de soluciones de precursores que resultan fáciles de preparar y controlar, en particular

gracias a:

- (i) un protocolo de aplicación del potencial de electrodo que fuerza la reacción de injertación,
- 5 (ii) la utilización de un medio electrolítico que es por lo menos un buen hinchador del polímero formado, o incluso un buen solvente de dicho polímero.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permite la electroinjertación sobre todos los sustratos conductores o semiconductores o sobre cualquier parte de una superficie de compuesto, de películas orgánicas, y en particular poliméricas, con un grosor de entre el nanométrico y unos cuantos micrómetros, y preferentemente de entre aproximadamente 10 nanómetros y 1 micrómetro.

Dichas películas orgánicas pueden resultar útiles por sus propiedades intrínsecas o como capas inferiores o capas de interfaz para la fijación de materiales adicionales, en caso necesario, posiblemente mediante otros medios tales como el revestimiento por inmersión, el revestimiento por pulverización o el revestimiento mediante centrifugación.

Tal como se describe en la patente FR2843757, un buen refuerzo de la adhesión de una capa funcional, por ejemplo orgánica, puede obtenerse gracias a una capa inferior orgánica injertada (y en particular polimérica) en el caso de que ésta última presente un grosor de por lo menos aproximadamente unas cuantas decenas o de un centenar de nanómetros: esta longitud es del orden del radio de giro de la mayoría de polímeros conocidos, por lo que una capa inferior con un grosor de por lo menos esta longitud resulta teóricamente suficiente para permitir la interdigitación del polímero de la capa funcional en la capa inferior injertada, es decir, para permitir la formación de por lo menos un bucle de polímero de la capa funcional dentro de la capa inferior injertada. Brevemente, aparentemente está establecido que puede obtenerse una mejor adhesión con capas inferiores delgadas a ultradelgadas con la condición de que se encuentren injertadas en la superficie, en comparación con capas relativamente gruesas como las descritas en la técnica anterior.

Tal como se describe en la patente FR2837842 puede resultar interesante incluso obtener películas de polímero electroinjertado que no son de vinilo (polietilenglicol (PEG), poli(dimetilsiloxano) PDMS, etc.), de macromoléculas que no son polímeros (dextrano, proteínas, ADN, etc.) o de macroobjetos que no son macromoléculas (nanotubos de carbonos, fullerenos, agregados inorgánicos, etc.). Pueden utilizarse en la presente invención los mismos precursores de vinilo descritos en la patente FR2837842, y en adelante se utilizan los términos monómero o monómero de vinilo sin precisiones adicionales, entendiéndose que el monómero anteriormente indicado puede seleccionarse de entre todos los tipos de precursores ya listados en la patente FR2837842.

La presente invención se basa en el hecho de que al aplicar un protocolo de potencial de electrodo dependiente del tiempo, con la condición de que este protocolo incluya desviaciones catódicas a potenciales que son superiores a un determinado umbral, con un electrodo sumergido en un baño electrolítico que comprende por lo menos una sal de diazonio y por lo menos un monómero, puede obtenerse, tras el enjuague, la formación de una película polimérica adherente de dicho monómero.

Un primer objetivo de la invención es una superficie, una parte de una superficie, que es eléctricamente conductora o semiconductor que comprende una película orgánica, electroinjertada sobre dicha superficie, una parte de dicha superficie, por electrorreducción de una solución que comprende por lo menos una sal de diazonio, glicerol y por lo menos un monómero o macroobjeto que comprende un grupo que puede estar implicado en reacciones en cadena de propagación y que es precursor de dicha película orgánica.

El primer objeto de la invención es preparado mediante un procedimiento de injerto de una película orgánica sobre una superficie eléctricamente conductora o semiconductor por electrorreducción de una solución, que comprende las etapas siguientes:

- a) preparación de una solución que contiene por lo menos una sal de diazonio, glicerol y un monómero que porta por lo menos un grupo funcional polimerizable en cadena, o un macroobjeto tal como se ha definido anteriormente, que es precursor de dicha película orgánica,
- 55 b) electrolizar dicha solución en una celda de electrolisis utilizando la superficie conductora o semiconductor que debe recubrirse a modo de electrodo de trabajo y por lo menos un contraelectrodo, de manera que resulta, mediante la aplicación de por lo menos un protocolo que consiste de una polarización eléctrica de la superficie mediante la aplicación de un potencial variable en por lo menos un intervalo de valores que son más catódicos que el potencial de reducción o de pico de todas las sales de diazonio en dicha solución, en un revestimiento injertado de dicha película orgánica en dicha superficie.
- 60

Se aplica ventajosamente por lo menos un protocolo en modo de escaneado de voltametría cíclica (EVC).

65 En por lo menos un protocolo se aplica ventajosamente en la superficie una corriente de trabajo variable.

Según la presente invención, el monómero es un compuesto portador de por lo menos un grupo funcional polimerizable en cadena. El grupo polimerizable puede contener una diversidad de fracciones polimerizables, tales como dobles enlaces, ciclos (polimerización mediante apertura del ciclo) o grupos funcionales. En una forma de realización preferida, el monómero es un monómero vinílico. En otra forma de realización preferida, el monómero es un compuesto cíclico polimerizable, tal como una lactona.

El umbral bajo consideración en la presente invención es el potencial de reducción del arildiazonio en la solución.

Tal como se detalla en los ejemplos, a continuación, puede obtenerse una película adherente de metacrilato de polihidroxietilo (poli-HEMA) mediante el escaneado voltamétrico de una superficie (acero inoxidable, película delgada de TiN, Nitinol) en una solución que contiene tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio a una concentración de 10^{-2} moles/l y HEMA a una concentración de 2 moles/l (solvente=DMF/agua) en un intervalo de potenciales de entre -0,1 V/ECS y -1,2 V/ECS a una velocidad de escaneo de 100 mV/s. P-HEMA es un polímero muy hidrofílico que es altamente soluble en agua: los datos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) muestran, sin embargo, que la capa de poli-HEMA obtenida mediante el procedimiento de la presente invención sigue totalmente hinchada por agua y permite la conducción iónica. Lo anterior supone una prueba de que esta película presenta un nivel de entrecruzamiento reducido o nulo, y que su adhesión sobre la superficie es el resultado de la formación de enlaces con el metal subyacente. Por ello, los presentes inventores utilizan en adelante el término electroinjertación del polímero, aunque referido a un injerto que se obtiene mediante la electrorreducción de una solución que contiene tanto un monómero que puede experimentar reacción en cadena de propagación como una sal de diazonio, encontrándose ésta última preferentemente a concentración baja.

Es un resultado sólido de la presente invención que también puede aplicarse el mismo procedimiento a monómeros que habitualmente experimentan crecimiento aniónico prácticamente de manera exclusiva, tales como monómeros que pueden experimentar polimerización por apertura de anillos, por ejemplo lactonas tales como la ϵ -caprolactona o láctidos tales como los ácidos láctico o glicólico. Estos monómeros tienen en común con los vinílicos que experimentan reacción en cadena de propagación, y de esta manera pueden describirse como monómeros "polimerizables en cadena", aunque al contrario que los vinílicos, es conocido que presentan una mayor tendencia, aunque no exclusivamente, al crecimiento aniónico.

Sin embargo, se observa que con la polarización de escaneo voltamétrico de un testigo de acero inoxidable de tipo 316L en una solución acuosa que contiene tetrafluoroborato de 4-nitrofenil-diazonio a una concentración de 10^{-2} moles/l y L-diláctico a una concentración de 0,5 moles/l, en un intervalo de potencial de entre -0,2 V/ECS y -2,8 V/ECS, a una velocidad de escaneo de 100 mV/s, una película de ácido poliláctico (APL) con un grosor de prácticamente 1,1 μm , se forma sobre la superficie del testigo. La película resiste el enjuague en agua, incluso bajo sonicación, lo que indica pudo obtenerse una fuerte adhesión mediante injertación. Este tipo de película resulta muy interesante en biomedicina debido a que el APL es una película biodegradable.

De esta manera, puede considerarse que la presente invención se basa en el hecho de que, al aplicar un protocolo de potencial de electrodo dependiente del tiempo, con la condición de que este protocolo incluya desviaciones catódicas a potenciales que son superiores a un umbral determinado, con un electrodo sumergido en un baño electrolítico que comprende por lo menos una sal de diazonio y por lo menos un compuesto monomérico, es decir, un compuesto de tipo molecular que porta por lo menos un grupo funcional polimerizable en cadena, puede obtenerse, tras el enjuague, la formación de una película polimérica adherente basada en dicho monómero.

Los ejemplos, a continuación, ilustran las ventajas principales producidas por la utilización del procedimiento de la presente invención:

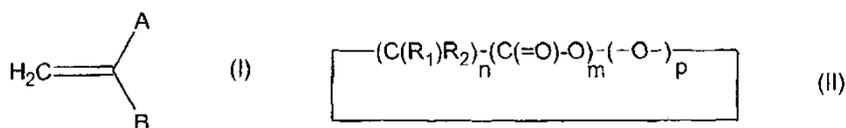
- (i) el procedimiento puede aplicarse a todas las superficies eléctricamente conductoras y semiconductoras, tales como acero inoxidable de tipo 316L, aleaciones de cobalto-cromo, superficies de titanio, nitruro de titanio, etc.,
- (ii) el procedimiento permite la producción versátil de capas de homopolímero con propiedades a demanda: capas hidrofílicas con HEMA (metacrilato de hidroxietilo) como monómero, capas de hidrofóbicas con BUMA (metacrilato de butilo) como el monómero,
- (iii) el procedimiento permite la producción versátil de capas de copolímero con propiedades a demanda: capas hidrófilas a hidrófobas con copolímeros de proporción variable de BUMA y MPC (2-metacrilatoiloxetilfosforilcolina) como los monómeros,
- (iv) el procedimiento permite la producción versátil de capas orgánicas preparadas a partir de polímeros no vinílicos: capas de PEG (polietilenglicol) o PDMS (poli(dimetilsiloxano)) a partir de monómeros de metacrilato telequímico de PEG y PDMS,
- (v) el procedimiento permite la producción versátil de polímero partiendo del tipo de polimerización de apertura de anillos de monómeros cíclicos tales como el ácido láctico, el ácido glicólico, la ϵ -caprolactona, etc.

- (vi) el procedimiento lleva a cabo la injertación real de la capa de polímero sobre la superficie, tal como ilustra el hecho de que una capa de poli-HEMA obtenida según la presente invención se encuentra totalmente hinchada con agua y, de esta manera, no se encuentra meramente entrecruzada e insoluble sobre la superficie: las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) demuestran que la impedancia electroquímica de una superficie de TiN en un medio de NaCl resulta muy poco modificada por una capa de poli-HEMA de 100 nm obtenida mediante electroinjertación, lo que demuestra que la corriente iónica a través de la película todavía se encuentra activa y que la capa de polímero es permeable y no constituye una capa de barrera insoluble al agua,
- (vii) el procedimiento permite la formación de capas de polímero injertado delgadas que pueden utilizarse como cebadores de adhesión para capas mucho más gruesas que se pulvericen sobre las primeras: lo anterior queda ilustrado por una capa de poli-BUMA de 150 nm electroinjertada sobre un testigo de acero inoxidable de tipo 316L, que elimina la delaminación de una capa de APL de 5 μm extendida sobre ella cuando se somete a tracción el testigo,
- (viii) el procedimiento permite la formación de capas injertadas compuestas esencialmente del polímero buscado. Al contrario de lo esperado, la electroreducción del diazonio y el crecimiento sobre los nitrofenilenos sobre sí mismos no predomina sobre el inicio de las reacciones de polimerización del monómero.

Breve descripción de las figuras

- Figura 1: primer (línea negra) y último (línea de puntos) voltamograma cíclico de la solución, los cuales demuestran la formación de película delgada.
- Figura 2: evolución del grosor de películas obtenidas a partir de MMA y tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio en presencia de tetraacrilato de pentaeritritol en testigos de acero inoxidable según el número de ciclos electroquímicos. Abscisas: número de ciclos, ordenada: grosor de la película (A).
- Figura 3: grosor de película de p-BUMA sobre 316L como función del potencial de terminal catódico (concentración de DNO_2 es 10^{-2} moles/l).
- Figura 4: grosor de película de p-BUMA sobre 316L como función del potencial de terminal catódico (concentración de DNO_2 es 10^{-3} moles/l).
- Figura 5: $(\text{C}=\text{O})/(\text{NO}_2)$ (IR) como función del potencial del terminal catódico. Concentración de DNO_2 es 10^{-2} moles/l.
- Figura 6: $(\text{C}=\text{O})/(\text{NO}_2)$ (IR) como función del potencial del terminal catódico. Concentración de DNO_2 es 10^{-3} moles/l.
- Figura 7: circuito eléctrico equivalente.
- Figura 8: comparación entre los módulos de impedancia de un testigo de TiN desnudo con los de un testigo recubierto con una capa de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio y con los del mismo testigo recubierto tras el secado durante 24 h a 30°C bajo presión reducida. Abscisa: frecuencia (hercios), ordenada: módulo ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$).
- Figura 9: comparación entre ángulos de fase de un testigo de TiN desnudo con los de un testigo recubierto con una capa de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio y con los del mismo testigo recubierto tras el secado durante 24 h a 30°C bajo presión reducida. Abscisa: frecuencia (hercios), ordenada: ángulo de fase (grados).
- Figura 10: respuesta corregida a tensión/estrés del testigo en el aparato INSTRON, con y sin una capa inferior electroinjertada de poli-BUMA. Abscisa: deformación real, ordenada: tensión/estrés real (MPa).

Según dicho procedimiento, los monómeros elegibles para la presente invención preferentemente se seleccionan de entre monómeros de vinilo activado y las moléculas cíclicas cortables mediante ataque nucleofílico que presentan las fórmulas (I) y (II), respectivamente:



en las que:

- 5 - A, B, R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C4, un grupo nitrilo, una función orgánica seleccionada de entre las funciones hidroxilo, amina: -NH_x con x=1 o 2, amonio, tiol, ácidos carboxílicos y sus sales, éster, amida, C(=O)NH_y en la que y=1 o 2, imida, imido-éster, haluro de ácido: C(=O)X en el que X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo, anhídrido de ácido: -C(=O)OC(=O), aminoácidos, ácidos fosfónicos y sus sales, ácidos fosfóricos y sus sales, fosfonilcolina y sus derivados, ácidos sulfónicos y sus sales, ácido sulfúrico y sus sales, nitrilo, succinimida, ftalimida, isocianato, epoxi, siloxano: -Si(OH)_z en el que z es un número entero comprendido entre 1 y 3, inclusive, benzoquinona, carbonil-diimidazol, paratoluenosulfonilo, cloroformiato de para-nitrofenilo, etileno y vinilo, aromáticos y en particular tolueno, benceno, halógeno-benceno, piridina, pirimidina, estireno, o halógeno-estireno y sus equivalentes sustituidos, siendo un grupo funcional capaz de acomplejar cationes y en particular cationes reducibles de metales tales como, por ejemplo, cobre, hierro y níquel; estructuras moleculares sustituidas y/o funcionalizadas partiendo de dichos grupos funcionales; grupos térmica o fotoquímicamente cortables, tales como sales de diazonio, peróxidos, nitrenos, azidas, nitroso-anilidas, alcoxiaminas y en particular 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), benzofenona y sus derivados, ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos; grupos electroactivos y en particular precursores de polímero conductor tales como anilina, tiofeno, metiltiofeno, bis-tiofeno, pirrol, etilén-dioxotiofeno (EDOT) y análogos, así como grupos electrocortables tales como sales de diazonio, sulfonio, fosfonio y yodonio, así como mezclas de monómeros que contienen los grupos anteriormente indicados;
- 10 - la línea recta de la fórmula (II) representa un radical alquilo C3-C10,
- 15 - n, m y p, idénticos o diferentes, son números enteros comprendidos entre 0 y 20, ambos inclusive, con la condición de que n, m y p no son simultáneamente 0.

También pueden utilizarse otras moléculas cíclicas cortables mediante ataque nucleofílico. Por ejemplo, el monómero puede ser un compuesto cíclico que contiene una amina y/o una amida, tal como un lactamo.

30 En la notación anteriormente indicada, R₁ y R₂ son grupos que dependen implícitamente de un índice i no indicado, estando comprendido i entre 0 y n. Lo anterior expresa el hecho de que los grupos R₁ y R₂ pueden ser de hecho diferente uno de otro (C(R₁)R₂) en la estructura de las moléculas cíclicas de fórmula (II), es decir, la notación (C(R₁)R₂)_n no se refiere a la repetición del mismo motivo (C(R₁)R₂) sino a la sucesión de grupos de tipo (C(R₁)R₂), en los que R₁ y R₂ están incluidos en la lista anteriormente indicada.

35 Entre los grupos funcionales de los monómeros de vinilo activado de fórmula (I) anteriormente indicada que son capaces de acomplejar cationes, pueden indicarse en particular amidas, éteres, carbonilos, carboxilos y carboxilato, fosfinas, óxidos de fosfina, tioéteres, disulfuros, ureas, éteres corona, coronas aza, coronas tio, criptandos, sepulcrats, podands, porfirinas, calixarenos, biperidinas y terpiridinas, quinolinas, compuestos ortofenantrolina, naftoles, isonaftoles, tioureas, sideróforos, antibióticos, etilenglicol y ciclodextrinas.

40 Entre los monómeros de vinilo activado de fórmula (I) anteriormente indicados pueden indicarse en particular acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, etilo, propilo y butilo, metacrilato de hidroxietil hidroxipropil glicidilo, acrilamidas y en particular metacrilamidas de aminoetil, propilo, butilo, pentilo y hexilo, cianocrilatos, diacrilatos o dimetacrilatos, triacrilatos o trimetacrilatos, tetracrilatos o tetrametacrilatos (tales como tetrametacrilato de pentaeritritol), ácido acrílico y metacrílico, estireno y sus derivados, paracloroestireno, pentafluoroestireno, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, vinil-acrililo, haluros de metacrililo, divinilbenceno (DVB) y de manera más general, agentes reticulantes a base de vinilo o de metacrilato o de acrilato y sus derivados.

45 Entre las moléculas cíclicas cortables de fórmula (II), anteriormente indicada, pueden indicarse en particular epoxis, lactonas y en particular butirolactonas, la ε-caprolactona y sus derivados, oxiranos y las mezclas y derivados de los mismos.

50 Otro procedimiento para injertar una película orgánica en una superficie eléctricamente conductora o semiconductor se realiza mediante electrorreducción de una solución, en la que la solución comprende por lo menos una sal de diazonio y un monómero cíclico que experimenta polimerización mediante corte por ataque nucleofílico, de fórmula (II). El polímero se selecciona en particular de entre el grupo que consiste de ácido láctico, ácido glicólico y ε-caprolactona. De manera similar, los macroobjetos pueden estar unidos a una superficie eléctricamente conductora o semiconductor mediante electroinjección. Para los fines de la presente invención, el término "macroobjeto" pretende referirse a cualquier macroestructura polimérica o no polimérica funcionalizada con por lo menos un grupo que puede participar en las reacciones en cadena de propagación, es decir, perteneciente a la familia de los grupos vinílicos o de las moléculas cíclicas cortables, tales como las indicadas anteriormente. A continuación dichos grupos se denominan "polimerizables en cadena", por analogía con los monómeros polimerizables en cadenas indicados anteriormente.

55 En la presente forma de realización, un objeto de la invención se consigue mediante un procedimiento para injertar

una película orgánica en una superficie eléctricamente conductora o semiconductor mediante electrorreducción de una solución, que comprende las etapas siguientes:

- 5 a) preparar una solución que contiene por lo menos una sal de diazonio, glicerol, y macroobjetos, que son precursores de dicha película orgánica,
- 10 b) electrolizar dicha solución en una celda de electrolisis utilizando la superficie conductora o semiconductor que debe recubrirse a modo de electrodo de trabajo y por lo menos un contraelectrodo, de manera que resulta, mediante aplicación de por lo menos un protocolo que consiste de una polarización eléctrica de la superficie mediante la aplicación de un potencial variable en por lo menos un intervalo de valores que son más catódicos que el potencial de reducción o de pico de todas las sales de diazonio en dicha solución, en un revestimiento injertado de dicha película orgánica sobre dicha superficie.

15 Puede ser, por ejemplo, cualquier polímero entrecruzado o no entrecruzado que ha sido funcionalizado en el extremo de su cadena o a lo largo de la misma, o en zonas de entrecruzamiento, o cualquier macromolécula total o parcialmente funcionalizada, o un objeto de tamaño nanométrico o micrométrico o de tamaño superior, la superficie del cual ha sido posible funcionalizar con por lo menos un grupo polimerizable en cadena capaz de someterse o participar en un reacción de polimerización iniciada en superficie según la presente invención.

20 Un macroobjeto según la presente invención puede consistir, por ejemplo, en cualquier polímero entrecruzado o no entrecruzado funcionalizado en el extremo de su cadena o a lo largo de la misma, o en zonas de entrecruzamiento, o cualquier macromolécula total o parcialmente funcionalizada, o un objeto de tamaño nanométrico o micrométrico o de mayor tamaño, la superficie del cual ha sido posible funcionalizar con grupos vinilo activados con grupos electroaceptores, tales como, por ejemplo, los grupos metacrilato, acrilato, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, etc., o con grupos cíclicos, tales como grupos epoxi o, más generalmente, oxiranos o lactonas, tales como ϵ -caprolactona.

25 La utilización de dichos macroobjetos permite obtener películas electroinjertadas que contienen la parte macroestructural. La injertación tiene lugar debido a la presencia, en la parte macroestructural, de los grupos electrófilos o nucleófilos. Debido a que estos grupos se encuentran unidos a la parte macroestructural, se consigue la electroinjertación de esta parte en la superficie.

30 Los macroobjetos que pueden utilizarse según la presente invención, debido a la presencia de su grupo o grupos funcionales polimerizables en cadena, pueden servir ellos mismos como monómero y electroinjertarse como un monómero "estándar". En algunos casos, la estructura molécula que se une a los grupos polimerizables en cadena puede ser tan grande que los grupos polimerizables en cadena son impotentes, es decir, no disponen de suficiente movilidad para ser realmente los únicos agentes de la propagación y unión de dicho macroobjeto a la superficie gracias a la electroinjertación. En este caso puede resultar necesario considerar la coelectroinjertación del macroobjeto con algún monómero de menor tamaño, por ejemplo un monómero vinílico eficiente tal como metacrilato de butilo o metacrilato de hidroxietilo, para conseguir la electroinjertación en la superficie, la propagación de la cadena y el crecimiento de la película, y ocasionalmente la propagación mediante el grupo polimerizable en cadena de los macroobjetos.

35 Los macroobjetos que pueden utilizarse de acuerdo con el procedimiento según la invención preferentemente se seleccionan de entre los compuestos con las fórmulas siguientes:

40 A-P
A-P-B
P(A)_n
50 [M(A)]_n
A-[M(B)]_n
A-[M(B)]_n-C
A-P-[M(B)]_n
55 A-P-[M(B)]-C

en las que:

- 60 (i) P es una macroestructura seleccionada de entre: oligómeros y polímeros orgánicos o inorgánicos, polímeros obtenidos mediante policondensación de uno o más reactivos, polisiloxanos, poli(orto-ésteres), polifosfatos, parileno y polímeros basados en parileno sustituidos, polímeros conductores, oligopéptidos y proteínas, moléculas de ácidos nucleicos, polisacáridos, porfirinas sustituidas o no sustituidas, ftalocianinas sustituidas o no sustituidas, polímero formados a partir de monómeros sustituidos o de macromoléculas sustituidas de la lista anteriormente indicada, prepolímeros, macrómeros o telequélidos basados en los monómeros y/o macromoléculas de la lista anteriormente indicada, copolímeros y/o mezclas que pueden formarse a partir de dichos polímeros, de sus monómeros constituyentes o de las macromoléculas anteriormente indicadas, que pueden encontrarse o no sustituidas; macroestructuras que no son polímeros y que no son estrictamente

macromoleculares, tales como, por ejemplo, las obtenidas mediante entrecruzamiento de una red bidimensional o tridimensional, por ejemplo el caucho, etc., agregados minerales, vesículas lipídicas, tales como liposomas y niosomas, y células vivas, objetos que comprenden por lo menos una superficie que puede funcionalizarse con por lo menos un grupo electroactivo, y en particular un grupo electroinjertable,

(ii) n es un número entero superior o igual a 1,

(iii) M es una unidad monómero constituyente de las estructuras de tipo P definidas anteriormente en el caso de que dichas estructuras sean un polímero,

(iv) A , B y C , que pueden ser idénticas o diferentes, se seleccionan de entre grupos polimerizables en cadena seleccionados de entre grupos vinílicos o moléculas cíclicas cortables tales como lactonas, láctidos, oxiranos, estando unidos A , B y C mediante enlaces covalentes, iónicos o dativos, o mediante enlaces de hidrógeno, con la parte macroestructural P o la parte monomérica M .

Entre los polímeros definidos para P , pueden mencionarse en particular polímeros de vinilo entrecruzados o no entrecruzados, tales como, por ejemplo, polímeros de acrilonitrilo, de metacrilonitrilo, de metacrilato de metilo, de metacrilato de etilo, de metacrilato de propilo, de metacrilato de butilo, de hidroxietilmetacrilato, de hidroxipropilmetacrilato, de cianoacrilatos, de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de estireno y de sus derivados, de N -vinilpirrolidona, de haluros de vinilo y de poliacrilamidas; polímeros de isopreno, de etileno, de propileno, de óxido de etileno, de moléculas que contienen un anillo cortable, tales como lactonas, y en particular de ϵ -caprolactona, de láctidos, de ácido glicólico, de etilenglicol, poliamidas, poliuretanos, poli(ortoésteres) y poliaspartatos.

Entre los polímeros conductores, pueden hacerse mención en particular de aquellos basados en la anilina, en el tiofeno o en el etilendioxitiofeno (EDOT), en el pirrol, en sus análogos o en sus derivados sustituidos.

Entre las proteínas pueden mencionarse en particular antígenos, enzimas, factores de crecimiento, anticuerpos y colágenos.

Entre las moléculas de ácidos nucleicos pueden mencionarse en particular ADN de cadena sencilla, de doble cadena y ARN de cadena sencilla y de doble cadena.

Entre los polisacáridos puede mencionarse en particular, a título de ejemplo, celulosa y celulosas sustituidas, quitosanos y quitosanos sustituidos o funcionalizados, dextranos y dextranos sustituidos o funcionalizados, amilosas, pectinas, almidón y heparina.

Entre los agregados minerales pueden mencionarse en particular perlas de sílice y, más generalmente, de óxidos, y también nanoobjetos de cualquier naturaleza (nanoperlas, nanotubos, fullerenos, etc.).

Entre los objetos que presentan por lo menos una superficie que puede funcionalizarse con por lo menos un grupo electroactivo, pueden mencionarse objetos no líquidos y no gaseosos que presentan por lo menos una superficie eléctricamente conductora, semiconductor o aislante, seleccionada de entre superficies metálicas, orgánicas o minerales, tales como madera, vidrio, plástico, fibras vegetales, materiales de queratina, geles orgánicos o minerales, compuestos de los mismos o mezclas de los mismos.

El número máximo que puede definirse para n no resulta crítico según la invención y depende de varias funciones presentes en la parte macroestructural que son capaces de funcionalizarse con un grupo polimerizable en cadena.

Dicha funcionalización puede llevarse a cabo, por ejemplo, aprovechando la reacción de estos grupos hidroxilo con cloruro de metacrililo (CMA) de manera que se forman ésteres metacrílicos, que introducirán un grupo metacrilato (polimerizable en cadena) en la macroestructura y que permiten que sea electroinjertado de acuerdo con el procedimiento según la invención.

El mismo tipo de reacciones puede contemplarse con, por ejemplo, metacrilato de glicidilo en lugar de cloruro de metacrililo.

También puede considerarse la utilización de moléculas que pueden servir como elementos espaciadores, tales como diisocianatos, epiclorohidrina y más generalmente, cualquier molécula bifuncional, con el fin de obtener la formación de un enlace covalente entre un monómero de vinilo y una macroestructura. La concentración del macroobjeto electrofílico en la solución de electrolitos preferentemente es de entre 10^{-6} y 5 moles/l.

La concentración de los grupos polimerizables en cadena o de monómeros dentro de la solución electrolítica según el procedimiento de acuerdo con la invención varía según el monómero. Sin embargo, esta concentración preferentemente se encuentra comprendida entre 0,1 y 10 moles/l y todavía más preferentemente entre 0,1 y 5 moles/l.

La concentración de sal de diazonio dentro de la solución electrolítica según el procedimiento de acuerdo con la

invención preferentemente se encuentra comprendida entre 1 y 10^{-4} moles/l y todavía más preferentemente entre 10^{-2} y 10^{-3} moles/l.

5 Según una forma de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución electrolítica puede incluir además por lo menos un líquido (solvente) adicional, principalmente espectador (es decir, que no interviene en la reacción de electropolimerización) destinado a solubilizar los monómeros polimerizables en cadena que serían no solubles o no muy solubles con el fin de que pueda inducirse su reunión. Sin embargo, resulta importante indicar que la presencia de dicho líquido no resulta necesaria en todos los casos debido a que pueden considerarse situaciones en las que los monómeros utilizados se utilizan en estado puro, o en la que algunos de los monómeros de una mezcla de monómeros se utilicen como solvente, o en la que todos los monómeros de una mezcla de monómeros se encuentren en proporciones miscibles. En caso de utilizarse, estos solventes preferentemente se seleccionan de entre dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetato de etilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, carbonato de propileno y otros solventes utilizados habitualmente en electroquímica, dicloroetano y de manera más general, solventes clorados. El solvente también puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en agua y alcoholes. El procedimiento según la invención presenta la ventaja de permitir la utilización directa de dichos solventes sin necesidad de someterlos previamente a destilación para eliminar el agua que contienen, ni de llevar a cabo un control riguroso del contenido de agua de la atmósfera sobre el medio de reacción. Por lo tanto, el procedimiento según la invención puede implementarse fácilmente a escala industrial.

20 En una forma de realización preferida de la invención, la solución electrolítica incluye dimetilformamida sola o mezclada con agua o dimetilsulfóxido.

De la misma manera, según otra forma de realización del procedimiento según la invención, la solución electrolítica puede contener además por lo menos un electrolito de soporte con el fin de garantizar y/o mejorar el paso de la corriente en la solución electrolítica. Sin embargo, la utilización de un electrolito de soporte no resulta obligatoria, por ejemplo en el caso de que el monómero polimerizable en cadena comprenda él mismo grupos iónicos (tal como, por ejemplo, el cloruro amónico de metacrilato de aminohexilo) que en este caso garantizan el mantenimiento de la caída óhmica del circuito eléctrico en un valor aceptable. En el caso de que se utilicen, los electrolitos de soporte preferentemente se selecciona de entre sales de amonio cuaternario, tales como percloratos, tosilatos, tetrafluoroboratos, hexafluorofosfatos, haluros de amonio cuaternario, nitrato sódico y cloruro sódico. Entre dichas sales de amonio cuaternario, puede mencionarse en particular, a título de ejemplo, perclorato de tetraetilamonio (PTEA), perclorato de tetrabutilamonio (PTBA), perclorato de tetrapropilamonio (PTPA) y perclorato de benciltrimetilamonio (PBTMA).

35 La solución electrolítica comprende glicerol como un agente para mejorar la homogeneidad de la película.

Según la invención, la superficie eléctricamente conductora o semiconductor preferentemente es una superficie de acero inoxidable, cobalto y sus aleaciones (por ejemplo Co-Cr-Mo, Co-Cr-W), titanio y sus aleaciones (por ejemplo Nitinol, NiTi), los cuales son materiales particularmente preferentes según la invención en el sector biomédico, hierro, cobre, níquel, niobio, aluminio (en particular cuando ha sido recién cepillado), plata, silicio (dopado o no), carburo de silicio, nitruro de titanio, tungsteno, nitruro de tungsteno, tántalo, nitruro de tántalo o una superficie de metal noble seleccionada de entre superficies de platino-iridio o iridio, platino y oro.

45 En el procedimiento según la invención, la electrolisis de la solución electrolítica puede llevarse a cabo mediante polarización de la superficie que debe recubrirse bajo condiciones voltamétricas, así como mediante cualquier protocolo controlado por el potencial o la corriente en el que el potencial (o la corriente, respectivamente) es dependiente del tiempo. La presente invención se basa además en el hecho de que al aplicar un protocolo de potencial de electrodo dependiente del tiempo, con la condición de que este protocolo contenga desviaciones catódicas a potenciales que son superiores a un umbral determinado, con un electrodo sumergido en un baño electrolítico que comprende por lo menos una sal de diazonio, glicerol y por lo menos una molécula portadora de por lo menos un grupo polimerizable en cadena, o macroobjetos tal como se han definido anteriormente, puede obtenerse, tras el enjuague, la formación de una película polimérica que contenga dicho grupo. El umbral bajo consideración en la presente invención es por lo menos el potencial de reducción del diazonio en la solución: resulta necesario que durante por lo menos una parte del protocolo de potencial (o corriente) aplicado en el sustrato, el potencial de la superficie sea superior al de la sal de diazonio con mayor potencial presente en la solución.

55 En una forma de realización preferida el umbral bajo consideración en la presente invención es por lo menos el potencial de reducción del arildiazonio en la solución: resulta necesario que durante por lo menos una parte del protocolo de potencial (o corriente) aplicado en el sustrato, el potencial de la superficie sea superior al de la sal de arildiazonio de mayor potencial presente en la solución. Sin limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que lo anterior permite una verdadera injertación del grupo arilo en la superficie y la posterior unión del polímero a la superficie mediante dichos grupos arilo gracias a una sustitución aromática de radicales. En este esquema, el polímero se formaría gracias a algunos radicales arilo no injertados o quimiosorbidos que actuarían como iniciadores, o algunos otros radicales que surgen, por ejemplo, de la reducción de protones y/o del solvente mismo. Entre las condiciones experimentales preferentes se incluyen, por ejemplo, realizar la polarización bajo condiciones voltamétricas desde el potencial de reposo del sustrato en la solución.

En referencia al Ejemplo 15, se indica que las mejores películas poliméricas (esencialmente compuestas del polímero, con un bajo contenido de diazonio) se obtienen para una desviación catódica en aproximadamente el intervalo de potencial para la reducción del monómero.

Dichos resultados demuestran que las mejores películas de polímero se obtienen a potenciales que son superiores a los de la reducción de las sales de diazonio y que aunque las sales de diazonio son clave para obtener un procedimiento operativo para la electroinjertación de las capas de polímero, los potenciales de trabajo mejores son mucho más catódicos, similares a los de la reducción del grupo sustituyente del diazonio y/o del monómero mismo.

Según una forma de realización preferente, el potencial aplicado presenta desviaciones en los intervalos de potencial que son el potencial más catódico accesible dentro de la ventana de solvente antes de aparecer la denominada "pared de solvente". Esta pared de solvente habitualmente se identifica muy fácilmente en los voltamogramas, ya que corresponde al potencial al que se observa una elevación muy acusada (en valor absoluto) de la corriente electroquímica, muy superior al máximo del pico de corriente que surge por la electroreducción de la sal de diazonio. La naturaleza de las reacciones electroquímicas que acompañan a este acusado incremento de la corriente catódica pueden variar en sus proporciones de un medio electroquímico a otro, aunque habitualmente corresponden a la reducción del electrolito de soporte, o el solvente o agua disuelta (en el caso de que el agua no sea el solvente) o todos ellos conjuntamente. Típicamente, según la presente forma de realización, los potenciales aplicados en la invención pueden presentar desviaciones de hasta -2 a -3 V/ECS, es decir, entre 1 y más de 2 V más catódico que el pico de reducción del diazonio.

En el caso de que el solvente sea agua o contenga agua, el experto en la materia apreciará que el potencial aplicado debe ser inferior al potencial de reducción de protones.

La elección del valor de potencial puede ser una característica crítica del procedimiento (ver los Ejemplos 12 y 13).

En una forma de realización preferida de la invención, la película se obtiene mediante la aplicación sucesiva de varios protocolos seleccionados independientemente de entre protocolos con un potencial de trabajo aplicado variable y protocolos con una corriente de trabajo aplicada variable, aplicando cada protocolo en la superficie durante un periodo dado que es idéntico o diferente del de los demás protocolos.

Además, la invención también presenta el objetivo de producir áreas eléctricamente conductoras o semiconductoras de una superficie recubierta con una película electroinjertada tal como se ha indicado anteriormente. En general, estos revestimientos presentan un grosor de entre 10 nm y 10 μ m, y preferentemente de entre 10 nm y 1 μ m.

La sal de diazonio es una sal de diazonio o una mezcla de sales de diazonio de fórmula genérica R'-N²⁺, X⁻, en la que R' contiene uno o más anillos aromáticos y/o uno o más grupos insaturados y X⁻ es un contraión.

R' preferentemente comprende un grupo orgánico o mineral seleccionado de entre el grupo que consiste en nitro, flúor, bromo, cloro, yodo, tiocianato, sulfato, sulfonato, sulfonio, sales, fosfato, fosfonato, sales de fosfonio, sales de diazonio, amina, amonio, alcohol, aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster, amida, nitrilo, anhídrido, haluro de ácido, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, naftilo, antrilo, pirrilo y grupos poliaromáticos de grado más elevado, y entre los grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, naftilo, antrilo, pirrilo y poliaromático de grado más elevado se incluye un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste de nitro, flúor, bromo, cloro, yodo, tiocianato, sulfato, sulfonato, sales de sulfonio, fosfato, fosfonato, sales de fosfonio, sales de diazonio, amina, amonio, alcohol, aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster, amida, nitrilo, anhídrido y haluro de ácido.

Según una forma de realización preferida, el procedimiento de la invención se caracteriza por que la sal de diazonio es una sal arildiazonio, preferentemente de fórmula ArN₂⁺X⁻, en la que Ar representa un grupo aromático y X representa un anión seleccionado ventajosamente de entre halógenos, sulfatos, fosfatos, percloratos, tetrafluoroboratos, hexafluorofosfatos y carboxilatos.

El anión puede ser un sustituyente del grupo arilo, por ejemplo un grupo sulfonato, obteniéndose una molécula anfifílica que comprende una sal de diazonio.

El grupo aromático puede contener uno o más grupos aromáticos unidos entre sí o fusionados. Puede ser una fracción aromática C8-C14, posiblemente sustituida con uno o más sustituyentes funcionales o una fracción heteroaromática que presenta entre 4 y 14 átomos, posiblemente sustituida con uno o más sustituyentes funcionales, que comprende uno o más heteroátomos seleccionados de entre oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo. El grupo aromático puede comprender además uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en:

- radicales alifáticos, lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, que posiblemente comprenden uno o más dobles o triples enlaces, posiblemente sustituidos con radicales carboxilo, NO₂, grupos amino disustituidos y monosustituidos protegidos, ciano, diazonio, alcoxi que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, alcóxicarbonilo que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi que contiene entre 1 y 20 átomos

de carbono, posiblemente vinilo o alilo fluorado, los átomos de halógeno,

- radicales arilo posiblemente sustituidos con radicales carboxilo, NO₂, ciano, diazonio, alcoxi que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, alcóxicarbonilo que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, posiblemente vinilo o alilo fluorados, los átomos de halógeno,
- radicales carboxilo, NO₂, grupos amino monosustituidos, disustituidos protegidos, amido, ciano, diazonio, sulfónico, fosfónico, alcoxi que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, alcóxicarbonilo que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, alquilcarboniloxi que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, posiblemente vinilo fluorado, los átomos de halógeno.

Según una forma de realización preferida, el procedimiento de la invención se caracteriza por que el grupo aromático comprende uno o más sustituyentes que probablemente reaccionarán directamente con resinas orgánicas, moléculas biológicas, moléculas químicas o agentes de acomplejamiento, o uno o más sustituyentes precursores que, tras la transformación, es probable que reaccionan con resinas orgánicas, moléculas biológicas, moléculas químicas o agentes secuestrantes. La expresión "sustituyentes que probablemente reaccionarán directamente con polímeros, y moléculas químicas o biológicas" indica que los sustituyentes del grupo aromático fijado en la superficie presenta funciones reactivas que probablemente reaccionarán con las funciones químicas que portan otras moléculas. Son ejemplos de funciones reactivas que porta el grupo aromático, las funciones alilo o vinilo o acetilénica, los halógenos, los alcoholes, por ejemplo del tipo $-(CH_2)_n-CH_2-OH$, los ácidos carboxílicos, por ejemplo del tipo $-(CH_2)_n-COOH$, los anhídridos o haluros de ácido, los nitrilos, los isocianatos, las aminas, por ejemplo del tipo $-(CH_2)_n-NH_2$, siendo n un número entero entre 0 y 10, los ácidos sulfónicos o sulfonatos, los ácidos fosfónicos o fosfonatos. La expresión "sustituyentes precursores que, tras la transformación, es probable que reaccionen con polímeros, y moléculas químicas o biológicas" indica sustituyentes que tras una o más transformaciones es probable que reaccionen con polímeros y moléculas químicas o biológicas. Los sustituyentes precursores que, tras la transformación, es probable que reaccionen son, por ejemplo, NO₂, N²⁺, $(CH_2)_n-CN$, $(CH_2)_n-CHO$, $(CH_2)_n-COOPr$, siendo Pr un grupo protector, $-(CH_2)_n-NHP'R$, $(CH_2)_n-N(P'R)_2$, $(CH_2)_n-N=P'R$, P'R, siendo P' R grupos protectores y n un número entero entre 1 y 10. El cloruro de fenacil-sulfonilo o el cloruro de acetilo son ejemplos de grupos protectores de amina.

El procedimiento puede comprender una etapa adicional de aplicación de un revestimiento externo. Este revestimiento externo puede aplicarse mediante electrodeposición o mediante otro medio, tal como el revestimiento por inmersión, el revestimiento por pulverización o el revestimiento mediante centrifugación.

Un objetivo adicional es una superficie eléctricamente conductora o semiconductor que presenta una película orgánica injertada en la misma obtenida mediante el procedimiento según la invención. Debido al procedimiento de la invención pueden obtenerse revestimientos gruesos de película orgánica. Puede apreciarse en los ejemplos siguientes que pueden obtenerse películas orgánicas de 300 nm (ver, por ejemplo, los Ejemplos 1 y 9). El Ejemplo 3 muestra que al utilizar un agente entrecruzante, pueden obtenerse películas más gruesas. La película injertada preferentemente presenta un grosor de entre 1 nm y 10 μm, más preferentemente de entre 10 nm y 1 μm.

La superficie es una superficie eléctricamente conductora o semiconductor. La superficie puede ser, en particular, acero inoxidable, acero o una aleación de cobalto-cromo. Por lo tanto, el presente procedimiento permite el revestimiento con una película orgánica (en particular polímero vinílico) de todas las superficies conductoras y semiconductoras.

La película orgánica puede ser un polímero o copolímero vinílico, en particular poli-BUMA, poli-HEMA, poli-MPC/BUMA y poli-MPC/DMA/TMSPMA. En una forma de realización preferida, la película orgánica es un polímero biodegradable, en particular una policaprolactona o una APL.

Puede observarse en los ejemplos siguientes que la película orgánica comprende la estructura química del monómero (un monómero o diversos monómeros) y una fracción de sal de diazonio (en el caso de que se utilice una sal de arildiazonio, la fracción arilo se encuentra presente en la película orgánica; ver, por ejemplo, el Ejemplo 1).

Tal como se muestra en el Ejemplo 16, la película polimérica electroinjertada no es homogénea en una dirección perpendicular a la superficie: en proximidad a la superficie metálica, la película es más rica en diazonio y sus productos secundarios de electrorreducción, mientras que más lejos de la superficie, la película es más rica en polímero. Esta estructura "dual" de la película es un resultado interesante: (i) las sales de diazonio son más fácilmente injertables en superficies conductoras o semiconductoras que los monómeros. En el caso de los monómeros vinílicos, se cree que ello se debe a que los vinílicos se reducen formando aniones radicales que son principalmente repelidos por la superficie (negativamente) polarizada a medida que se forman, durante su electrorreducción: por lo tanto, la electroinjertación de los vinílicos es un fenómeno con un rendimiento muy bajo con respecto a la corriente. En la práctica, la electroinjertación de los monómeros, notablemente los vinílicos, resulta difícil sobre las superficies comunes, especialmente en el caso de que se encuentren presentes capas de óxido residual. Todavía desde un punto de vista práctico, las sales de diazonio resultan más fácilmente electroinjertadas, con gran elasticidad, sobre las superficies habituales. De esta manera, la presente invención transfiere a los monómeros, notablemente los vinílicos, la elasticidad observada con las sales de diazonio. Además, la electroinjertación de las sales de diazonio es poco

sensible al contenido de agua, una característica que se observa en la presente invención, mientras que la electroinjertación directa de los monómeros, notablemente los vinílicos, es muy sensible al contenido de agua, (ii) las capas obtenidas mediante la electroinjertación de las sales de diazonio son más densas que las obtenidas con monómeros (vinílicos) y proporcionan un excelente enlace covalente incluso con capas de óxido delgadas, en el caso de que sean por lo menos semiconductoras, proporcionando de esta manera una buena electroinjertación y adhesión del polímero en condiciones en las que la electroinjertación directa de los monómeros (vinílicos) fracasaría.

La película orgánica obtenida mediante el presente procedimiento:

- 10 - puede ser una película biocompatible,
- puede ser un cebador de adhesión,
- puede presentar propiedades de conducción eléctrica,
- puede presentar propiedades de aislamiento eléctrico.

15 Un objeto adicional de la invención es una composición electrolítica que comprende por lo menos una sal de diazonio, un monómero que porta por lo menos un grupo funcional polimerizable en cadena y un electrolito de soporte. La sal de diazonio, el monómero y el electrolito de soporte presentan la definición proporcionada anteriormente. En una forma de realización particular, el monómero se selecciona de entre el grupo que consiste en metacrilato de butilo, metacrilato de hidroxietilo, ácido láctico, ácido glicólico y ϵ -caprolactona. La composición ventajosamente comprende además un
20 solvente (tal como se ha definido anteriormente). La composición electrolítica comprende ventajosamente el monómero a una concentración de entre 1,5 y 2 moles/l, la sal de diazonio a una concentración de entre 5×10^{-4} y 10^{-1} moles/l y el electrolito de soporte a una concentración de entre 10^{-3} y 5×10^{-2} moles/l.

La invención se refiere además a una composición electrolítica que comprende:

- 25 - un monómero seleccionado de entre el grupo que consiste en metacrilato de butilo y metacrilato de hidroxietilo,
- por lo menos una sal de diazonio,
- glicerol,
- un electrolito de soporte, y
- 30 - un solvente.

La composición electrolítica comprende ventajosamente el monómero a una concentración de entre 1,5 y 2 moles/l, la sal de diazonio a una concentración de entre 5×10^{-4} y 10^{-1} moles/l y el electrolito de soporte a una concentración de entre 10^{-3} y 5×10^{-2} moles/l.

35 En particular, la sal de diazonio es una sal arildiazonio. El electrolito de soporte se selecciona ventajosamente de entre el grupo que consiste en NaNO_3 y TEAP. Para estos polímeros, puede recomendarse la utilización de un solvente, especialmente DMF.

40 Un objetivo adicional de la invención es una composición electrolítica que comprende:

- monómero de metacrilato de butilo, a una concentración de entre 1,5 y 2 moles/l,
- glicerol a una concentración de entre 0,01 y 1 moles/l,
- dimetilformamida como el solvente,
- 45 - tetrafluoroborato de 4-nitrofenil-diazonio a una concentración de entre 5×10^{-4} y 10^{-1} moles/l,
- nitrato sódico (NaNO_3) a una concentración de entre 10^{-3} y 5×10^{-2} moles/l.

La invención se refiere además un procedimiento para la preparación de una formulación para la electroinjertación que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 50 a) preparación de una composición que comprende:
 - monómero de metacrilato de butilo, a una concentración de entre 1,5 y 2 moles/l,
 - glicerol (5% del volumen total) a una concentración de entre 0,01 y 1 moles/l,
 - 55 - dimetilformamida como el solvente,
 - nitrato sódico (NaNO_3) a una concentración de entre 10^{-3} y 5×10^{-2} moles/l.
- b) Además de dicha composición, antes de la utilización, tetrafluoroborato de 4-nitrofenil-diazonio, a una concentración de entre 5×10^{-4} y 10^{-1} moles/l.

60 Un objetivo adicional de la invención es una composición electrolítica que comprende:

- monómero metacrilato de hidroxietilo, a una concentración de entre 1,5 y 2 moles/l,
- glicerol, a una concentración de entre 0,01 y 1 mol/l,
- 65 - dimetilformamida como el solvente,
- tetrafluoroborato de 4-nitrofenil-diazonio a una concentración de entre 5×10^{-4} y 10^{-1} moles/l,

- nitrato sódico (NaNO_3) a una concentración de entre 10^{-3} y 5×10^{-2} moles/l.

La invención se refiere además a un procedimiento para preparar una formulación para la electroinjertación, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 5 a) preparación de una composición que comprende:
- monómero de metacrilato de hidroxietilo, a una concentración de entre 1,5 y 2 moles/l,
 - glicerol, a una concentración de entre 0,01 y 1 mol/l,
 - 10 - dimetilformamida como el solvente,
 - nitrato sódico (NaNO_3) a una concentración de entre 10^{-3} y 5×10^{-2} moles/l.
- b) Además de dicha composición, antes de la utilización, tetrafluoroborato de 4-nitrofenil-diazonio, a una concentración de entre 5×10^{-4} y 10^{-1} moles/l.

15 La invención se refiere además a un procedimiento de revestimiento de un estent con una capa electroinjertada de metacrilato de polihidroxietilo, que comprende las etapas siguientes:

- limpiar con detergente a una potencia ultrasónica de 35 kHz al 90% durante 10 a 20 min.,
- 20 - enjuagar con agua DI a una potencia ultrasónica de 35 kHz al 90% durante 10 a 90 min.,
- secar,
- poner en contacto el estent con el cátodo de una fuente de alimentación,
- sumergir en solución electrolítica según la reivindicación 25 con burbujeo de argón durante 5 a 20 min.,
- 25 - polarizar el estent en un protocolo de voltametría cíclica, el escaneo entre 5 y 75 veces de potencial de circuito abierto a -3 V/CE ($\text{CE}=\text{contraelectrodo}=\text{ánodo}$) a una tasa de escaneo de 100 mV/s, con burbujeo de argón a un caudal de 8 l/min.,
- 30 - primer enjuague en DMF con burbujeo de argón durante 5 a 20 min.,
- segundo enjuague en DMF con burbujeo de argón durante 5 a 20 min.,
- enjuague en agua DI durante 5 a 20 min.,
- secado en horno de vacío a 40°C , 10 mbar durante 30 a 180 min.

35 La invención se refiere además a un procedimiento para revestir un estent con una capa electroinjertada de metacrilato de polibutilo que comprende las etapas siguientes:

- limpiar con detergente a una potencia ultrasónica de 35 kHz al 90% durante 10 a 20 min.,
- enjuagar con agua DI a una potencia ultrasónica 35 kHz al 90% durante 10 a 90 min.,
- 40 - secar,
- poner en contacto el estent con el cátodo de una fuente de alimentación,
- sumergir en solución electrolítica según la reivindicación 23 con burbujeo de argón durante 5 a 20 min.,
- 45 - polarizar el estent en un protocolo de voltametría cíclica, el escaneado entre 5 y 75 veces de potencial de circuito abierto a $-3,2 \text{ V/CE}$ ($\text{CE}=\text{contraelectrodo}=\text{ánodo}$) a una tasa de escaneo de 50 mV/s, con burbujeo de argón a un caudal de 8 l/min.,
- 50 - primer enjuague en DMF con burbujeo de argón durante 5 a 20 min.,
- segundo enjuague en DMF con burbujeo de argón durante 5 a 20 min.,
- enjuague en agua DI durante 5 a 20 min.,
- secado en horno de vacío a 40°C , 10 mbar durante 30 a 180 min.

Parte experimental

55 Todos los productos químicos se obtuvieron de Aldrich Chemical Company o de Acros, y se utilizaron sin modificación. Se obtuvieron películas delgadas de TiN mediante MOCVD sobre sustratos de SiO_2/Si .

60 El tamaño de testigo típico era de $7 \times 1 \text{ cm}^2$. El acero inoxidable electropulido (316L), cobalto-cromo (MP35N) tratado con chorro de arena y sustratos de titanio no tratados con chorro de arena se limpiaron durante 30 minutos bajo ultrasonidos a 50°C en una solución de Dorex al 2% seguido de agua destilada y se secaron durante 1 hora en un horno a 100°C antes de la utilización. Los sustratos de $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ se utilizaron sin modificación tal como salieron de la cámara de deposición de MOCVD.

65 Se utilizó un espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (EI-FT) Brucker Tensor 27 con un accesorio SensIR (Durascope) para las mediciones de ATR, para caracterizar la composición del revestimiento a una resolución de 4 cm^{-1} . Se midió el grosor de las películas tallando un surco profundo en la película con un cúter y se midió la profundidad de este surco con un perfilómetro Step IQ de KLA Tencor. Se llevaron a cabo experimentos de potencial

voltamétricos y otros dependientes del tiempo con un potenciostato/galvanostato (CH660 A, CH Instruments, USA), en el que se fijó el potencial del electrodo de trabajo (el sustrato que debía recubrirse) con respecto a un electrodo de referencia de calomelanos (ERC). A menos que se indique lo contrario, todos los potenciales se indican implícitamente con respecto al potencial de referencia ERC en todos los experimentos. Se obtuvieron los espectros de EFRX en un equipo ESCALAB VG XL 220 (fuente: Al, energía: 1.486,6 eV). Se obtuvieron espectros de EMIS-TdV en un EMIS-TdV IV (ION-TOF, GmbH, Münster, Alemania). El tiempo de adquisición era de 75 s y los espectros se adquirieron en un área de 150x150 μm^2 . Los espectros se obtuvieron con la fuente de Au (25 keV) operada en un modo de resolución másica elevada. Se registraron los espectros tanto positivo como negativo.

Se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica utilizando una celda electroquímica con tres electrodos, con una lámina de platino grande como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se recogieron los espectros de EIE utilizando un potenciostato multicanal VMP11/z controlado con un ordenador con software Eclab. Las mediciones se llevaron a cabo con el potencial de circuito abierto en la solución de NaCl 0,9 g l^{-1} en un intervalo de frecuencias de entre 10^5 y 10^{-2} Hz con 5 frecuencias medidas por década y 10 mV de señal de amplitud de onda sinusoidal pico a pico.

A continuación se describe la presente invención con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes. Sin embargo, debe considerarse que la presente invención en modo alguno se encuentra limitada a los ejemplos siguientes.

20 **Ejemplo 1 (referencia): deposición de películas delgadas de BUMA sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrodiazonio**

Es conocido que las películas de poli-BUMA son revestimientos biocompatibles que se depositan en forma de película sobre sustratos biocompatibles utilizados para prótesis, tales como acero inoxidable, titanio (Ejemplo 4), CoCr (Ejemplo 5). Dichas películas se obtienen de la manera siguiente: en 50 ml de DMF (dimetilformamida) no destilado que contenía 574 mg de TEAP (perclorato de tetraetilamonio, $2,5 \times 10^{-2}$ M como electrolito de soporte), se introducen 50 ml de metacrilato de butilo (3,5 M) y 236 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-2} M). Se introdujo esta solución en una celda de dos electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo de acero inoxidable pulido y siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón. El potencial del cátodo de acero inoxidable se escaneó 20 veces de -0,2 V a -3,0 V a una tasa de 100 mV/s con burbujeo de argón (2 l min^{-1}).

En la figura 1, se informa del primer (línea continua) y último (línea de puntos) voltamograma cíclico de la solución, demostrando la formación de película delgada.

A continuación, sobre el electrodo enjuagado cuidadosamente con DMF y agua, y secado al aire se encuentra presente una película verdosa homogénea de 300 nm de grosor. En el espectro de IR de la película, se observa la vibración del carbonilo del metacrilato de polibutilo a 1.728 cm^{-1} y las dos vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo nitrofenilo a 1.520 y 1.350 cm^{-1} , respectivamente.

Se observa la obtención de una capa de poli-BUMA aunque poli-BUMA es muy soluble en DMF. Además, esta película resiste el enjuague en DMF incluso bajo ultrasonidos durante 2 minutos.

45 **Ejemplo 2 (referencia): deposición de películas delgadas de poli-BUMA sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrodiazonio con potencial de tren de pulsos**

Pueden utilizarse los potenciales de escaneo tal como en el Ejemplo 1 o potencial de tren de pulsos, tal como se describe en el procedimiento experimental siguiente.

Se utilizó el mismo procedimiento al proporcionado en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó el potencial del tren de pulsos ($E_i = -0,5$ V durante 0,6 s y $E_f = -3,0$ V durante 0,3 s) en lugar del potencial de escaneo. El número de escaneos era de 2.000. A continuación, sobre el electrodo enjuagado cuidadosamente con DMF y agua, y secado al aire se encontraba una película verdosa homogénea de 300 nm de grosor.

En el espectro de IR de la película, se observa la vibración del carbonilo del metacrilato de polibutilo a 1.728 cm^{-1} y dos vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo nitrofenilo en 1.520 y 1.350 cm^{-1} , respectivamente.

60 **Ejemplo 3 (referencia): efecto del agente entrecruzante (tetraacrilato de pentaeritrol) sobre el grosor de la película obtenida a partir de metacrilato de metilo y tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio sobre acero inoxidable**

Típicamente, el grosor de las películas obtenidas mediante copolimerización vinílica/diazo era de aproximadamente varios cientos de nm. Pueden obtenerse películas más gruesas mediante la adición de agente entrecruzante, tal como tetraacrilato de pentaeritrol en el baño de deposición de película tal como se describe en el procedimiento siguiente.

En 50 ml de DMF no destilado que contenían 210 mg de NaNO_3 ($2,5 \times 10^{-2}$ M como electrolito de soporte) se introdujeron 50 ml de metacrilato de metilo (5 M), 236 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-2} M) y con o sin 1 ml

de tetraacrilato de pentaeritritol ($1,2 \times 10^{-3}$ M). Se introdujo esta solución en una celda con dos electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo de acero inoxidable pulido y siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón.

5 Se escaneó el potencial del cátodo de acero inoxidable 100 veces de -0,17 V a -2,8 V a una tasa de 50 mV/s con burbujeo de argón (2 l min^{-1}).

10 Sobre el electrodo, que se enjuaga cuidadosamente con DMF y agua, y se seca al aire, se encontraba presente una película verdosa homogénea. Con pentaeritritol el grosor de la película era de $1,0 \mu\text{m}$. Sin tetraacrilato de pentaeritritol se encontraba limitado a 150 nm.

15 En experimentos separados con tetraacrilato de pentaeritritol bajo las mismas condiciones, aunque con 20 y 40 escaneos de potencial, respectivamente, se obtuvieron grosores de película menores; el grosor se relaciona linealmente con el número de ciclos de voltametría impuestos, tal como se observa en la figura 2.

20 **Figura 2:** evolución del grosor de las películas obtenidas de MMA y tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio en presencia de tetraacrilato de pentaeritritol sobre testigos de acero inoxidable según el número de ciclos electroquímicos. Abscisa: número de ciclos, ordenada: grosor de la película (Å).

25 En los espectros de IR, se observa la vibración del carbonilo del poliéster en 1.740 cm^{-1} y las dos vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo nitrofenilo a 1.520 y 1.350 cm^{-1} , respectivamente.

Ejemplo 4 (referencia): depósito de películas delgadas de poli-BUMA sobre sustratos de titanio tratados y no tratados mediante chorro de arena en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio

30 Se utilizó el mismo procedimiento que el proporcionado en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizaron sustratos de titanio tratados y no tratados mediante chorro de arena en lugar de acero inoxidable.

35 En el espectro de IR de la película de 300 nm de grosor en Ti en masa, se observó la vibración del carbonilo del metacrilato de polibutilo a 1.728 cm^{-1} y las dos vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo nitrofenilo a 1.520 y 1.350 cm^{-1} , respectivamente.

40 En el caso de Ti tratado mediante chorro de arena, los presentes inventores observaron un cambio del carácter hidrófilo/hidrófobo de la superficie tras el tratamiento: un incremento del ángulo de contacto de gota de agua de aproximadamente 0° antes del tratamiento hasta aproximadamente 90° tras la deposición de la película, partiendo de la película muy hidrofóbica de poli-BUMA obtenida mediante electroinjección.

Ejemplo 5 (referencia): deposición de películas delgadas de poli-BUMA sobre sustratos de CoCr (MP35N) en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio

45 En 50 ml de DMF no destilado que contenía 215 mg de NaNO_3 ($2,5 \times 10^{-2}$ M como electrolito de soporte) se introdujeron 50 ml de metacrilato de butilo ($3,5 \text{ M}$) y 236 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-2} M). Se introdujo esta solución en una celda de dos electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo del sustrato de CoCr electropulido (MP35N) y siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón. Se escaneó 20 veces el potencial del cátodo de acero inoxidable de -0,3 V a -3,5 V a una tasa de 100 mV/s con burbujeo de argón (2 l min^{-1}).

50 Sobre el electrodo cuidadosamente enjugado con DMF y agua, y secado al aire, se encontraba presente una película verdosa homogénea de 300 nm de grosor. En el espectro de IR de la película, se observó la vibración del carbonilo del metacrilato de polibutilo a 1.728 cm^{-1} .

Ejemplo 6: deposición de películas delgadas de poli-BUMA sobre sustratos de CoCr (L605) en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio

55 Se utilizó el mismo diseño de dispositivo que el del Ejemplo 5, excepto en que el sustrato era un estent coronario de cobalto-cromo L605 de 18 mm. La composición de la solución electrolítica era la siguiente: metacrilato de butilo (al 30% en peso), tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-3} M), NaNO_3 ($2,5 \times 10^{-2}$ M), glicerol (al 5% en peso), DMF (al 65% en peso); los porcentajes son en peso en referencia al peso total de la composición.

60 Tras la electroinjección, se enjuaga el estent en DMF y se seca durante 60 minutos a 40°C bajo un vacío de 10 mbar. Antes de la electroinjección, la superficie del estent se trata con una solución de NH_4F al 40% durante 1 minuto. Mediante la utilización de este procedimiento se obtiene un grosor del revestimiento de aproximadamente 150 nm.

Parámetros de la electroinjección: voltametría cíclica desde el potencial de circuito abierto hasta -3,5 V/CE con burbujeo de argón (2 l min^{-1}). Número de escaneos: 50. Tasa de escaneo: 50 mV/s.

65 El análisis de EMIS-TdV del estent muestra los picos característicos del p-BUMA. Los mismos espectros muestran pruebas de la ausencia de picos característicos del glicerol.

Ejemplo 7 (referencia): deposición de películas delgadas de poli-HEMA sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio

5 El poli-HEMA es otro ejemplo de un polímero biocompatible. Aunque poli-BUMA se considera hidrófobo, poli-HEMA con su grupo hidroxilo se considera un polímero más hidrofílico. Puede obtenerse una película de poli-HEMA sobre acero inoxidable, película delgada de TiN (Ejemplo 7), Nitinol (Ejemplo 8) bajo las condiciones siguientes.

10 En una mezcla de 10 ml de DMF no destilado y 66 ml de agua desionizada, que contenía 145 mg de NaCl ($2,5 \times 10^{-2}$ M como electrolito de soporte) se introdujeron 24 ml de metacrilato de hidroxietilo (HEMA, 2 M) y 236 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-2} M). Esta solución se introdujo en una celda de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo de acero inoxidable pulido, siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón y siendo el de referencia, un electrodo de Ag/AgCl. El potencial del cátodo de acero inoxidable se escaneó 100 veces de -0,1 V a -1,2 V a una tasa de 100 mV/s con burbujeo de argón (2 l min^{-1}).

15 En el espectro de IR de la película, se observaron las vibraciones del carbonilo y el C-OH del metacrilato de polihidroxietilo a 1.728 y 1.164 cm^{-1} , respectivamente. Las dos vibraciones del grupo nitrofenilo prácticamente no eran detectables.

20 **Ejemplo 8 (referencia): deposición de películas delgadas de poli-HEMA sobre TiN en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio**

25 Se utilizó el mismo procedimiento que el proporcionado en el Ejemplo 7, excepto en que se utilizaron sustratos de TiN/SiO₂/Si en lugar de acero inoxidable pulido. La EI-FT de la película obtenida muestra las vibraciones del carbonilo y el C-OH del metacrilato de polihidroxietilo a 1.704 y 1.152 cm^{-1} , respectivamente.

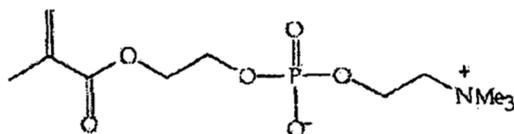
Ejemplo 9 (referencia): deposición de películas delgadas de poli-HEMA en NiTi (Nitinol) en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio

30 En una mezcla de 240 ml de agua desionizada, que contenía 58,5 mg de NaCl (0,1 M como electrolito de soporte) se introdujeron 60 ml de metacrilato de hidroxietilo (HEMA, al 20% en volumen) y 144 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-2} m). Se introdujo esta solución en una celda de dos electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo de Nitinol, siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón. El potencial del cátodo de Nitinol se escaneó 100 veces de -0,7 V a -2,5 V a una tasa de 100 mV/s con burbujeo de argón (2 l min^{-1}).

35 En el espectro de IR de la película, se observaron las vibraciones del carbonilo y el C-OH del metacrilato de polihidroxietilo en 1.728 y 1.164 cm^{-1} , respectivamente. Las vibraciones del grupo nitrofenilo eran prácticamente indetectables. La superficie del sustrato electroinjetado era hidrófilo, tal como se observa a partir de la forma de gota del agua.

40 **Ejemplo 10 (referencia): deposición de películas delgadas de copolímero de poli-MPC/BUMA sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio**

45 Los presentes inventores evaluaron la mezcla de monómeros en la composición en solución con una cantidad variable de metilfosfato de 2-metacrililoxi-etil-2-trimetilamonio (o 2-metacrililoxi-etil-fosforilcolina, MPC):



50 Este monómero se sintetizó tal como se describe en Ishihara K., Ueda T., Nakabayashi N., Polym. J. 22:355-360, 1990.

55 Dicha composición se basa en una mezcla de 210 ml de DMF no destilado, que contenía 640 mg de NaNO₃ con un volumen constante de metacrilato de butilo (BUMA) aproximadamente al 30% y con una cantidad creciente de MPC (ver la Tabla 9-1) y 72 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-2} M). Se mantuvo el volumen de solución en 300 ml. Esta solución se introdujo en una celda de dos electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo de acero inoxidable pulido, y siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón. Se escaneó 50 veces el potencial del cátodo de acero inoxidable de -0,5 V a -3,2 V a una tasa de 50 mV/s con burbujeo de argón (2 l min^{-1}).

Muestra nº	Solución inicial	Resultados	Técnica utilizada y proporción MPC/BUMA
1	MPC=5 g	Azul, 250 a 300 nm	EMIS-TDV: 60%

Muestra nº	Solución inicial	Resultados	Técnica utilizada y proporción MPC/BUMA
2	MPC=4 g	Azul, 350 a 400 nm, muy homogéneo	EFRX: 51% IR: 42%
3	MPC=0,8 g	Azul, 350 a 400 nm, muy homogéneo	EFRX: 6% IR: 3%
4	MPC=0,3 g	Azul, 350 a 400 nm	EFRX: 3% IR: 1% EMIS TDV: 4%
5	MPC=80 mg	Azul, >200 nm, muy homogéneo	IR: 1%

Tabla 1: comparación entre la solución inicial de composición de electroinjeración y la proporción MPC/BUMA en la película obtenida sobre sustratos de acero inoxidable

5 La medición del ángulo de contacto en diferentes capas (muestras 1, 3 y 5) revelan un incremento del carácter hidrófobo.

Resulta interesante mezclar dicho monómero por la posibilidad de ajustar mediante la proporción de monómero, la energía superficial de la película obtenida.

10 **Ejemplo 11 (referencia): deposición de películas delgadas de copolímero de poli-MPC/DMA/HPMA/MSPMA sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio**

15 También puede obtenerse un copolímero más complejo, tal como se ilustra en el ejemplo siguiente. En 10 ml de DMF no destilado que contenía 21 mg de NaNO_3 ($2,5 \times 10^{-2}$ M como electrolito de soporte) se introdujo 2-metacrilato de dodecilo (MPC, 0,1 M), metacrilato de dodecilo (DMA, 0,1 M), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA, 0,1 M), metacrilato de trimetilsililpropilo (TMSPMA, 0,1 M) y 236 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio (10^{-2} M). Se introdujo esta solución en una celda de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo de acero inoxidable pulido, siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón y siendo la referencia un electrodo de Ag/AgCl. Se escaneó 20 veces el potencial del cátodo de acero inoxidable, de -0,0 V a -2,5 V a una tasa de 100 mV/s con burbujeo de argón (2 l min^{-1}).

25 Basándose en las características de las vibraciones de infrarrojos de cada monómero y de la mezcla, la composición de la película obtenida era la siguiente: MPC=25%, DMA=10%, TMSPMA=21%, HPMA: no estimado, 4-nitrofenileno: no estimado.

Tabla 2: EMIS TdV de películas delgadas de copolímero de poli-MPC/DMA/HPMA/TMSPMA sobre acero inoxidable

	Iones negativos
85	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}$
87	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$
123	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 + 2$
183	$\text{M}(\text{DMA}) - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} - 2$
253/255	$\text{M}(\text{DMA}) - 1/+1$
	Iones positivos
41	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$
69	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})$
86	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O} + 1$
121	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
166	$\text{PO}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$
175	$\text{O}=\text{CCH}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
184	$\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$
227	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$
281	296- CH_3
296	$\text{M}(\text{MPC}) + 1$

30 La estructura de naturaleza compleja de la película es confirmada por el análisis de EMIS-TdV, tal como se proporciona en la Tabla 2. El espectro de EMIS-TdV indica la presencia de las fracciones MPC, DMA y TMSPMA en la película de copolímero obtenida. Las fracciones de HPMA son más difíciles de detectar, al igual que ocurre para los residuos de 4-nitrofenileno. Este último resultado no es específico de este copolímero.

35 **Ejemplo 12 (referencia): electroinjeración de una película de metacrilato de polibutilo (poli-BUMA) en presencia de tetrafluoroborato de ácido 4-diazofenilcarboxílico (DCOOH)**

La formación de películas de diazo/vinilo no se encuentra limitada al tetrafluoroborato de 4-nitrobenzeno. Otro ejemplo de derivado diazo que ha sido sometido a ensayo con éxito se describe a continuación.

Se prepararon 100 ml de solución a partir de 50 ml de DMF (dimetilformamida) y 50 ml de BUMA (metacrilato de butilo, 0,31 M), 211 mg de NaNO_3 (25 mM) y 23,6 mg (1 mM) de tetrafluoroborato de ácido 4-diazofenilcarboxílico (DCOOH). Se introdujo una placa de acero inoxidable pulido cuidadosamente cuidada tal como se ha descrito previamente en la celda electroquímica conjuntamente con un trozo de papel carbón a modo de contraelectrodo y un electrodo de referencia ERC. Se escaneó 50 veces el potencial del cátodo de acero inoxidable entre el potencial de circuito abierto y -3 V y de retorno a 100 mV/s. El testigo se enjuagó con agua y después con acetona y se secó.

Se observó claramente una película gris sobre el testigo, que no podía desprenderse frotando con un dedo tras secarse. Su altura según la perfilometría era de 87 ± 5 nm.

El espectro de IR se resume en la Tabla 3. Suponiendo que la absorbancia de la banda de C=O de BUMA y DCOOH presentan una altura similar, resulta posible estimar que la película contiene aproximadamente 30% de DCOOH y 70% de BUMA.

Tabla 3: Espectro de IR de ATR de una película de metacrilato de polibutilo

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación ^{1,2}
3.214	COOH (DCOOH)
2.995-2.936	CH_3 tensión (Buma)
2.875	CH_2 tensión (Buma)
1.727	C=O tensión (Buma)
1.716 hombro	C=O tensión (DCOOH)
1.425	C-O tensión (Buma), OH deformación (DCOOH)
1.148	C-O tensión (Buma)
749, 699	Aromáticos CH fuera de plano (DCOOH)

¹ las bandas de DCOOH derivadas de la sal de diazonio, poli-BUMA deriva del metacrilato de butilo

² mediante comparación con los espectros de metacrilato de polibutilo/DCOOH y DCOOH.

El espectro de EMIS-TdV se proporciona en la Tabla 4.

Tabla 4: espectro de EMIS-TdV de una película de metacrilato de polibutilo/DCOOH

m/z	Asignación
41	C_2HO^- (Buma)
55	$-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3^-$ o isómero (Buma)
71	$-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3^-$ o isómero (Buma)
73	$-\text{OBu}^-$ (Buma)
85	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ (Buma)
183	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOBu})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)^-$ (Buma)
269	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_4^-$ (Buma)
76	$-\text{C}_6\text{H}_4^-$ (DCOOH)
121	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}^-$ (DCOOH)

Por lo tanto, ambos espectros confirman la presencia de metacrilato de polibutilo y grupos fenilcarboxílicos sobre la superficie de la película.

Ejemplo 13 (referencia): electroinjertación de una película de metacrilato de polibutilo (Buma) en presencia de tetrafluoroborato de ácido 4-diazofenilcarboxílico (DCOOH) con un límite de potencial en -1V.

Se utilizó el mismo procedimiento que el proporcionado en el Ejemplo 12, excepto en que el potencial final se limitó a -1V. Tras enjuagar con acetona, no se observó película sobre la superficie, su altura no podía medirse (<10 nm).

Ejemplo 14 (referencia): dependencia del grosor de la película de una película de metacrilato de polibutilo (Buma) sobre acero inoxidable 316L como función del potencial catódico

Se utilizó el mismo diseño de dispositivo que el utilizado en el Ejemplo 1. La concentración de monómero Buma era de 3,5 moles/l, la concentración en tetrafluoroborato de 4-nitrofenil-diazonio se exploró a 10^{-3} y 10^{-2} moles/l, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo en DMF como solvente, bajo una campana convencional. Todos los reactivos se utilizaron sin modificación, sin purificación ni tampoco control del contenido de agua. En cada experimento se sumergió un testigo de acero inoxidable 316L fresco en la solución electrolítica y se escaneó 50 veces

el potencial del electrodo entre el potencial de circuito abierto y -0,8, -1, -1,5, -2, -2,5 y -3 V/SCE, respectivamente. A continuación, los testigos se enjuagaron durante 10 min. en DMF bajo ultrasonidos y se secaron. Seguidamente se midió su grosor mediante perfilometría. Se resumen los resultados en las figuras 3 y 4:

5 Figura 3: grosor de película de p-BUMA sobre 316L como función del potencial final catódico (concentración de DNO_2 : 10^{-2} moles/l).

 Figura 4: grosor de película de p-BUMA sobre 316L como función del potencial final catódico (concentración de DNO_2 : 10^{-3} moles/l).

10 Estos resultados demuestran que prácticamente no se forma película de polímero (es decir, una película con un grosor que no es detectable mediante perfilometría. La sensibilidad del perfilómetro tal como es proporcionada por el proveedor es de aproximadamente 5 nm) en el caso de que el potencial final catódico del experimento voltamperométrico sea inferior (en valor absoluto) a -1 V/SCE, lo que es significativamente más catódico que el potencial de reducción de la sal de diazonio bajo las mismas condiciones, que son aproximadamente -0,4 V/SCE. Este resultado se obtiene tanto a 10^{-3} como a 10^{-2} moles/l en diazonio, demostrando la consistencia de la observación.

15 En particular, se observa que las películas de grosor del orden de unos cuantos cientos de nanómetros, que son relevantes como capas Velcro para capas superiores, se obtienen únicamente en el caso de que el protocolo de escaneo presente desviaciones a potenciales más catódicos que -2 V/SCE.

20 **Ejemplo 15 (referencia): calidad de una película de metacrilato de polibutilo (Buma) sobre acero inoxidable 316L como función del potencial catódico**

25 Se utilizó el mismo diseño de dispositivo y protocolos que los utilizados en el Ejemplo 14. Las películas de polímero se analizaron mediante IRRAS. El espectro de IR demuestra una banda de C=O aproximadamente en 1.720 cm^{-1} atribuible al grupo carbonilo del polímero Buma y bandas de NO_2 pequeñas en torno a 1.345 y 1.520 cm^{-1} .

30 Puede definirse un "parámetro de calidad" de la película mediante la estimación de la proporción de intensidades entre el pico de C=O y el pico de NO_2 en 1.345 cm^{-1} ($\text{C=O}/(\text{NO}_2)$). A mayor potencial catódico, mayor tasa de electroreducción de la sal de diazonio, que presenta un potencial de reducción mucho menos catódico que cualquier otra especie en el baño. De esta manera, puede considerarse que el contenido de grupos nitro en la película es una indicación de la predominancia de la electroreducción del diazonio y del crecimiento de los nitrofenilenos sobre sí mismos frente al inicio de las reacciones de polimerización del monómero Buma. Esta competición se estima con la proporción ($\text{C=O}/(\text{NO}_2)$) y ya que se busca una película polimérica de p-Buma, cuanto más elevada sea la proporción, mejor será la película.

35 Se muestra esta proporción en las figuras 5 y 6 como función del potencial final catódico:

40 Figura 5: ($\text{C=O}/(\text{NO}_2)$) (IR) como función del potencial final catódico. Concentración de DNO_2 : 10^{-2} moles/l.

 Figura 6: ($\text{C=O}/(\text{NO}_2)$) (IR) como función del potencial final catódico. Concentración de DNO_2 : 10^{-3} moles/l.

45 Estas figuras demuestran que las mejores películas poliméricas (en el sentido definido anteriormente) se obtienen para una desviación en catódico en aproximadamente -2 V/SCE. Lo anterior se observa que corresponde al intervalo de potenciales para la reducción de los monómeros vinílicos mismos. Este resultado también demuestra que la calidad de la película es pobre a menores potenciales catódicos y muy pobre a potenciales más catódicos.

50 **Ejemplo 16 (referencia): estructura de una película de mtacrilato de polibutilo (Buma) sobre acero inoxidable 316L**

55 Se utilizó el mismo diseño de dispositivo al utilizado en el Ejemplo 1. La concentración del monómero Buma era de 3,5 moles/l; la concentración en tetrafluoroborato de 4-nitrofenil-diazonio era de 10^{-2} moles/l. Los experimentos se llevaron a cabo en DMF como el solvente, bajo una campana convencional. Todos los reactivos se utilizaron sin modificación, sin purificación ni tampoco control del contenido de agua. El sustrato era un testigo de acero inoxidable 316L. Se sumergió en la solución electrolítica y se escaneó 3 veces el potencial del electrodo entre el potencial de circuito abierto y -3 V/SCE. A continuación, los testigos se enjuagaron durante 10 min. en DMF bajo ultrasonidos y se secaron. Se obtuvo una película ultradelgada de un grosor del orden de 15 nm, que permite un análisis completo de la composición superficial vs. en masa de la película mediante EFRX con resolución de ángulo. Se compararon los espectros N1s y C1s al recolectar los electrones en ángulos próximos a normales (15°) y rasantes (60°) con el fin de comparar la estructura química de la masa vs. la superficie de la película de polímero, respectivamente.

60 La región N1s del espectro de EFRX mostraba dos contribuciones principales, aproximadamente 399,7 y 405,8 eV, originadas en los átomos de nitrógeno de los grupos hidroxilamina o amina y de los de los grupos nitro, respectivamente (se cree que los grupos hidroxilamina o nitro son el resultado de la reducción de los grupos nitro, durante el proceso electroquímico o bajo el haz de electrones durante el análisis de EFRX). La región C1s mostraba

en particular una contribución en 286,2 eV originada en un carbono aromático portador de un grupo NO₂ o NH₂ y de esta manera atribuible al grupo nitrofenilo obtenido mediante reducción de la sal de diazonio.

La comparación de los espectros de EFRX en ángulos normal y rasante reveló que: (i) los carbonos aromáticos se encuentran mayoritariamente presentes en la interfaz, ya que sus picos son mucho más débiles en el ángulo rasante (=superficie), (ii) la señal global en la región N1s es consistentemente mucho más débil en la recolección rasante que normal. La proporción entre los picos 399,7 y 405,8, I(399,7)/I(405,8) es mucho menor que en el ángulo rasante, lo que indica que hay comparativamente menos grupos nitro en proximidad de la superficie metálica que en la superficie exterior de la película. Este último resultado demuestra que los grupos hidroxilamina y amina muy probablemente se originan en un proceso muy electroquímico debido a la desviación a potenciales que son muy catódicos, lo que provoca la reducción de los grupos NO₂.

Globalmente, los resultados del presente ejemplo demuestran que la película polimérica electroinjetada no es homogénea en una dirección perpendicular a la superficie: en proximidad a la superficie metálica, la película es más rica en nitrofenil-diazonio y sus productos secundarios de electrorreducción, mientras que más lejos de la superficie, la película es más rica en poli-BUMA. Lo anterior sugiere que la electroinjetación tiene lugar principalmente mediante electroinjetación de los diazonios, algunos de los productos secundarios de electrorreducción de los cuales de hecho inician las reacciones de polimerización a potenciales muy catódicos.

Ejemplo 17 (referencia): deposición de PEG sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrodiazonio

Se utilizó un dimetacrilato de polietilenglicol PEG (875) entrecruzable a modo de ilustración de injertación de nanoobjeto.

Se utilizó el mismo procedimiento que el proporcionado en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEG 875, 50 ml, 0,6 M) en lugar de metacrilato de butilo.

Sobre el electrodo, que después se enjuaga cuidadosamente con DMF y agua y se seca al aire, se encuentra presente una película parduzca homogénea de 300 nm de grosor.

En el espectro de IR de la película se observaron las vibraciones del carbonilo y el CH₂-O del PEG en 1.729 y 1.146 cm⁻¹, respectivamente. Las dos vibraciones del grupo nitrofenilo prácticamente eran indetectables.

Ejemplo 18 (referencia): deposición de poli-ε-caprolactona sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio

Otra clase de biopolímeros son los polímeros biodegradables, entre los que muchos son de origen natural, aunque las polilactonas y los poliláctidos (ver el Ejemplo 19) constituyen una clase importante de polímeros biodegradables sintéticos. Las películas obtenidas a partir de ε-caprolactona y tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio pueden obtenerse mediante el procedimiento siguiente.

En 100 ml de DMF no destilado, que contiene 210 mg de NaNO₃ (2,5x10⁻² M como electrolito de soporte) se introdujeron 55,4 ml de ε-caprolactona (5 M) y 236 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio. Se introdujo esta solución en una celda de dos electrodos, siendo el electrodo de trabajo un testigo de acero inoxidable pulido y siendo el contraelectrodo un trozo de papel carbón. Se escaneó 40 veces el potencial del cátodo de acero inoxidable de -0,15 V a -2,8 V a una tasa de 100 mV/s con burbujeo de argón (2 l min⁻¹).

A continuación, se enjuagó cuidadosamente el electrodo, que presentaba una película azulada homogénea gruesa.

Un experimento de blanco en ausencia de sal de diazonio no permitió obtener ninguna formación de película.

En el espectro de IR de la película, se observó la vibración del carbonilo del poliéster en 1.725 cm⁻¹ y las dos vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo nitrofenilo en 1.522 y 1.346 cm⁻¹, respectivamente. A partir de la intensidad de las bandas pudo estimarse en aproximadamente 50% la cantidad de poli-ε-caprolactona presente en la película.

Ejemplo 19 (referencia): deposición de películas delgadas de poliláctido sobre acero inoxidable en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio

Pueden obtenerse películas a partir de poliláctido y tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio mediante el procedimiento siguiente.

Se preparó una solución a partir de 100 ml de DMSO, 50 g de L-láctido (L-láctido: (3S)-cis-3,6-dimetil-1,4-dioxán-2,5-diona, 3,47 M), 236 mg de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzeno-diazonio (0,01 M) y 210 mg de NaNO₃ (0,025 M). El cátodo de acero inoxidable se escaneó a 0,1 V/s entre -0,2 y -2,8 V, desoxigenando la solución y se mantuvo un

burbujeo leve de nitrógeno en la solución durante la electrolisis (2 l min^{-1}).

Se observó una película iridiscente homogénea amarilla adherente bajo fricción con un dedo. Se midió el grosor de la película mediante perfilometría, obteniendo $1,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$.

5 En el espectro de IR de la película se observó tanto la firma del poliláctido a partir de la banda del carbonilo en 1.758 cm^{-1} como la del 4-nitropolifenileno a partir de las bandas asimétrica y simétrica del NO_2 en 1.519 y 1.346 cm^{-1} , respectivamente. A partir de este espectro resultó posible estimar un contenido de 55% de poliláctido de la película.

10 Se confirmó la estructura mediante análisis de EMIS-TdV, tal como se indica en la Tabla 1.

Tabla 5: Espectro de EMIS-TdV de una película de poliláctido

m/z	Asignación
46	NO_2^-
55, 56	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O}) \pm 1$
71, 73	$\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O}) \pm 1$
87, 89	$\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O} \pm 1$
99, 100	$\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O}) \pm 1$
159, 161	$[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \pm 1$
221	$\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^-$
215, 217	$[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})]_3^- \pm 1$
265, 267	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^+ \pm 1$
358, 361	$[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})]_5^- \pm 1$

15 El espectro de EMIS-TdV indica tanto la presencia de poliláctido como la de 4-nitrofenileno.

Ejemplo 20 (referencia): mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) de una película de poli-HEMA (soluble en agua) electroinjetada en TiN, que muestra que la película es hinchada por agua

20 Los espectros de EIE se interpretan mediante la utilización de un modelo simple que consiste de la capacitancia de la doble capa en paralelo con la resistencia de polarización, además de la resistencia del electrolito. El modelo puede representarse mediante el circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 7, en la que R_s es la resistencia del electrolito, R_p es la resistencia de polarización de la muestra en el electrolito, Q es el elemento de fase constante; se utiliza en lugar de una capacitancia para explicar la respuesta capacitiva no ideal que se origina en la presencia de

25 fenómenos de difusión en proximidad del electrodo (ver, por ejemplo, C. Gabrielli, informe técnico, Intro. Elect. Imp. Tech. CSB/AO1, 1990, ed. Schlumberger Technologies Instrument Division Farnborough, Hampshire, Inglaterra).

30 Tanto las características del elemento de fase constante como la resistencia de polarización proporcionan una indicación de cuánto están siendo modificadas la difusión y, por lo tanto, la conducción iónica, en proximidad de la superficie por el revestimiento con una capa de HEMA electroinjetada.

Los presentes inventores consideraron más conveniente realizar dicho seguimiento mediante la evaluación de cuánto resulta modificada la resistencia de polarización por la inyección.

35 Los típicos espectros que proporcionan el módulo (Z) y el ángulo de fase como función de la frecuencia de muestreo se proporcionan en las figuras 8 y 9.

40 Figura 8: comparación entre los módulos de impedancia de un testigo de TiN desnudo y de un testigo recubierto con una capa de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio y del mismo testigo recubierto tras dejar secar durante 24 h a 30°C bajo presión reducida. Abscisa: frecuencia (hercios), ordenada: módulo ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$).

45 Figura 9: comparación en los ángulos de fase de un testigo de TiN desnudo con el de un testigo recubierto con una capa de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio y con el del mismo testigo recubierto tras dejar secar durante 24 h a 30°C bajo presión reducida. Abscisa: frecuencia (hercios), ordenada: ángulo de fase (grados).

50 Estos espectros subrayan el hecho de que el revestimiento de la superficie de TiN con una capa de polímero de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio sólo presenta una ligera influencia sobre la impedancia global del electrodo. Debe indicarse que también se obtuvo un registro de los mismos espectros tras dejar secar los electrodos recubiertos durante 24 h a 30°C a una presión reducida de 700 mbar en un horno de vacío: las figuras 8 y 9 demuestran que la impedancia permanece constante, poniendo de manifiesto que el hinchado de las películas de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio sobre los electrodos es reversible.

Para que esta comparación fuese cuantitativa, los presentes inventores extrajeron los parámetros eléctricos de la figura 8 realizando un ajuste numérico por cuadrados mínimos no lineales de los datos experimentales de la figura 9. En la Tabla 6 se proporcionan resultados típicos de ajuste de los espectros.

Muestra	Rp (Ohm·cm ²) x 10 ⁻⁵
TiN desnudo	4,10
Tin tras la deposición de película de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio	3,91

Tabla 6. Resultados del ajuste para las muestras de material de TiN

El porcentaje de variación, Δ, de la resistencia de polarización viene dado por:

$$\Delta = \left(1 - \frac{R_{TiN \text{ desnudo}}}{R_{TiN \text{ tras eG HEMA}}} \right) \times 100\% = \left(1 - \frac{3.91 \cdot 10^5}{4.1 \cdot 10^5} \right) \times 100 = 4.6\%$$

Tras el revestimiento del electrodo de TiN con una película electroinjetada de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio según la presente invención, la baja resistencia de polarización difería muy ligeramente de la del testigo de TiN desnudo. Este argumento indica que el polímero no es un aislante eléctrico, es decir, es permeable a los iones y en consecuencia resulta perfectamente hinchado por el electrolito.

Aunque resulta totalmente hinchado por el electrolito, la película de HEMA/tetrafluoroborato de 4-nitrofenildiazonio no se disuelve en agua, lo que es una buena indicación en favor de la fuerte injertación de dicha película en la superficie de TiN.

Ejemplo 21 (referencia): las capas de polímero injertadas pueden utilizarse como cebadores de adhesión para capas mucho más gruesas pulverizadas sobre ellas

Un testigo de acero inoxidable 316L en forma de "hueso de perro", electropulido de 7 x 1 cm x 1 mm se recubrió uniformemente con una capa de poli-BUMA electroinjetada siguiendo el protocolo proporcionado en el Ejemplo 1. La película presentaba un grosor de 150 nm.

La parte intermedia (más delgada) del testigo se recubrió en una cara con 5 μm de APL (ácido poliláctido) mediante pulverización. Lo anterior se llevó a cabo cubriendo los dos extremos, más anchos, del testigo con forma de hueso de perro y pulverizando con una solución de APL en cloroformo (al 3% p/p). El testigo se secó al vacío bajo alcanzar una masa constante. Se dibujaron cuatro puntos pequeños con un rotulador sobre la capa de APL.

A continuación, se introdujo el testigo en un aparato INSTRON (capacidad de 5 kN, ε'=10⁻³ s⁻¹) y se tiró en sentidos opuestos de los extremos. Se realizó un seguimiento con una videocámara de la deformación de los puntos sobre la superficie, lo que informa de si la velocidad de deformación de los puntos es idéntica a la impuesta por el aparato INSTRON. En el caso de que no lo sea, se debe de estar produciendo cierta delaminación dentro de la capa de tipo sándwich.

La figura 10 muestra la respuesta de tensión/estrés corregida del testigo en el aparato INSTRON y la comparación con y sin una capa inferior electroinjetada de poli-BUMA. La curva negra era idéntica para todos los ensayos, con o sin capa electroinjetada, y muestra los regímenes elástico, inelástico y de fractura del testigo metálico mismo, que resulta poco afectado por el revestimiento global de 5 μm.

Los puntos numerados sobre la curva son indicativos de la información proporcionada por la cámara durante la realización del ensayo, y más exactamente son indicativos de cuándo la cámara detecta que se está produciendo la delaminación.

El resultado del ensayo es que sin la capa inferior electroinjetada, la capa de APL experimenta delaminación sobre el acero inoxidable 316L para estrés y tensión moderadas (puntos nº 15 y 18 en la figura 10), mientras que el sándwich de hecho no experimenta delaminación en ningún momento, hasta la ruptura del metal, al utilizar una capa electroinjetada de BUMA como la capa inferior (puntos nº 11, 12, 13, 14, 16, 17 en la figura 17-2).

Lo expuesto anteriormente demuestra que se consigue una mejora significativa con la capa electroinjetada, aunque es muy delgada en comparación con la capa de 5 μm que se extiende sobre ella.

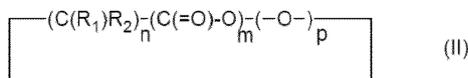
REIVINDICACIONES

1. Superficie, o una parte de una superficie, que es eléctricamente conductora o semiconductor que comprende una capa orgánica, electroinjetada sobre dicha superficie, o una parte de dicha superficie, mediante electrorreducción de una solución, que comprende por lo menos una sal de diazonio, glicerol y por lo menos un monómero o macroobjeto, funcionalizado con un grupo que puede estar implicado en reacciones en cadena de propagación y que es precursor de dicha película orgánica, implicando la electrorreducción electrolizar dicha solución mediante la aplicación de por lo menos un protocolo que consiste en una polarización eléctrica de la superficie aplicando un potencial variable en por lo menos un intervalo de valores que son más catódicos que el potencial de reducción o de pico de todas las sales de diazonio en dicha solución.

2. Superficie según la reivindicación 1, en la que dicho macroobjeto es una microestructura polimérica o no polimérica.

3. Superficie según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho grupo es un grupo vinílico o una molécula cíclica cortable mediante un ataque nucleofílico.

4. Superficie según la reivindicación 3, en la que dicha molécula cíclica presenta la fórmula (II):



en la que:

- R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C1-C4; un grupo nitrilo; una función seleccionada de entre el grupo que consiste en hidroxilo, amina: -NH_x con x=1 o 2, amonio, tiol, ácidos carboxílicos y sus sales, éster, amida, -C(=O)NH_y en la que y=1 o 2, imida, imido-éster, haluro de ácido C(=O)X en el que X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo, anhídrido de ácido -C(=O)OC(=O), aminoácidos, ácidos fosfónicos y sus sales, ácidos fosfóricos y sus sales, fosfonilcolina y sus derivados, ácidos sulfónicos y sus sales, ácidos sulfúricos y sus sales, nitrilo, succinimida, ftalimida, isocianato, epoxi, siloxano-Si(OH)_z en el que z es un número entero comprendido entre 1 y 3, inclusive, benzoquinona, carbonil-diimidazol, paratoluenosulfonilo, cloroformiato de para-nitrofenilo, etileno y vinilo, aromáticos y en particular tolueno, benceno, halógeno-benceno, piridina, pirimidina, estireno, o halógeno-estireno y sus equivalentes sustituidos; siendo un grupo funcional capaz de acomplejar cationes; estructuras moleculares sustituidas y/o funcionalizadas partiendo de estos grupos funcionales; grupos térmica o fotoquímicamente cortables, preferentemente sales de diazonio, peróxidos, nitrenos, azidas, nitroso-anilidas, alcoxiaminas y en particular 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), benzofenona y sus derivados, ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos; grupos electroactivos, anilina, tiofeno, metiltiofeno, bis-tiofeno, pirrol, etilén-dioxotiofeno (EDOT) y análogos, así como grupos electrocortables, tales como sales de diazonio, sulfonio, fosfonio y yodonio, así como mezclas de monómeros que contienen los grupos anteriormente indicados;

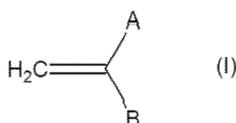
- la línea recta de la fórmula (II) representa un radical alquilo C3-C10,

- n, m y p, idénticos o diferentes, son números enteros comprendidos entre 0 y 20, ambos inclusive, con la condición de que n, m y p no sean simultáneamente 0.

5. Superficie según la reivindicación 3, en la que dicha molécula cíclica es seleccionada de entre epoxis, lactonas, oxiranos y sus mezclas.

6. Superficie según la reivindicación 3, en la que el grupo vinilo comprende monómeros de vinilo activados.

7. Superficie según la reivindicación 1 o la reivindicación 6, en la que dicho monómero es un monómero de vinilo activado de fórmula (I):



en la que:

- A, B, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C1-C4; un grupo nitrilo; una función seleccionada de entre el grupo que consiste en hidroxilo, amina -NH_x con x=1 o 2, amonio, tiol, ácidos

5 carboxílicos y sus sales, éster, amida, $-C(=O)NH_y$ en la que $y=1$ o 2 , imida, imido-éster, haluro de ácido $C(=O)X$ en el que X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo, y anhídrido de ácidos $-C(=O)OC(=O)$, aminoácidos, ácidos fosfónicos y sus sales, ácidos fosfóricos y sus sales, fosfonilcolina y sus derivados, ácidos sulfónicos y sus sales, ácidos sulfúricos y sus sales, nitrilo, succinimida, ftalimida, isocianato, epoxi, siloxano $-Si(OH)_z$ en el que z es un número entero comprendido entre 1 y 3 , inclusive, benzoquinona, carbonil-diimidazol, paratoluenosulfonilo, cloroformiato de para-nitrofenilo, etileno y vinilo, aromáticos y en particular tolueno, benceno, halógeno-benceno, piridina, pirimidina, estireno, o halógeno-estireno y sus equivalentes sustituidos, siendo un grupo funcional capaz de acomplejar cationes; y estructuras moleculares sustituidas y/o funcionalizadas partiendo de estos grupos funcionales; grupos térmica o fotoquímicamente cortables, preferentemente sales de diazonio, peróxidos, nitrenos, azidas, nitroso-anilidas, alcoxiaminas y en particular 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), benzofenona y sus derivados, ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos; grupos electroactivos, anilina, tiofeno, metiltiofeno, bis-tiofeno, pirrol, etilén-dioxotiofeno (EDOT) y análogos, así como grupos electrocortables tales como sales de diazonio, sulfonio, fosfonio y yodonio, así como mezclas de monómeros que contienen los grupos anteriormente indicados;

8. Superficie según la reivindicación 7, en la que el monómero vinílico activado se selecciona de entre el grupo constituido por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, etilo, propilo y butilo, metacrilato de hidroxietil hidroxipropil glicidilo, acrilamidas y en particular metacrilamidas de aminoetilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, cianocrilatos, diacrilatos o dimetacrilatos, triacrilatos o trimetacrilatos, tetracrilatos o tetrametacrilatos, tales como pentaeritritol, ácido acrílico y metacrílico, estireno y sus derivados, paracloroestireno, pentafluoroestireno, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, vinil-acrililo, haluros de metacrililo, divinilbenceno (DVB) y de manera más general, agentes reticulantes a base de vinilo o de metacrilato o de acrilato y sus derivados.

9. Superficie según la reivindicación 3, en la que el macroobjeto está funcionalizado con un grupo vinílico seleccionado de entre el grupo constituido por metacrilato, acrilato, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona,

10. Superficie según la reivindicación 1, en la que dicho macroobjeto es seleccionado de entre los compuestos de fórmula:

30 A-P

A-P-B

35 P(A) n

[M(A)] n

40 A-[M(B)] n

A-[M(B)] n -C

A-P-[M(B)] n

45 A-P-[M(B)]-C

en la que:

(i) P es una macroestructura seleccionada de entre: oligómeros y polímeros orgánicos o inorgánicos, polímeros obtenidos mediante policondensación de uno o más reactivos, polisiloxanos, poli(orto-ésteres), polifosfatos, parileno y polímeros basados en parileno sustituidos, polímeros conductores, oligopéptidos y proteínas, moléculas de ácidos nucleicos, polisacáridos, porfirinas sustituidas o no sustituidas, ftalocianinas sustituidas o no sustituidas, polímero formados a partir de monómeros sustituidos o de macromoléculas sustituidas de la lista anteriormente indicada, prepolímeros, macrómeros o telequéricos basados en los monómeros y/o macromoléculas de la lista anteriormente indicada, copolímeros y/o mezclas que pueden formarse a partir de dichos polímeros, de sus monómeros constituyentes o de las macromoléculas anteriormente indicadas, que pueden encontrarse o no sustituidas;

(ii) n es un número entero superior o igual a 1 ;

(iii) M es una unidad monómero constituyente de las estructuras de tipo P definidas anteriormente en el caso de que dichas estructuras sean un polímero;

5 (iv) A, B y C, que pueden ser idénticas o diferentes, se seleccionan de entre grupos polimerizables en cadena seleccionados de entre grupos vinílicos o moléculas cíclicas cortables tales como lactonas, láctidos, oxiranos, estando unidos A, B y C mediante enlaces covalentes, iónicos o dativos, o mediante enlaces de hidrógeno, con la parte macroestructural P o la parte monomérica M.

10 11. Superficie según la reivindicación 1, en la que el macroobjeto es cualquier objeto de tamaño nanométrico o micrométrico, la superficie del cual es capaz de ser funcionalizada con grupos vinilo activados electroaceptores o grupos cíclicos.

12. Superficie según la reivindicación 11, en la que el objeto es seleccionado de entre los compuestos de fórmula:

15 A-P

A-P-B

20 P(A)_n

[M(A)]_n

A-[M(B)]_n

25 A-[M(B)]_n-C

A-P-[M(B)]_n

30 A-P-[M(B)]-C

en la que:

(i) P es seleccionado de entre agregados minerales, vesículas lipídicas tales como liposomas y niosomas, y células vivas.

35 13. Superficie según la reivindicación 12, en la que los agregados minerales se seleccionan de entre el grupo constituido por perlas de sílice, perlas de óxidos, nanopérlas, nanotubos, fullerenos.

40 14. Superficie según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha superficie es una superficie de acero inoxidable, cobalto o sus aleaciones, titanio o sus aleaciones, hierro, cobre, níquel, niobio, aluminio, plata, silicio (dopado o no), carburo de silicio, nitruro de titanio, tungsteno, nitruro de tungsteno, tántalo, nitruro de tántalo o una superficie de metal noble seleccionada de entre superficies de platino-iridio o iridio, platino y oro

45 15. Superficie según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha sal de diazonio es sal de arildiazonio.

16. Superficie según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha película orgánica presenta un grosor comprendido entre 10 nm y 10 μm.

50 17. Superficie según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la superficie es la superficie de un estent que comprende una capa electroinjertada de polihidroxietilmetacrilato o polibutilmetacrilato.

18. Objeto que comprende una superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

55 19. Objeto según la reivindicación 18, que además comprende un revestimiento externo.

20. Objeto según la reivindicación 19, en el que la superficie conductora es un testigo de acero inoxidable 316, la capa de polímero injertada es una capa de poli-BUMA de 150 nm electroinjertada sobre un testigo de acero inoxidable de tipo 316L, y el revestimiento externo es una capa PLA de 5 micrómetros.

60 21. Objeto según la reivindicación 20, en el que el objeto es un estent.

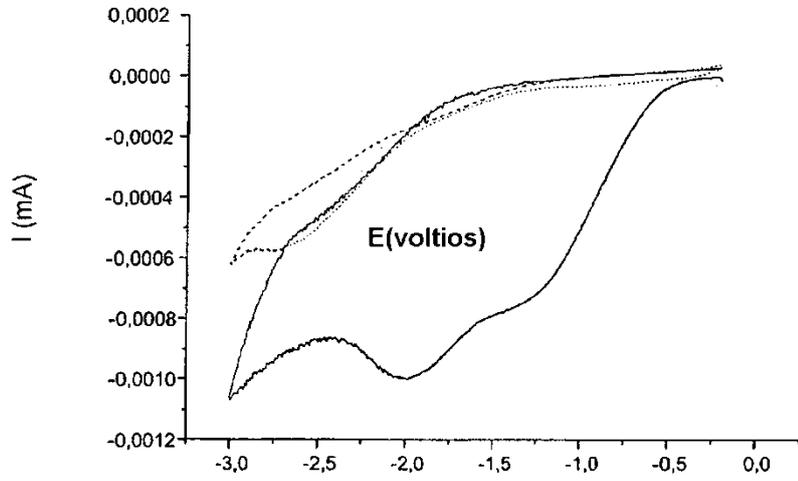


Fig. 1

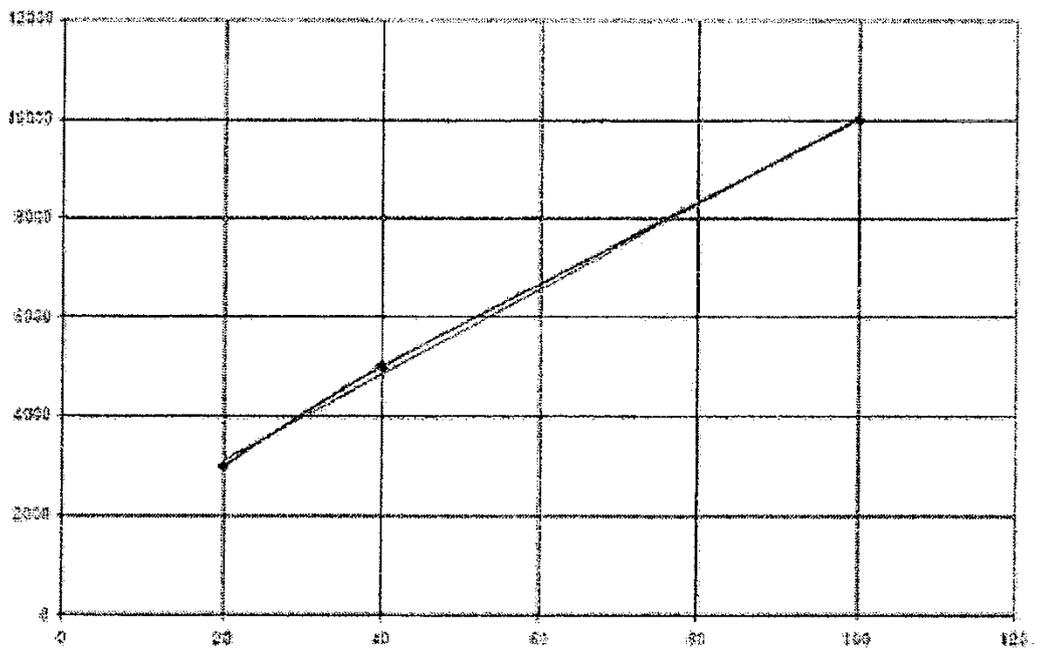


Fig. 2

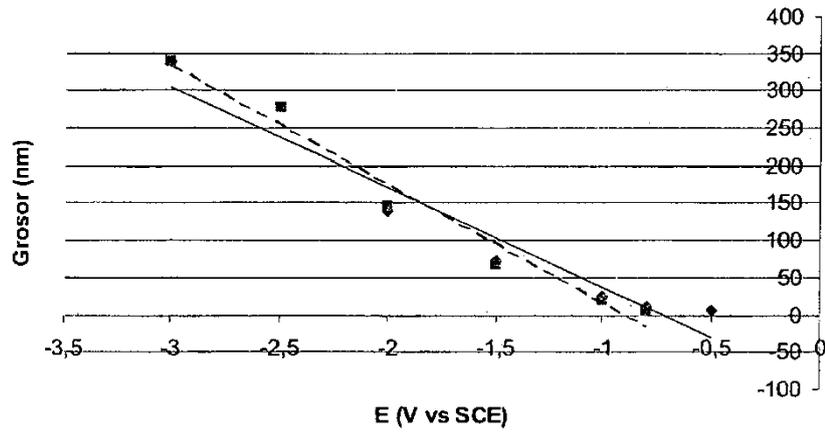


Fig. 3

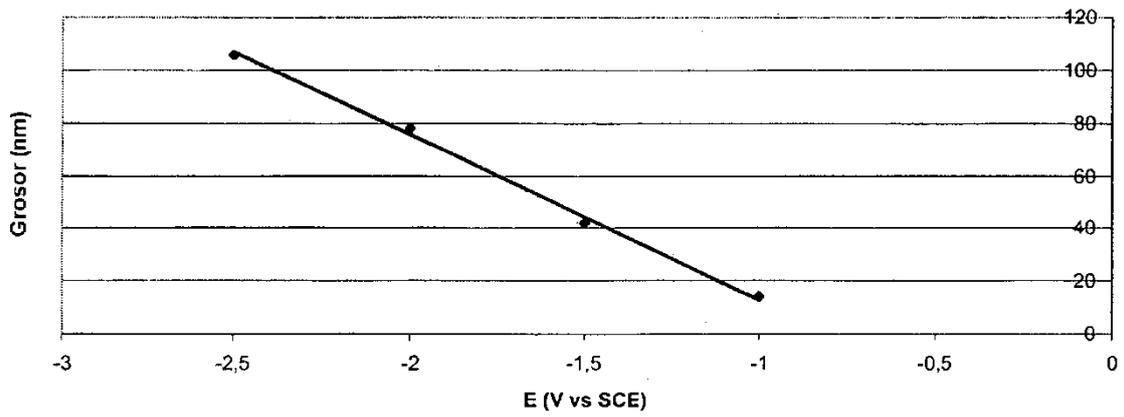


Fig. 4

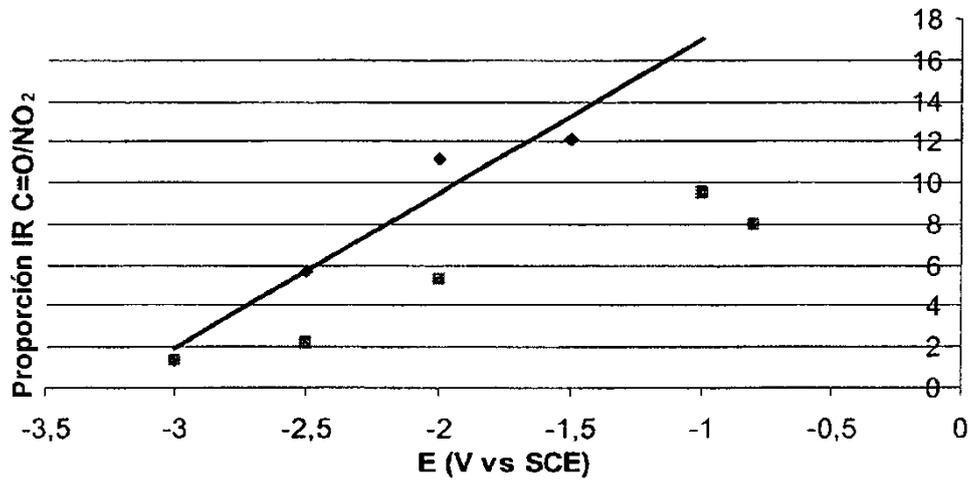


Fig. 5

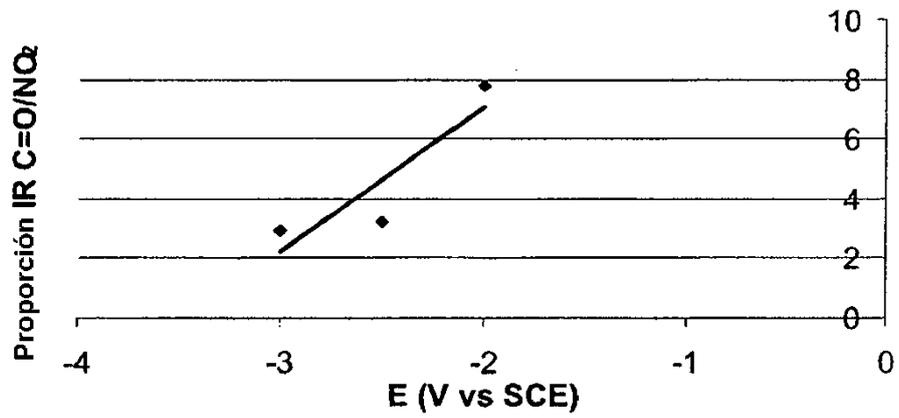


Fig. 6

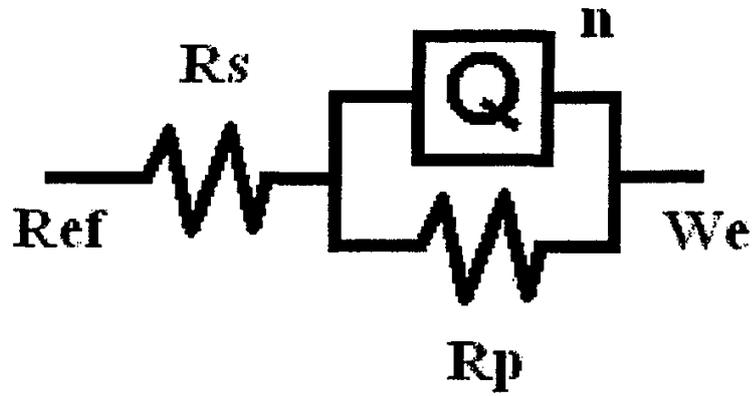


Fig. 7

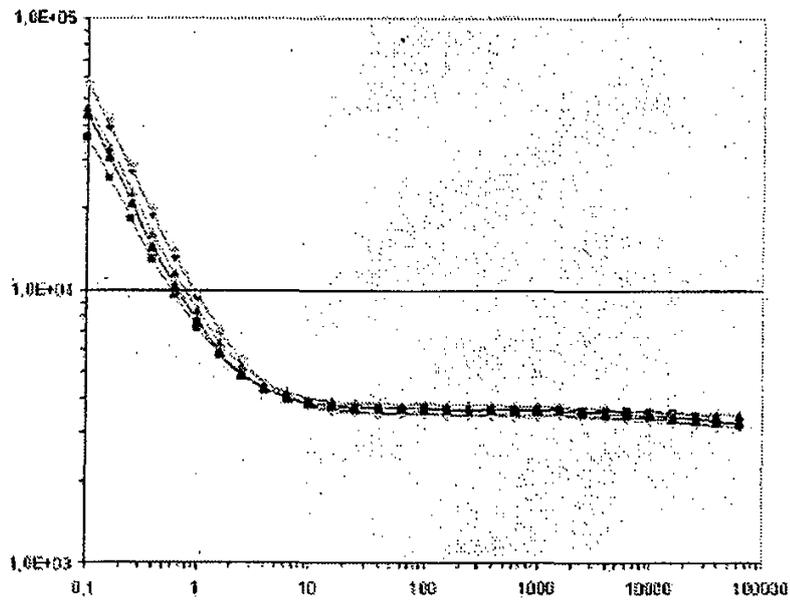


Fig. 8

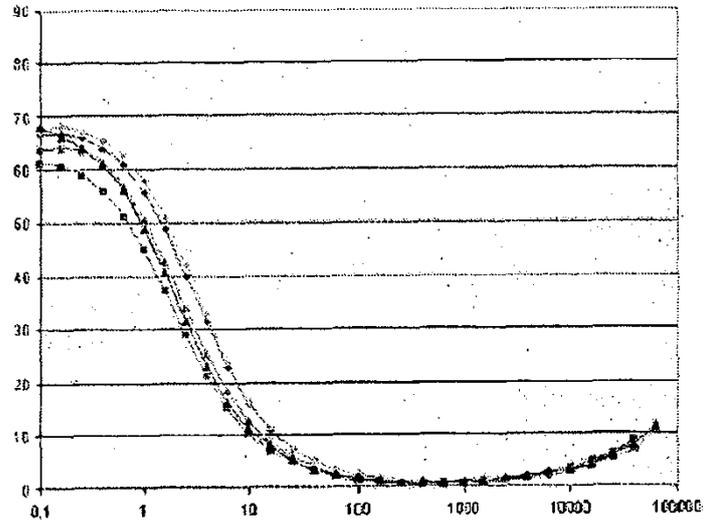


Fig. 9

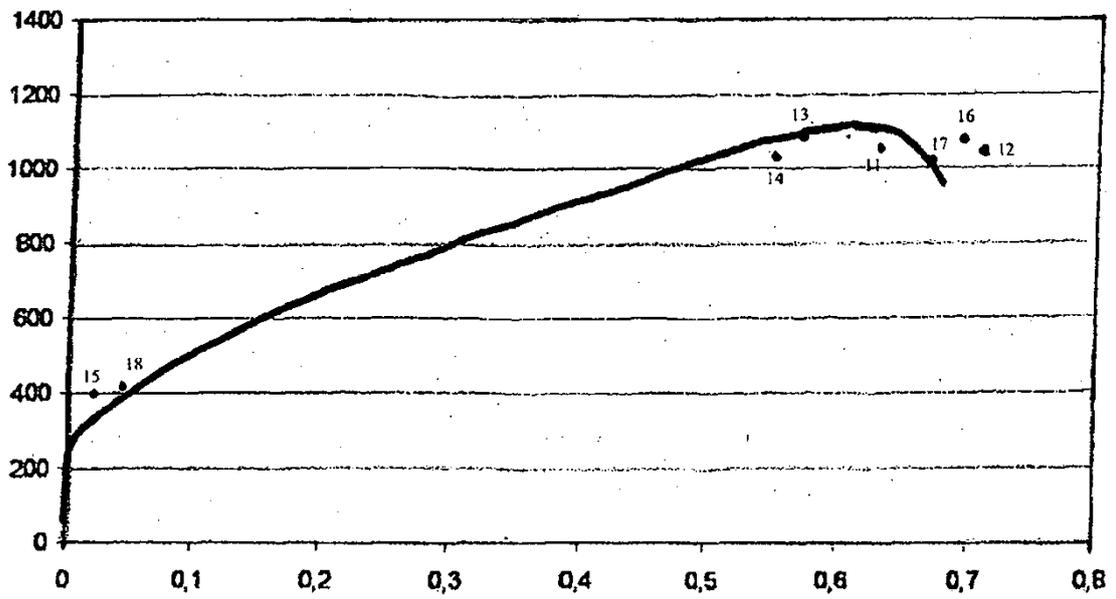


Fig. 10