

⑬



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 224 898**

⑫ Número de solicitud: 200402451

⑭ Int. Cl. 7: **C09K 15/18**

C23C 18/54

C23F 11/14

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑳ Fecha de presentación: **15.10.2004**

㉑ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2005**

㉒ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.03.2005

㉓ Solicitante/s: **Universitat Autònoma de Barcelona
Àrea I+D Edifici A - Campus Universitari, s/n
08193 Bellaterra, Barcelona, ES**

㉔ Inventor/es: **Gallardo García, Iluminada y
Vilà Cusco, Neus**

㉕ Agente: **No consta**

㉖ Título: **Procedimiento para la modificación de superficies de metales, de semiconductores y de carbono, productos modificados superficialmente así obtenidos y sus aplicaciones.**

㉗ Resumen:

Procedimiento para la modificación de superficies de metales, de semiconductores y de carbono, productos modificados superficialmente así obtenidos y sus aplicaciones. Dicho procedimiento comprende poner en contacto dicha superficie de metal, de semiconductor o de carbono con una disolución en un medio aprótico de una amina primaria de fórmula RNH_2 .

Dichos productos se caracterizan por ser superficies de metal, de semiconductor o de carbono modificadas superficialmente con un revestimiento de dicha amina de espesor variable comprendido entre 10 Angstroms y 1 mm. Dicho procedimiento y los productos por el obtenidos tienen aplicación en la protección de superficies metálicas, en la lubricación de las mismas, en la adhesión de superficies metálicas modificadas entre sí, en la unión de las mismas a biomateriales, etc.

ES 2 224 898 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la modificación de superficies de metales, de semiconductores y de carbono, productos modificados superficialmente así obtenidos y sus aplicaciones.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la modificación de superficies metálicas, de semiconductores y de carbono para aportar a dichos materiales propiedades superficiales físicas y químicas distintas de las originales y/o para funcionalizarlas.

Más específicamente, la presente invención proporciona un nuevo procedimiento para la modificación de superficies de ciertos metales, de semiconductores y de carbono con aminas primarias, los productos modificados resultantes de dicho procedimiento y las múltiples aplicaciones de los mismos en diferentes sectores industriales.

Estado de la técnica anterior a la invención

La modificación de superficies de metales, de semiconductores y/o de carbono para impartirles propiedades físico-químicas diferentes o para funcionalizarlas tiene gran interés industrial debido a sus diversas aplicaciones en diferentes sectores.

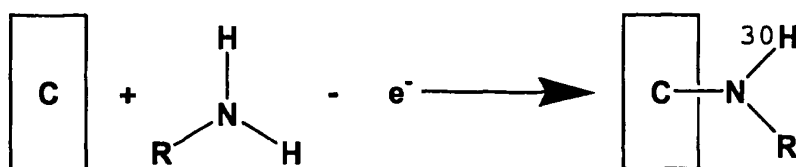
Prueba de ello la constituye la existencia de múltiples patentes y trabajos científicos relacionados en términos generales con este campo técnico; por ejemplo, valgan como ilustración, las siguientes patentes localizadas por el solicitante:

- Patente Europea No. Pub. 0672467 (BASF AKT.) por "Procedimiento para la modificación de superficies metálicas",
- Patente Europea No. Pub. 0951581 (HENKEL CORP.) por "Superficies metálicas revestidas de resina fenólica formaldehído y procedimiento relacionado",
- Patente Europea No. Pub. 0770429 (ELF ATOCHEM S.A.) por "Superficies metálicas revestidas de polímeros",
- Patente Europea No. Pub. 0858579 (UNIVERSITY OF SURREY) por "Modificación de superficies metálicas", y, concretando a la modificación de superficies metálicas y de carbono con aminas, los antecedentes más relevantes que el solicitante considera oportuno mencionar y comentar más ampliamente son los siguientes:

- (1) (a) Barbier, B.; Pinson, J.; Désarmot, G.; Sánchez, M.; *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 175;
- (b) Deinhammer, R. S.; Ho, M.; Andereg, J. W.; Porter, M. D.; *Langmuir*, 1994, 10, 1306;
- (c) Downard, A. J.; *Electroanalysis*, 2000, 12, 1085.
- (2) Adenier, A.; Chehimi, M. M.; Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilá, N.; *Langmuir*, 2004, 20, 8243
- (3) Buttry, D. A.; Peng, J. C. M.; Donnet, J-B.; Rebouillat, S. *Carbon* 1999, 37, 1929.
- (4) (a) Bouchet, J.; Roche, A.; *The Journal of Adhesion* 2002, 78, 799-830.

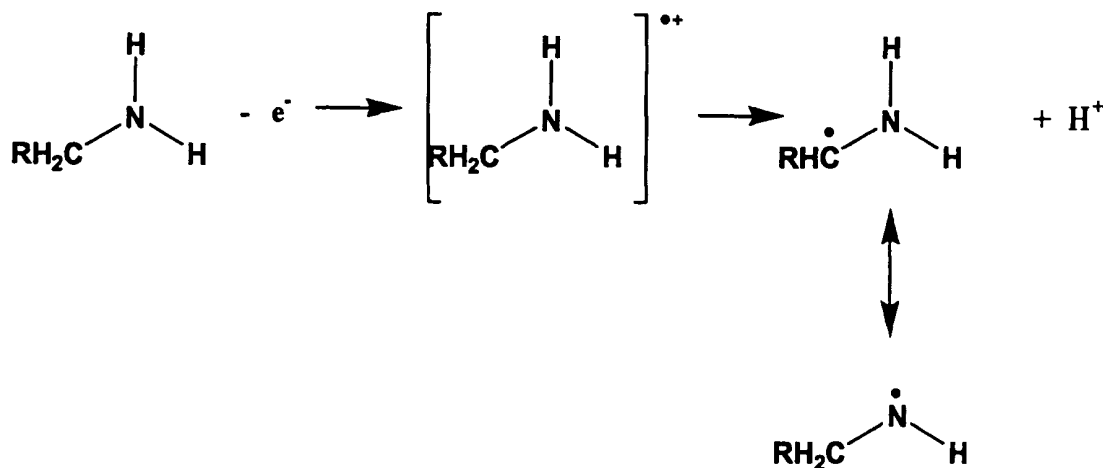
(Las referencias numéricas empleadas anteriormente para identificar los diferentes artículos, son las mismas que se utilizarán en la siguiente explicación científica del estado de la técnica actual)

La modificación de superficies de carbono con aminas alifáticas primarias y secundarias a través de la formación de enlaces covalentes ha sido posible mediante el uso de técnicas electroquímicas^{1a-b} El proceso se esquematiza de la siguiente manera:

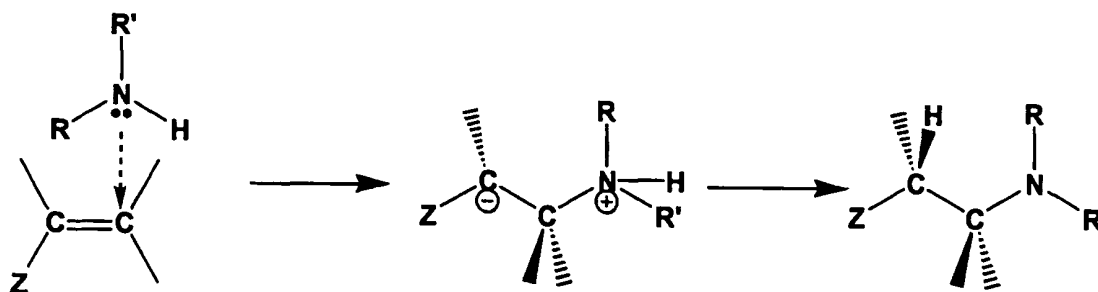


La formación de enlaces covalentes con las superficies de carbono a través del grupo amino se ha demostrado

observando la señal electroquímica de grupos electroactivos, como grupos nitro, presentes en la molécula usada para la modificación^{1a-c} También se han utilizado otros grupos electroactivos como el antraceno o la antraquinona con el mismo objetivo. El recubrimiento también se ha demostrado mediante técnicas de caracterización de superficies como el XPS. La concentración superficial de grupos amino es inferior en el caso de las aminas alifáticas secundarias respecto a las alquil aminas primarias mientras que no se ha observado recubrimiento para el caso de las aminas terciarias. La formación del enlace covalente a través del N del grupo amino fue atribuido inicialmente al catión radical^{1b} formado después de la etapa de oxidación pero un estudio más reciente indica que la especie responsable de la modificación es el radical obtenido tras la desprotonación del catión radical².



30 Más tarde, se demostró³ que la modificación de superficies de carbono podía conseguirse sin necesidad del uso de técnicas electroquímicas y se propuso la existencia de reacciones de tipo Michael entre los grupos amino que actuaban como nucleófilos y los C sp² presentes en la superficie tal como se muestra en el siguiente esquema:



(z ≅ grupos electroactivos presentes en las fibras de carbono como carbonilos o carboxilos)

50 En una reciente publicación⁴ se muestra un estudio sobre los mecanismos de la formación de interfases epoxi/metal. Como resultado de dicho estudio, los autores han demostrado que cuando se aplica un sistema de prepolímeros epoxi/diamina a sustratos metálicos, se crean interfases entre la parte del recubrimiento y la superficie metálica. Las propiedades químicas, físicas y mecánicas de la interfase formada dependen tanto del sustrato como de la naturaleza de la diamina utilizada como endurecedor. El empleo de un ciclo de curado apropiado para los prepolímeros permite conseguir tanto la máxima conversión del polímero como la completa formación de la interfase. Cuando se aplica el monómero DGEBA (éter diglicidílico de bisfenol A) a las superficies metálicas, o bien, cuando se aplican monómeros de diamina puros a sustratos recubiertos de oro, no se observa ninguna reacción química. Por el contrario, cuando se aplican monómeros de diamina pura sobre superficies metálicas oxidadas o hidroxiladas, se observa una disolución parcial del óxido y/o hidróxido superficial sobre el sustrato metálico de acuerdo con el comportamiento básico de los monómeros diamina [3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y poli(oxopropilendiamina)]. Entonces, los iones metálicos se difunden dentro de la mezcla monomérica líquida (epoxi/diamina) y reaccionan por coordinación con los grupos amino de los monómeros diamina para formar complejos organometálicos (o quelatos). Se ha comprobado que las propiedades generales de los recubrimientos, incluyendo las de la interfase, dependen de la duración del tiempo de contacto entre las superficies metálicas y la mezcla líquida de prepolímeros. Además los resultados obtenidos apuntan a que la interfase epoxi/metal afecta significativamente a la adhesión práctica inicial del recubrimiento. Sin embargo, la formación de complejos organo-metálicos mejora enormemente la adhesión práctica después del envejecimiento, y los complejos creados actúan como inhibidores de la corrosión.

Por tanto, de la anterior exposición se observa que los autores muestran como el Ti y Al son capaces de experimentar una reacción espontánea con las diaminas 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y poli(oxopropilendiamina) en sistemas epoxi/diamina, en los que la diamina se utiliza como agente de curado al tiempo que forma la interfase.

5 Si bien los estudios teóricos llevados a cabo por estos autores para establecer los mecanismos de formación de dicha interfase y su papel en la adhesión del revestimiento polimérico a la superficie metálica, han puesto de manifiesto la posibilidad de que exista dicha reacción espontánea, lo que está claro es que dicho método no puede ser considerado por los expertos un método general de tratamiento de superficies metálicas con aminas, a nivel industrial. En efecto, las diaminas empleadas son productos complejos, muy costosos, que en dicha publicación tienen aplicación como endurecedores en el proceso de polimerización, pero carecen totalmente de interés industrial dentro del contexto técnico que se está tratando en esta memoria descriptiva.

15 Por otra parte, no es posible llevar a cabo la modificación de superficies metálicas como las de platino, oro, hierro, cobre o cinc, con alquilaminas primarias o secundarias mediante técnicas electroquímicas, puesto que se produce la oxidación del propio metal a valores de potencial inferiores a los de oxidación de dichas aminas. Dado que el platino y el oro son metales con potenciales de oxidación más elevados, permiten trabajar con márgenes más amplios y, en determinados casos pueden ser tratados superficialmente con aminas secundarias por vía electroquímica.

20 Habida cuenta del interés industrial existente por la modificación de superficies metálicas debido a sus múltiples aplicaciones en diversos sectores, el solicitante ha encaminado sus esfuerzos investigadores a la búsqueda de un proceso para tal tipo de modificación dentro de los del grupo conocido como "métodos de oxidación espontánea" que pueda optimizar los existentes o aplicarse a sustratos que hasta la fecha no se hayan podido modificar con determinadas aminas. Los estudios realizados han culminado con el procedimiento de la presente invención y los productos por él obtenidos, los cuales se describen con todo detalle en los siguientes apartados de la presente memoria descriptiva.

25

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención, tal y como se describe en su enunciado, se refiere a un procedimiento para la modificación de superficies de metales, de semiconductores y de carbono, a los productos modificados superficialmente así obtenidos y a sus aplicaciones.

35 El procedimiento objeto de la presente invención va encaminado a la modificación de determinadas superficies de metales, de materiales semiconductores y de carbono con aminas primarias para proporcionarles propiedades físicas y químicas diferentes de las que poseían originalmente y/o para funcionalizarlas con vistas a ciertas aplicaciones industriales de interés.

40 Más específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para modificar superficies de metales, de semiconductores y de carbono, caracterizado porque comprende poner en contacto dicha superficie de metal, de semiconductor o de carbono con una disolución de una amina primaria de fórmula (I):



45 donde R está seleccionado entre un grupo alquilo C3-C6 de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo C3-C6, y un grupo arilo, preferiblemente un grupo bencilo, pudiendo estar dichos grupos sin sustituir o sustituidos con uno o más sustituyentes que no afecten adversamente a la reacción entre la amina y la superficie a modificar.

50 El procedimiento de la presente invención se aplica tanto a superficies de carbono como a superficies metálicas seleccionadas del grupo formado por oro, platino, cobre, hierro, cinc, níquel, cobalto, aluminio y titanio principalmente, así como también a acero y a ciertas aleaciones de titanio y cromo-cobalto. También se aplica a superficies de materiales semiconductores como Si (100), Si (111) y silicios hidrogenados.

55 En cuanto a la amina, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo con cualquier amina abarcada dentro del alcance de la fórmula (I). En cuanto a la presencia opcional de grupos sustituyentes en cualquiera de los grupos R definidos anteriormente, no hay limitación alguna dentro del alcance de la presente invención, con tal de que dichos grupos no afecten adversamente a la reacción principal pretendida por el procedimiento de la presente invención, esto es, la reacción entre el grupo amino primario de dicha amina de fórmula (I) y dicha superficie.

60 De acuerdo con los experimentos llevados a cabo por los presentes inventores, se ha podido establecer que dicha reacción conduce a la formación de enlaces covalentes estables entre dicha superficie metálica, de semiconductor y/o de carbono y los grupos amino primarios de dicha amina de fórmula (I). Pues bien, dichos sustituyentes pueden elegirse dentro del amplio grupo de sustituyentes convencionales en el campo bien conocido por los expertos, siempre que no afecte negativamente a la formación de dichos enlaces covalentes. Entre dichos sustituyentes, pueden mencionarse los grupos metilo, etilo, nitro, halógeno, vinilo, hidroxilo, carboxilo, etc.

65

No obstante, el procedimiento de la presente invención es especialmente idóneo para la modificación de superficies metálicas, de semiconductores y de carbono con aminas comerciales fácilmente asequibles y de bajo coste, a menos que se busque una aplicación muy concreta para la cual se precise una amina de características muy especiales (como

alguna de las que se indicarán más adelante). Así, por ejemplo, pueden citarse como aminas comerciales especialmente útiles para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, las siguientes: propilamina, butilamina, pentilamina y hexilamina en sus diferentes formas de cadena lineal o ramificada, ciclohexilamina, bencilamina, 4-nitrobencilamina y 3-nitrobencilamina.

En cuanto a las condiciones de reacción, en el caso de disolventes próticos, es necesario que la relación molar de la disolución de la amina sea superior a 1:1 de la amina respecto al ácido, de modo que haya amina desprotonada en dicha disolución. De este modo, es preferente el uso de una disolución de amina en un disolvente aprótico en la cual se sumerja la superficie a tratar. También es preferente que dicha reacción se lleve a cabo en atmósfera inerte. Por otro lado, las condiciones de concentración y temperatura no son especialmente relevantes para la reacción, determinándose normalmente en cada caso, si bien es cierto que existe un tiempo máximo más allá del cual la superficie se satura y ya no admite más cantidad de amina de recubrimiento. No obstante, en términos generales se ha podido comprobar, que las siguientes condiciones son especialmente adecuadas para llevar a cabo el procedimiento de la invención en la mayoría de los casos:

- concentración de amina en el disolvente aprótico: 5-20 mM,

- tiempo de tratamiento: 30-180 minutos,

- temperatura de tratamiento: 5-40°C aproximadamente, empleándose como disolvente aprótico preferido el acetonitrilo (ACN) y como atmósfera inerte preferida una atmósfera a base de N₂ o Ar.

La naturaleza de las capas de recubrimiento de las superficies con la amina producidas mediante el procedimiento de la presente invención se han estudiado y caracterizado principalmente por dos técnicas, a saber:

- voltametría cíclica: aplicable en el caso de aminas con grupos electroactivos, por ejemplo nitrobencilaminas;

- IRRAS ("Infrared Reflexion Absortion Spectroscopy"): aplicable en el caso de aminas sin grupos electroactivos.

Mediante estas técnicas se ha comprobado en general que el recubrimiento está constituido por una monocapa de la amina empleada en el proceso, la cual se deposita sobre la superficie formando un enlace covalente capaz de resistir un lavado posterior de 8-12 minutos (preferiblemente de 10 minutos) en un baño de ultrasonidos para eliminar de la superficie las moléculas adsorbidas por interacciones de carácter más débil con los átomos de la superficie metálica. Dicha monocapa, así tratada tiene un espesor final comprendido entre 10-200 Angstroms.

El segundo objeto de la presente invención corresponde a los productos modificados superficialmente obtenidos por este procedimiento.

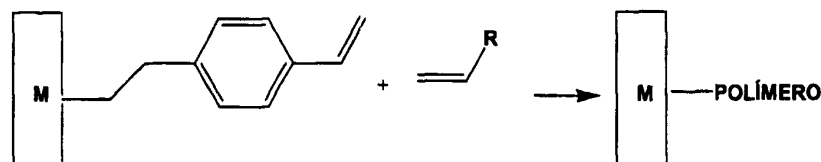
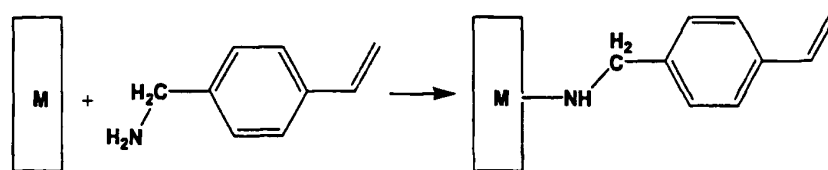
De acuerdo con lo expuesto en los párrafos precedentes el producto resultante del procedimiento de la presente invención es una superficie de metal, de semiconductor o de carbono modificada superficialmente con un revestimiento de una amina RNH₂ donde R tiene el significado dado anteriormente para la fórmula (1).

Dicho revestimiento de dicho producto modificado superficialmente está constituido por una monocapa de dicha amina enlazada covalentemente a dicha superficie de metal, de semiconductor o de carbono con un espesor comprendido entre 10-200 Angstroms.

Dicho metal de dicho producto modificado superficialmente está seleccionado del grupo formado por oro, platino, cobre, hierro, cinc, níquel, cobalto, aluminio y titanio principalmente, así como también a acero y a ciertas aleaciones de titanio y cromo-cobalto. Dicho material semiconductor de dicho producto modificado superficialmente está seleccionado del grupo formado por Si (100), Si (111) y silicios hidrogenados. La modificación de superficies de carbono, de semiconductores y, sobre todo, de superficies metálicas tiene múltiples aplicaciones industriales como se ha comentado en párrafos precedentes.

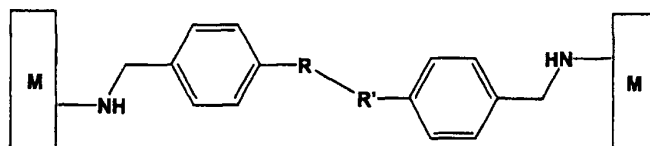
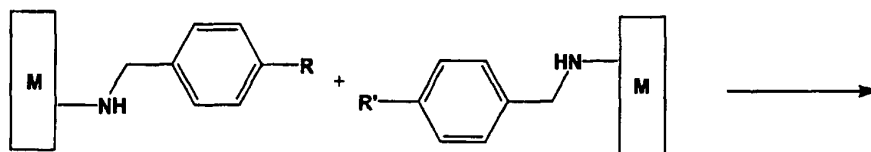
De aquí el interés industrial que se desprende de la presente invención y que será obvio para cualquier experto en la técnica a la vista de las siguientes aplicaciones que se indican a título meramente ilustrativo (a partir de las enseñanzas de la presente invención, a los expertos se les podrán ocurrir otras muchas aplicaciones dentro del ámbito de protección de la misma):

1. Protección de superficies metálicas contra la corrosión ya sea por las capas obtenidas directamente o mediante capas poliméricas obtenidas a partir de sustituyentes susceptibles de dar reacciones de polimerización, por ejemplo:



20 2. Lubricación de superficies metálicas poniendo sobre la superficie moléculas que mejoren sus propiedades de rozamiento (ejemplo: moléculas perfluoradas) o moléculas que tengan una gran afinidad por los lubricantes (por ejemplo cadenas alquílicas largas, que tienen gran afinidad por los aceites y las grasas minerales).

25 3. Adhesión de dos superficies metálicas, previamente modificadas por el proceso descrito, entre sí. Para ello es preciso que la modificación se haya llevado a cabo con aminas que porten grupos reactivos que puedan reaccionar posteriormente entre ellos para unir las dos superficies modificadas. Así, por ejemplo, seguidamente se muestra un esquema en el que se ven los grupos R y R' que son susceptibles de reaccionar entre sí para conseguir la unión de las dos superficies metálicas previamente modificadas:



45 4. Mejora de superficies metálicas (titanio, aleaciones de titanio, acero inoxidable, aleaciones cromo-cobalto) destinadas a unirse a biomateriales para aplicaciones en el campo de la medicina y relacionados, por ejemplo:

50 a. Empleo de cadenas de tipo polietilenglicol sustituyendo el núcleo aromático, que empeora la adhesión de las proteínas.

b. Empleo de proteínas como la Proteína morfogénica ósea susceptibles de estimular el crecimiento óseo.

55 c. Empleo de antibióticos sustituyendo el grupo aromático para formar superficies bactericidas.

Con motivo de estos últimos ejemplos de aplicaciones, recuérdese el caso de los sustituyentes de la amina de fórmula (I), cuando se comentaba que en casos especiales podían precisarse sustituyentes de naturaleza muy concreta si alguna aplicación final deseada así lo exigía.

60 **Breve descripción de las figuras**

- Figura 1: Registros de Voltametría Cíclica sobre electrodos de carbono correspondientes a las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante

65 - Figura 2: Registros de Voltametría Cíclica sobre electrodos de oro correspondientes a las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante.

- Figura 3: Registros de Voltametría Cíclica sobre electrodos de platino correspondientes a las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante.

5 - Figura 4: Registros de Voltametría Cíclica sobre electrodos de cobre correspondientes a las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante.

- Figura 5: Registros de Voltametría Cíclica sobre electrodos de hierro correspondientes a las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante.

10 - Figuras 6A-6C: Espectros IRRAS de hexilamina (Fig. 6A), oro modificado con hexilamina (Fig 6B), platino modificado con hexilamina (6C), de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante.

15 - Figura 7A-7E: Espectros IRRAS de ciclohexilamina (Fig. 7A), oro modificado con ciclohexilamina (Fig 7B), platino modificado con ciclohexilamina (7C), aluminio modificado con ciclohexilamina (7D), cobre modificado con ciclohexilamina (7E) de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante.

20 - Figura 8A-8E: Espectros IRRAS de bencilhexilamina (Fig. 8A), oro modificado con bencilhexilamina (Fig 8B), platino modificado con bencilhexilamina (8C), aluminio modificado con bencilhexilamina (8D), cobre modificado con bencilhexilamina (8E) de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo, más adelante.

Modos de realización de la invención

25 La presente invención se explica adicionalmente mediante el siguiente Ejemplo, que tiene carácter meramente ilustrativo y no limitativo de la presente invención, cuyo alcance debe considerarse delimitado exclusivamente por la Nota Reivindicatoria adjunta.

Ejemplo

Modificación de superficies metálicas con aminas primarias y estudio de los recubrimientos obtenidos

30

Modificación de las superficies metálicas

35 Se llevó a cabo el método de modificación espontánea, de acuerdo con la presente invención, sobre distintos tipos de metales con diferentes aminas y en distintas condiciones.

35

40 La modificación de cada superficie metálica se realizó sometiendo a inmersión dicha superficie en una disolución 15-20 mM de la correspondiente amina en acetonitrilo (ACN), bajo atmósfera inerte (N₂ o Ar), durante periodos de tiempo variables dependientes de dicha concentración. Previamente a dicho tratamiento de modificación, la superficie metálica debe haber sido pulida y limpiada con etanol y acetona, sucesivamente, en un baño de ultrasonidos.

40

45 Los resultados obtenidos en los diferentes procesos de modificación efectuados se resumen en las Tablas 1 a 6 que se incluyen más adelante, en cuyos encabezados se establecen las condiciones concretas en que se ha realizado cada proceso.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 224 898 A1

TABLA 1

Concentración superficial de grupos nitrobenzilo en función del tiempo de inmersión en una disolución 9,11 mM de 4-nitrobenzilamina en ACN

5

10

15

20

25

30

t (min)	GC $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2,0	6,1	4,6	a)	a)
30	2,2	6,5	6,0	0,8	2,4
60	3,4	7,1	6,8	2,8	2,9
120	3,5	8,1	7,2	3,0	5,1
150	b)	b)	b)	3,4	b)
180	5,0	9,2	7,5	b)	5,4
240	6,0	11,3	10,2	5,3	5,6
300	b)	b)	b)	5,6	6,0
360	7,7	11,3	10,7	b)	b)
420	b)	b)	b)	6,5	b)

a) no se observó modificación, b) no medido

TABLA 2

Concentración superficial de grupos nitrobenzilo en función del tiempo de inmersión en una disolución 18,22 mM de 4-nitrobenzilamina en ACN

35

40

45

50

55

60

t (min)	GC $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2,6	5,8	6,4	a)	a)
35	4,0	9,9	11,1	4,9	4,2
60	4,4	10,5	12,3	6,2	5,3
90	b)	b)	b)	6,7	b)
120	5,1	11,0	13,9	8,1	6,5
150	b)	b)	b)	10,3	b)
180	7,9	11,4	13,9	13,5	7,3
240	b)	b)	b)	b)	7,7

a) no se observó modificación, b) no medido.

65

ES 2 224 898 A1

TABLA 3

Concentración superficial de los grupos nitrobenzilo en función del tiempo de inmersión en una disolución 8,75 mM de 3-nitrobenzilamina en ACN

t (min)	GC $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	1,8	5,0	4,5	a)	a)
30	1,9	5,5	5,5	1,1	2,2
60	2,5	6,2	6,3	2,3	2,5
120	3,0	6,9	7,1	3,2	4,5
150	3,3	7,4	7,8	b)	b)
180	4,5	8,3	8,0	b)	b)
240	5,6	9,1	9,8	4,9	5,3
300	6,0	b)	b)	5,2	5,5
360	6,7	9,3	10,3	b)	b)

a) no se observó modificación, b) no medido.

TABLA 4

Concentración superficial de los grupos nitrobenzilo en función del tiempo de inmersión en una disolución 16,31 mM de 3-nitrobenzilamina en ACN

t (min)	GC $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2,4	4,3	5,2	a)	a)
35	3,7	8,5	7,8	3,1	3,7
60	4,2	9,3	9,5	4,2	5,1
90	4,5	10,1	10,6	5,3	5,5
120	5,1	10,5	11,1	7,1	6,8
150	b)	b)	b)	9,0	8,8
180	7,5	10,9	11,4	9,5	8,9
240	8,1	11,1	11,4	9,7	9,2

a) no se observó modificación, b) no medido.

TABLA 5

Concentración superficial de los grupos nitrobenzilo en función del tiempo de inmersión en una disolución 10,21 mM de 4-nitrofeniletilamina en ACN

t (min)	GC $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	1,5	3,5	3,2	a)	a)
30	1,9	4,6	4,3	0,8	1,3
60	2,3	5,5	5,2	1,7	2,0
120	2,7	6,2	6,5	2,5	3,2
150	3,0	6,8	7,1	3,6	3,9
180	3,8	7,5	7,9	b)	b)
240	4,5	8,2	8,8	4,3	4,8
300	5,5	8,5	9,2	4,9	5,5
360	6,0	8,7	9,5	5,6	6,1

a) no se observó modificación, b) no medido.

TABLA 6

Concentración superficial de los grupos nitrobenzilo en función del tiempo de inmersión en una disolución 10,21 mM de 4-nitrofeniletilamina en ACN

t (min)	GC $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2,0	4,1	4,8	a)	a)
35	3,3	7,3	7,2	2,5	2,8
60	4,1	8,8	9,1	3,7	4,0
90	4,6	9,7	9,9	4,7	5,0
120	5,3	10,3	10,6	6,5	6,3
150	5,8	10,7	11,0	8,1	7,9
180	6,9	11,2	11,7	9,3	9,0
240	7,9	11,5	12,1	9,9	9,1

a) no se observó modificación, b) no medido.

En términos generales, puede observarse que el proceso de modificación es más rápido a mayores concentraciones de amina, obteniéndose resultados del mismo orden en la mitad de tiempo si se dobla la concentración.

Cuantificación de los recubrimientos

En el caso de que la modificación de la superficie se haya realizado con 4-nitrobenzilamina (amina con un grupo electroactivo), la cuantificación de los recubrimientos obtenidos se lleva a cabo mediante Voltametría Cíclica. Dicha cuantificación se efectúa a partir de la integración del área del voltograma correspondiente a la reducción del grupo

ES 2 224 898 A1

nitro. Se obtienen así los registros correspondientes a las Figuras 1 a 5, que se han llevado a cabo en las siguientes condiciones experimentales:

- 5 - Voltametría Cíclica sobre electrodo de C ($d = 3 \text{ mm}$) a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ en a) una disolución $9,11 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina en $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$, b) en una disolución de $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$ con el electrodo sin modificar y c) en una disolución de $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$ después de modificar el electrodo por inmersión durante 120 min en la disolución $9,11 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina. Los correspondientes registros se muestran en la Figura 1 (voltagramas a, b y c, respectivamente).
- 10 - Voltametría Cíclica sobre electrodo de Au ($d = 1 \text{ mm}$) a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ en a) una disolución $18,2 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina en $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$, b) en una disolución de $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$ después de modificar el electrodo por inmersión durante 1 hora en la disolución $18,2 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina. Los correspondientes registros se muestran en la Figura 2 (voltagramas superior e inferior respectivamente).
- 15 - Voltametría Cíclica sobre electrodo de Pt ($d = 1 \text{ mm}$) a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ en a) una disolución $9,11 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina en $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$, b) en una disolución de $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$ después de modificar el electrodo por inmersión durante 2 horas en la disolución $9,11 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina. Los correspondientes registros se muestran en la Figura 3 (voltagramas superior e inferior respectivamente).
- 20 - Voltametría Cíclica sobre electrodo de Cu ($d = 1 \text{ mm}$) en una disolución de $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$ con el electrodo modificado por inmersión durante 2 horas en una disolución $9,11 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina en ACN . El correspondiente registro se muestra en la Figura 4.
- 25 - Voltametría Cíclica sobre electrodo de Fe ($d = 1 \text{ mm}$) en una disolución de $\text{ACN} + \text{NBu}_4\text{BF}_4$ $0,1 \text{ M}$ con el electrodo modificado por inmersión durante 2 horas en una disolución $9,11 \text{ mM}$ de 4-nitrobencilamina en ACN . El correspondiente registro se muestra en la Figura 5.

30 En el caso de que la modificación de la superficie se haya realizado con aminas sin grupos electroactivos (hexilamina, ciclohexilamina, bencilamina), la cuantificación de los recubrimientos obtenidos se lleva a cabo mediante IRRAS. Se obtienen así los espectros correspondientes a superficies modificadas con dichas aminas y posteriormente limpiadas en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos en etanol y 5 minutos acetona. Dichos espectros se ilustran en las Figuras 6 a 8.

35 Como puede apreciarse en la Figura 6A se muestra el espectro de la hexilamina con las típicas bandas de vibración en el IR del grupo NH_2 en la región de $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$. Por su parte, en las Figuras 6B y 6C se muestran los espectros de las superficies de oro y platino modificadas con hexilamina respectivamente, en los que puede apreciarse ya claramente una sola banda de vibración alrededor de 3200 cm^{-1} correspondiente al grupo $-\text{NH}-$.

40 De forma similar, en la Figura 7A se muestra el espectro de la ciclohexilamina y en las Figuras 7B, 7C, 7D, 7E se muestran los espectros de las superficies de oro, platino, aluminio y cobre modificadas con ciclohexilamina respectivamente, pudiéndose apreciar claramente la variación de las bandas en la zona de vibración de los enlaces N-H entre 3000 y 3500 cm^{-1} .

45 Por su parte, en la Figura 8A se muestra el espectro de la bencilamina y en las Figuras 8B, 8C, 8D y 8E se muestran los espectros de las superficies de oro, platino, aluminio y cobre modificadas con bencilamina. Al igual que en los casos anteriores, puede apreciarse claramente la variación que ofrece el aspecto de las bandas de vibración correspondientes a los enlaces N-H de los grupos amino.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la modificación de superficies de metales, de semiconductores y de carbono, **caracterizado** porque comprende poner en contacto dicha superficie de metal, de semiconductor o de carbono con una disolución de una amina primaria de fórmula (I):



10 donde R está seleccionado entre un grupo alquilo C3-C6 de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo C3-C6, y un grupo arilo, pudiendo estar dichos grupos sin sustituir o sustituidos con uno o más sustituyentes que no afecten adversamente a la reacción entre la amina y la superficie a modificar.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha superficie metálica está seleccionada del grupo formado por una superficie de oro, platino, cobre, hierro, cinc, níquel, cobalto, aluminio y titanio, acero, aleaciones de titanio y de cromo-cobalto.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de carbono.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de oro.

5. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de platino.

25 6. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de cobre.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de hierro.

30 8. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de cinc.

9. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de aluminio.

10. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de titanio.

35 11. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de acero.

12. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de aleaciones de titanio.

40 13. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de aleaciones de cromo-cobalto.

14. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de níquel.

45 15. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de cobalto.

16. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de material semiconductor.

50 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de Si (100).

18. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de Si (111).

55 19. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque se lleva a cabo sobre una superficie de silicio hidrogenado.

60 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque se lleva a cabo con una amina de fórmula (I) en la que dicho radical R no posee sustituyentes.

21. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque se lleva a cabo con una amina de fórmula (I) en la que dicho radical R posee uno o más sustituyentes que no afecten adversamente a la reacción entre dicha superficie metálica y dicha amina.

65 22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque se lleva a cabo con una amina de fórmula (I) en la que dicho radical R posee uno o más sustituyentes seleccionados del grupo formado por metilo, etilo, nitro, halógeno, vinilo, hidroxilo, carboxilo.

ES 2 224 898 A1

23. Procedimiento según las reivindicaciones 20 a 22 anteriores, **caracterizado** porque dicho radical R es un grupo alquilo C3-C6 de cadena lineal o ramificada.

5 24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, **caracterizado** porque dicho radical R es un grupo cicloalquilo C3-C6.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, **caracterizado** porque dicho radical R es un grupo arilo.

10 26. Procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicho grupo arilo es bencilo.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado** porque se lleva a cabo con una amina de fórmula (I) seleccionada del grupo formado por bencilamina, 4-nitrobencilamina y 3-nitrobencilamina.

15 28. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque se lleva a cabo con una amina de fórmula (I) seleccionada del grupo formado por propilamina, butilamina, pentilamina y hexilamina en sus diferentes formas de cadena lineal o ramificada.

20 29. Procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado** porque se lleva a cabo con una amina de fórmula (I) que es ciclohexilamina.

30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo en un disolvente prótico en una relación molar superior a 1:1 de la amina con respecto a dicho disolvente.

25 31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, **caracterizado** porque se lleva a cabo en un disolvente aprótico.

32. Procedimiento según la reivindicación 31, **caracterizado** porque dicho disolvente aprótico es acetonitrilo.

30 33. Procedimiento según cualquiera las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo en atmósfera inerte.

35 34. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo empleando una concentración de 5-20 mM de dicha amina en la disolución.

35. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo manteniendo en contacto dicha disolución de dicha amina con dicha superficie durante un período de tiempo de 30-180 minutos.

40 36. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una temperatura de contacto entre dicha disolución de dicha amina y dicha superficie de 5-40°C.

45 37. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque después de la etapa de contacto de dicha superficie de carbono, de semiconductor o de metal con dicha disolución de dicha amina, la superficie así tratada se somete a una operación de lavado en un baño de ultrasonidos.

50 38. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la superficie modificada obtenida queda provista de un recubrimiento constituido por una monocapa de dicha amina que tiene un espesor comprendido entre 10 Angstroms y 1 mm.

39. Producto obtenido por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por ser una superficie de metal, de semiconductor o de carbono modificada superficialmente con un revestimiento de una amina de fórmula RNH^2 , donde R tiene el significado dado anteriormente para la fórmula (I).

55 40. Producto según la reivindicación 39, **caracterizado** porque dicho metal está seleccionado del grupo formado por oro, platino, cobre, hierro, cinc, níquel, cobalto, aluminio, titanio, acero y aleaciones de titanio y de cromo-cobalto.

41. Producto según la reivindicación 39, **caracterizado** porque dicho semiconductor está seleccionado del grupo formado por Si (100), Si (111) y silicios hidrogenados.

60 42. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 39 a 41, **caracterizado** porque dicha amina está seleccionada del grupo formado por propilamina, butilamina, pentilamina y hexilamina, en sus diferentes formas de cadena lineal o ramificada, ciclohexilamina, bencilamina, 4-nitrobencilamina y 3-nitrobencilamina.

65 43. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 39 a 42, **caracterizado** porque dicho revestimiento está constituido por una monocapa de dicha amina enlazada covalentemente a dicha superficie de metal, de semiconductor o de carbono con un espesor comprendido entre 10-200 Angstroms.

ES 2 224 898 A1

44. Uso del producto según las reivindicaciones 39 a 43, para la protección de superficies metálicas contra la corrosión.

45. Uso del producto según las reivindicaciones 39 a 43, para la lubricación de superficies metálicas.

5

46. Uso del producto según las reivindicaciones 39 a 43, para la adhesión de dos superficies metálicas, previamente modificadas, entre si.

10

47. Uso del producto según las reivindicaciones 39 a 43, como superficie metálica previamente modificada, para su unión a biomateriales en aplicaciones médicas y relacionadas.

48. Uso según la reivindicación 47, **caracterizada** porque dicho biomaterial es polietilenglicol.

15

49. Uso según la reivindicación 47, **caracterizada** porque dicho biomaterial es la Proteína morfogénica ósea.

50. Uso según la reivindicación 47, **caracterizada** porque dicho biomaterial es un antibiótico.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

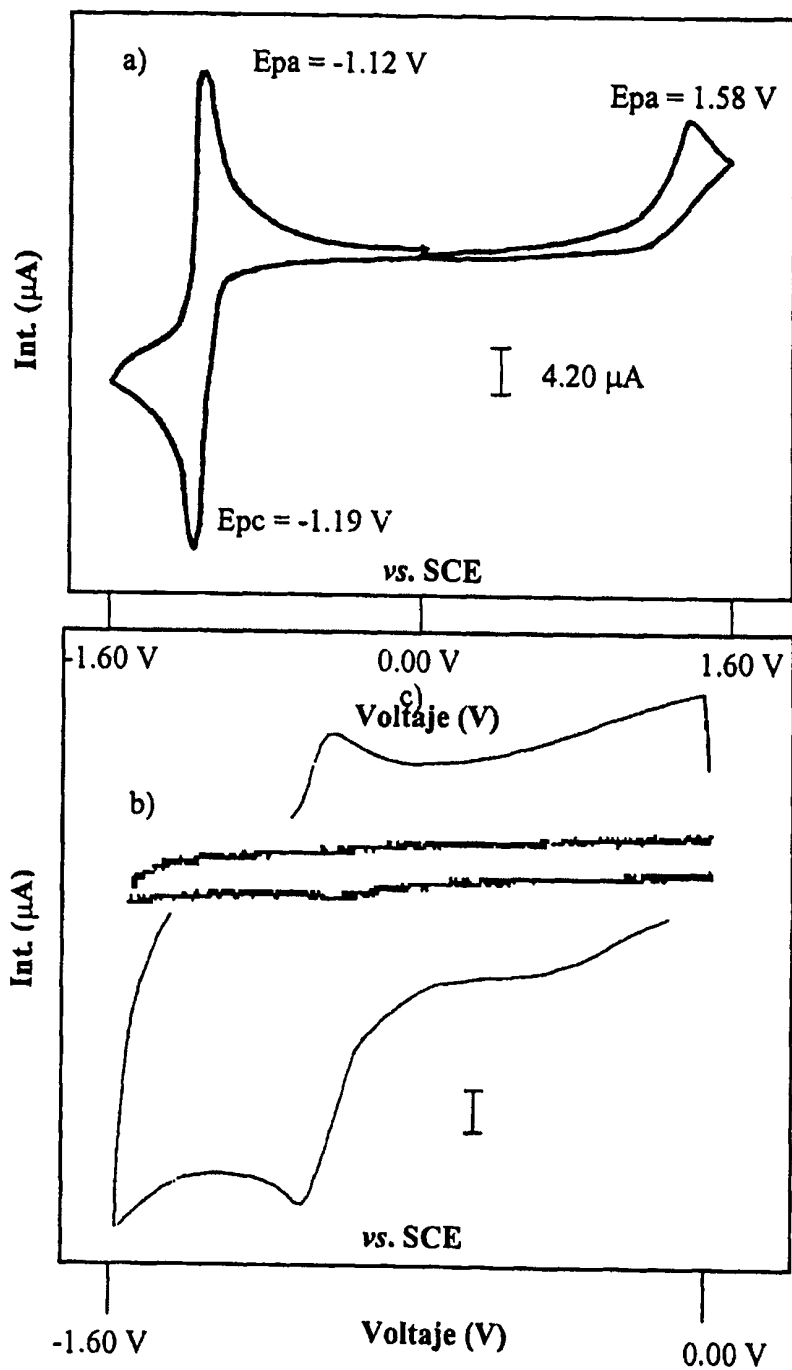


Figura 1

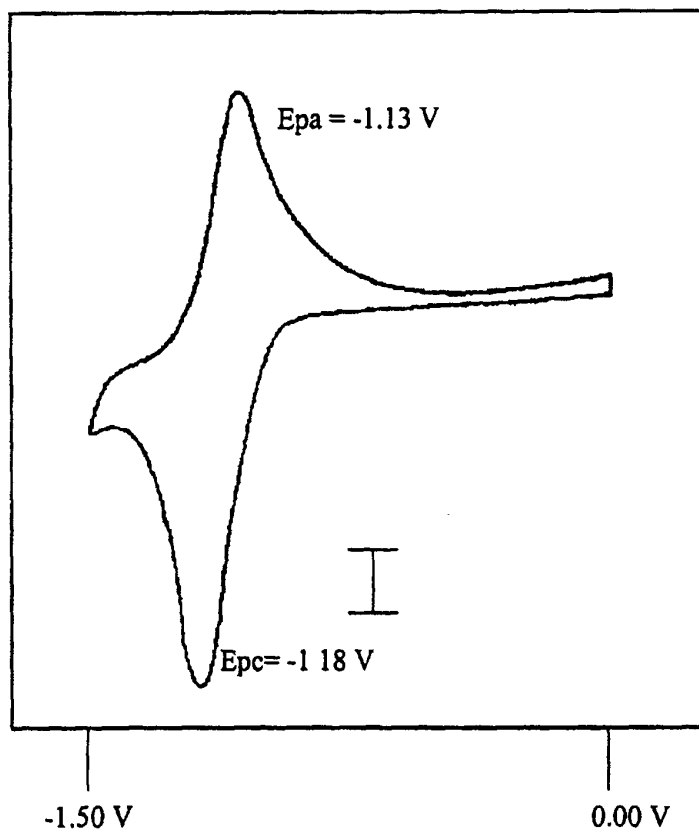
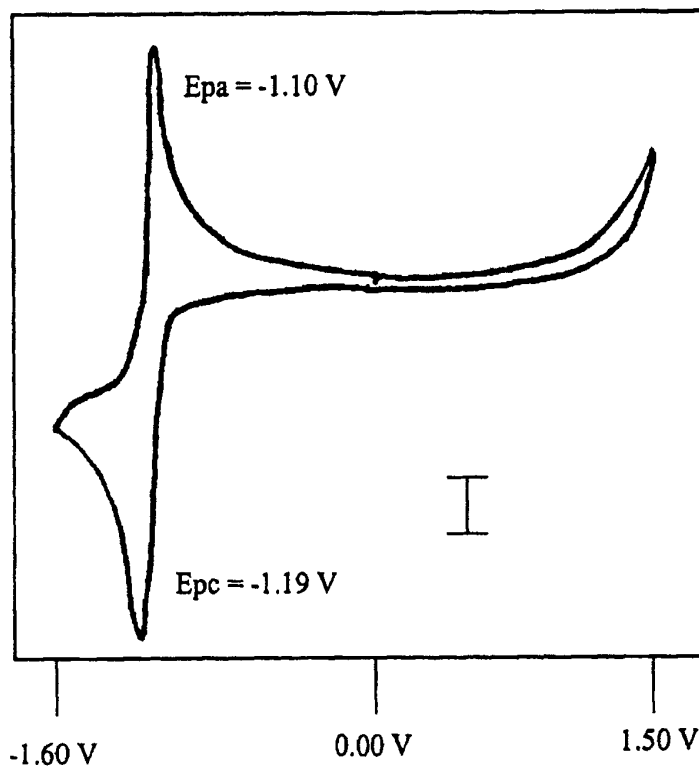


Figura 2

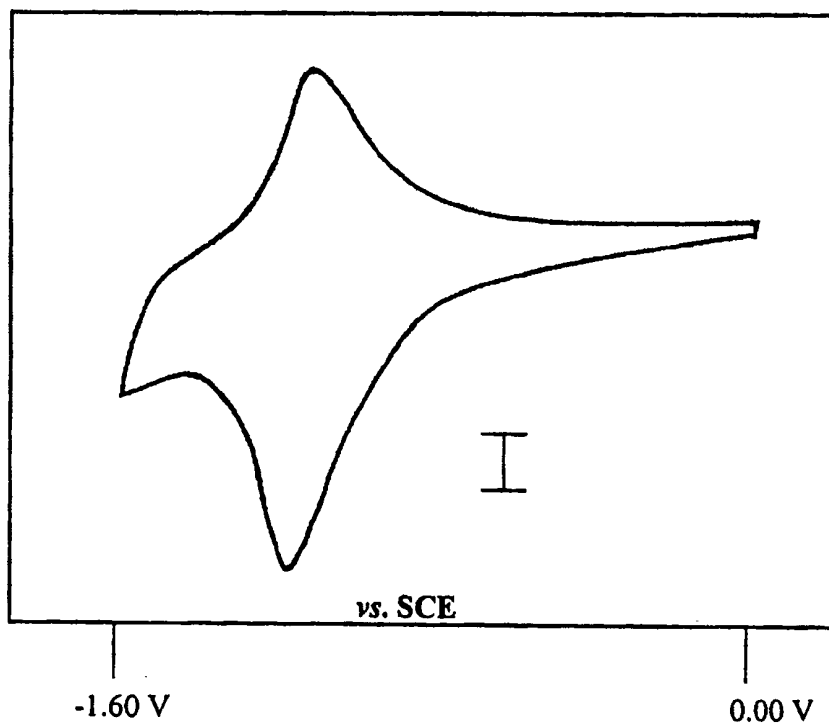
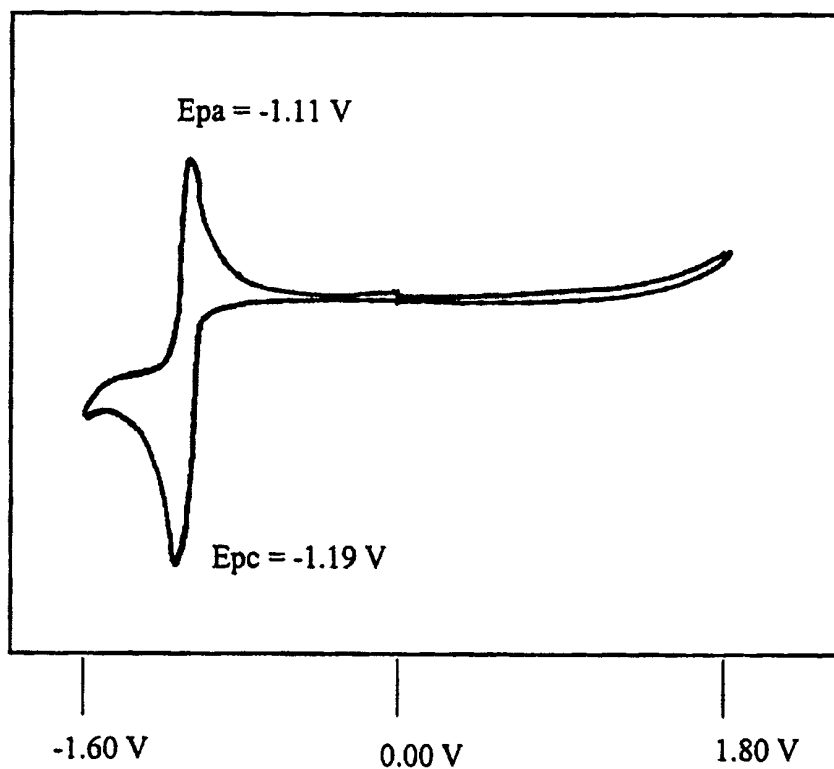


Figura 3

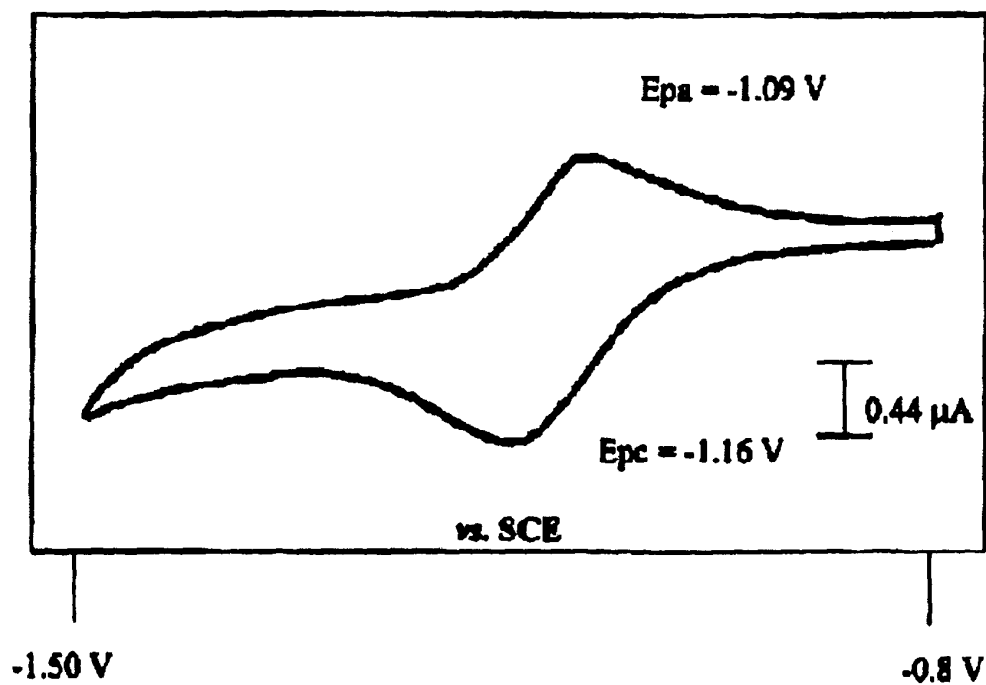


Figura 4

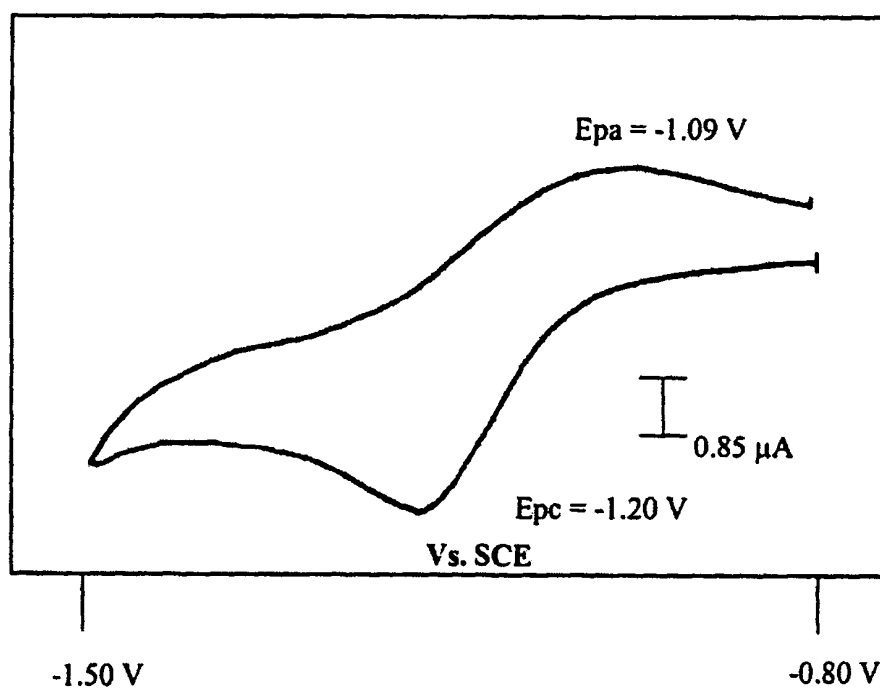


Figura 5

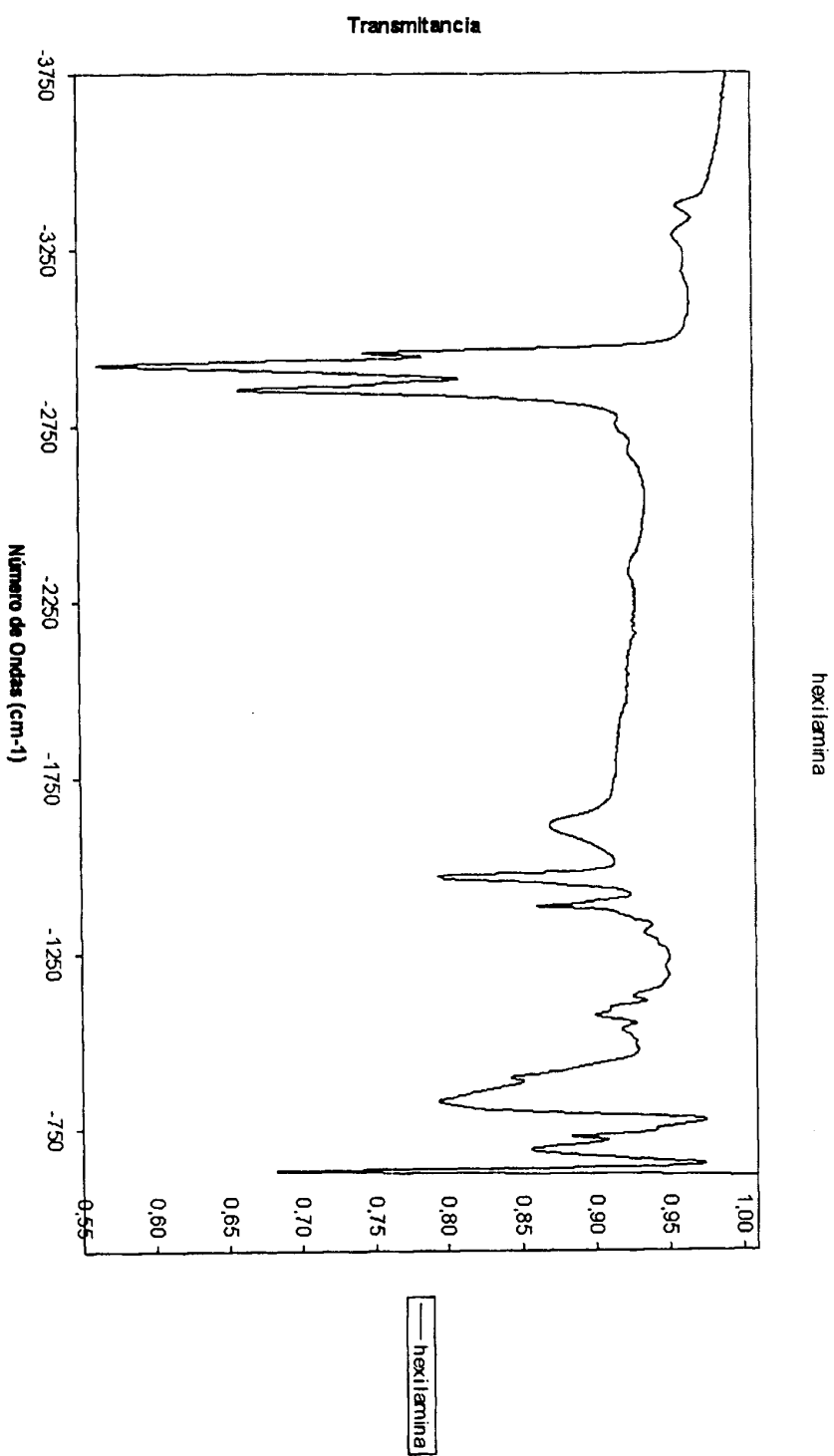


FIGURA 6 A

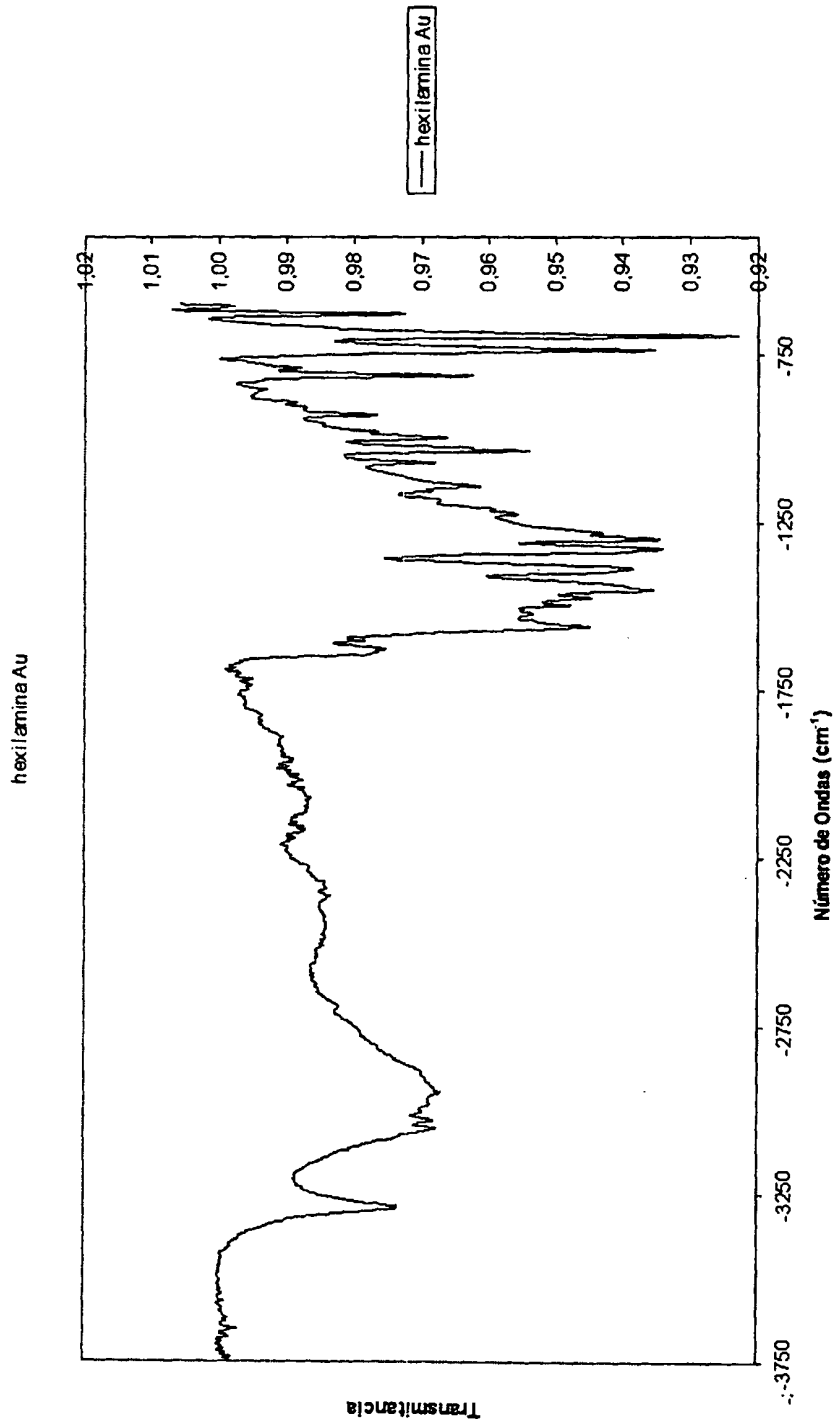


FIGURA 6 B

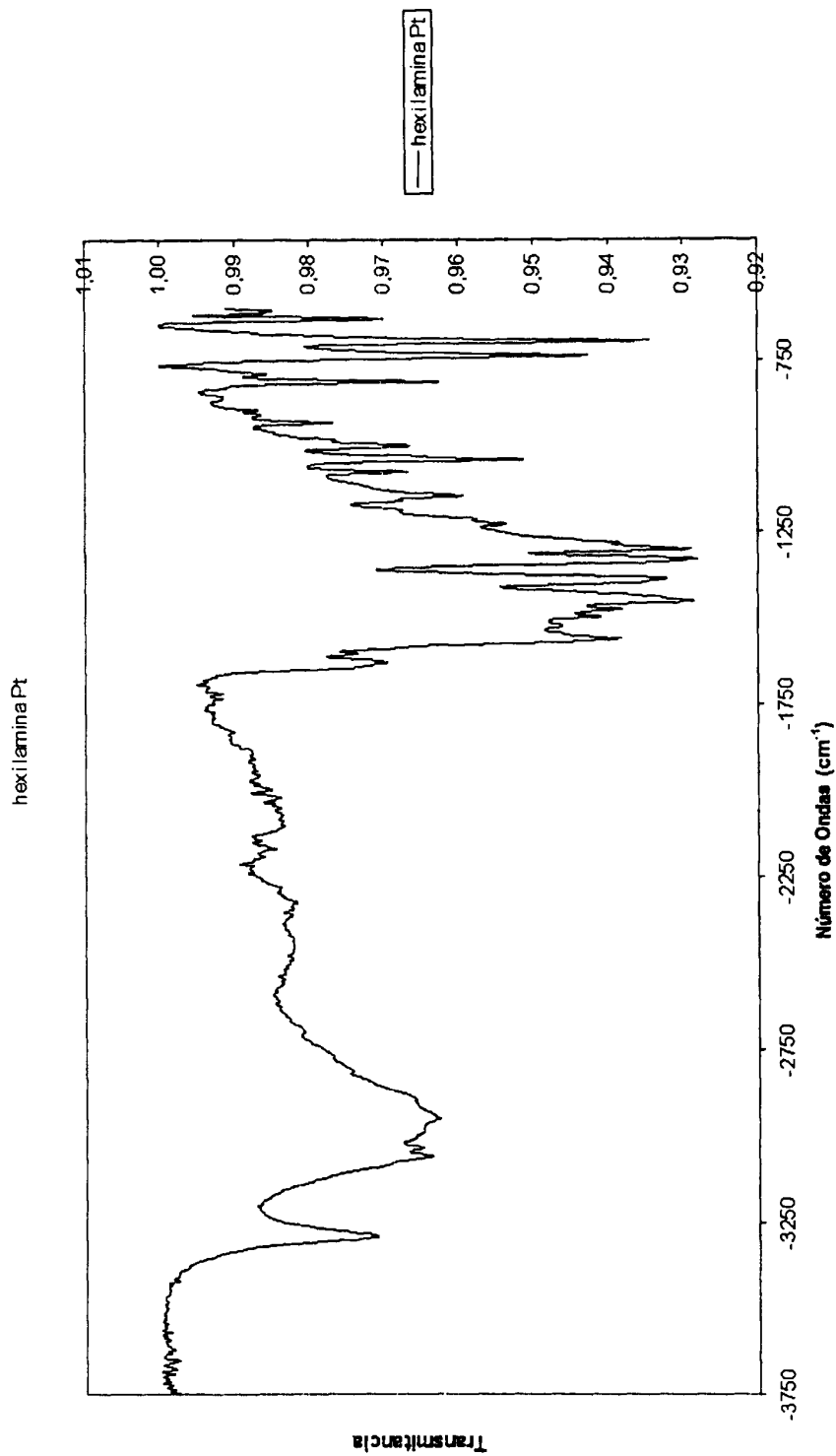


FIGURA 6 C

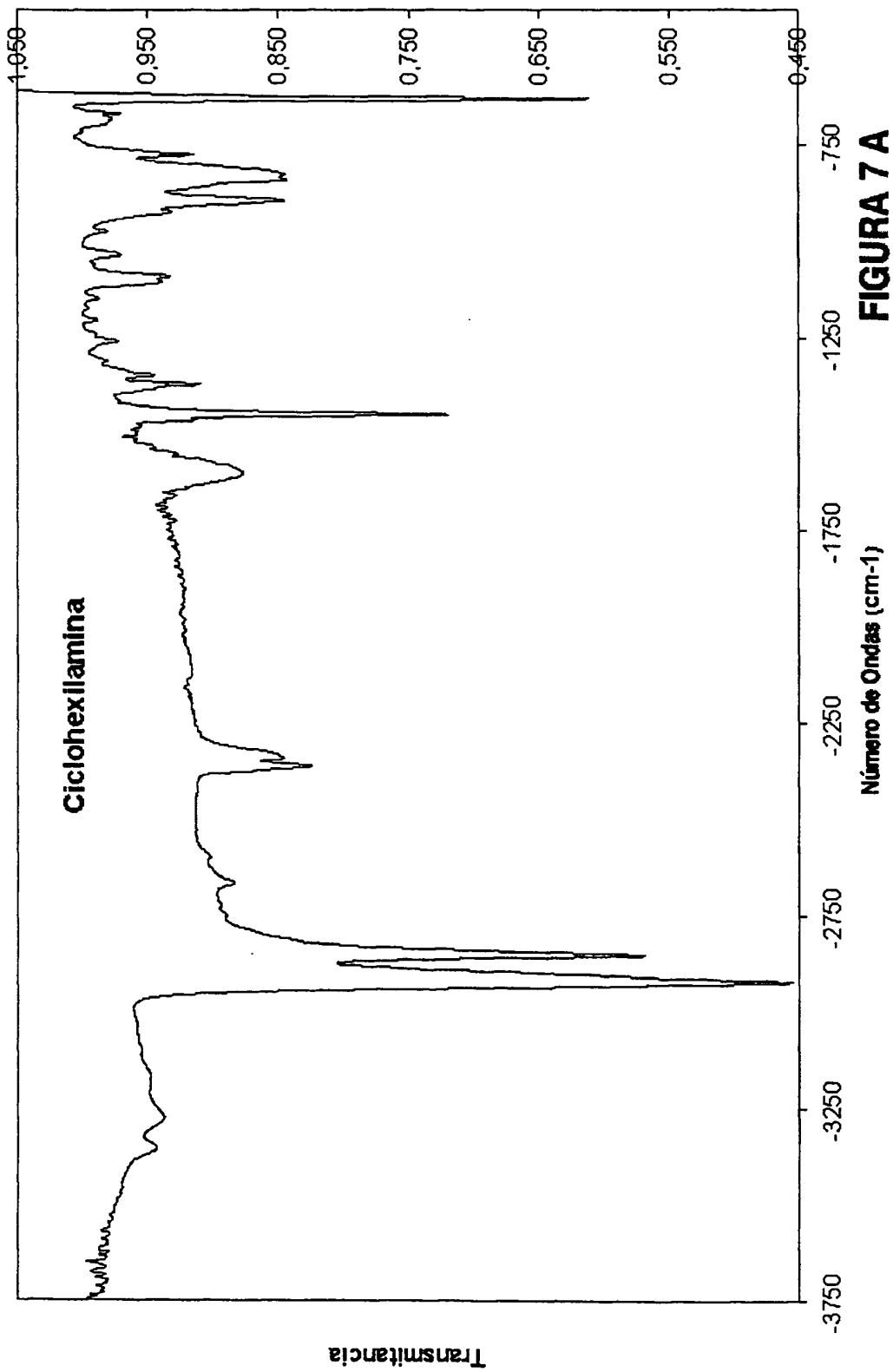


FIGURA 7 A

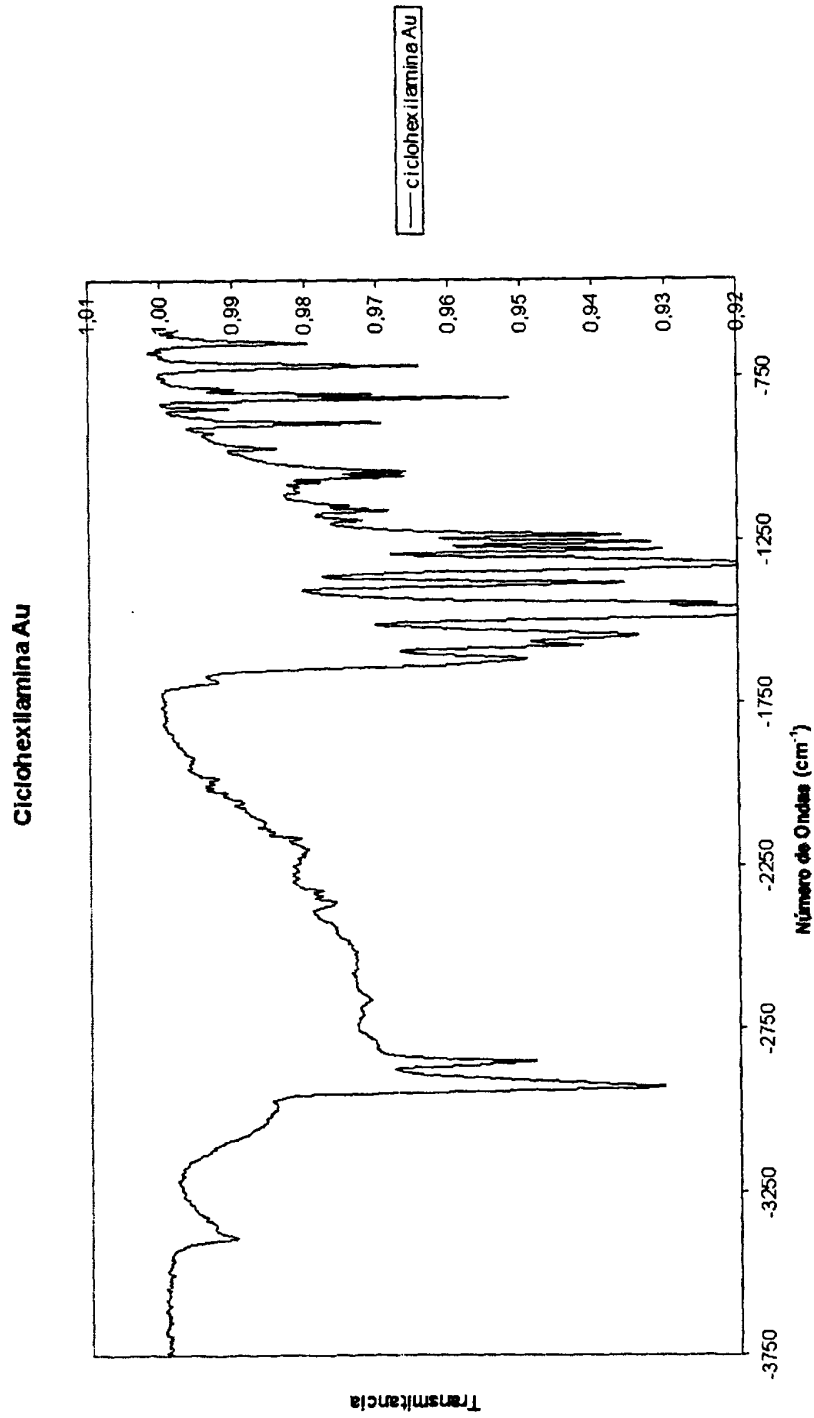


FIGURA 7 B

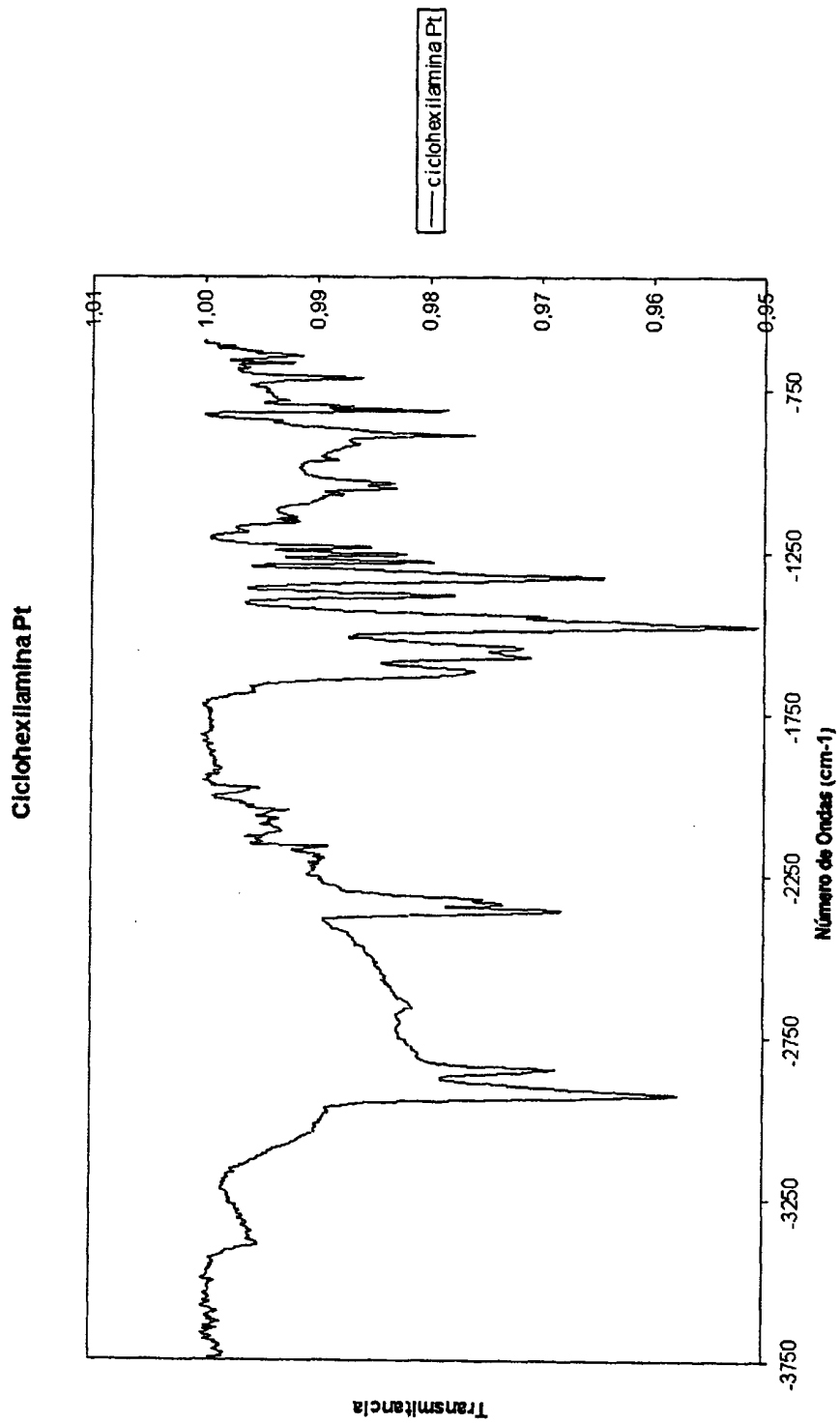


FIGURA 7 C

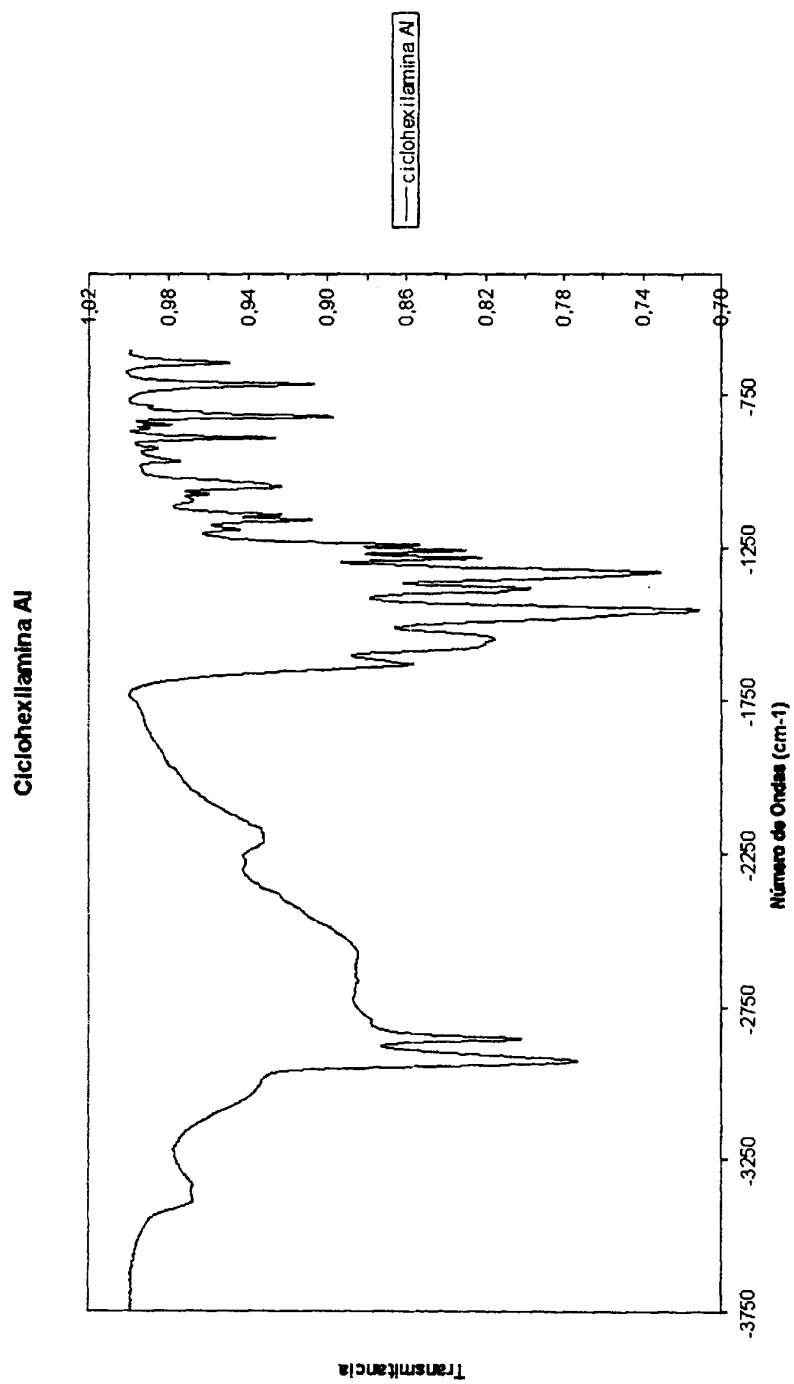


FIGURA 7 D

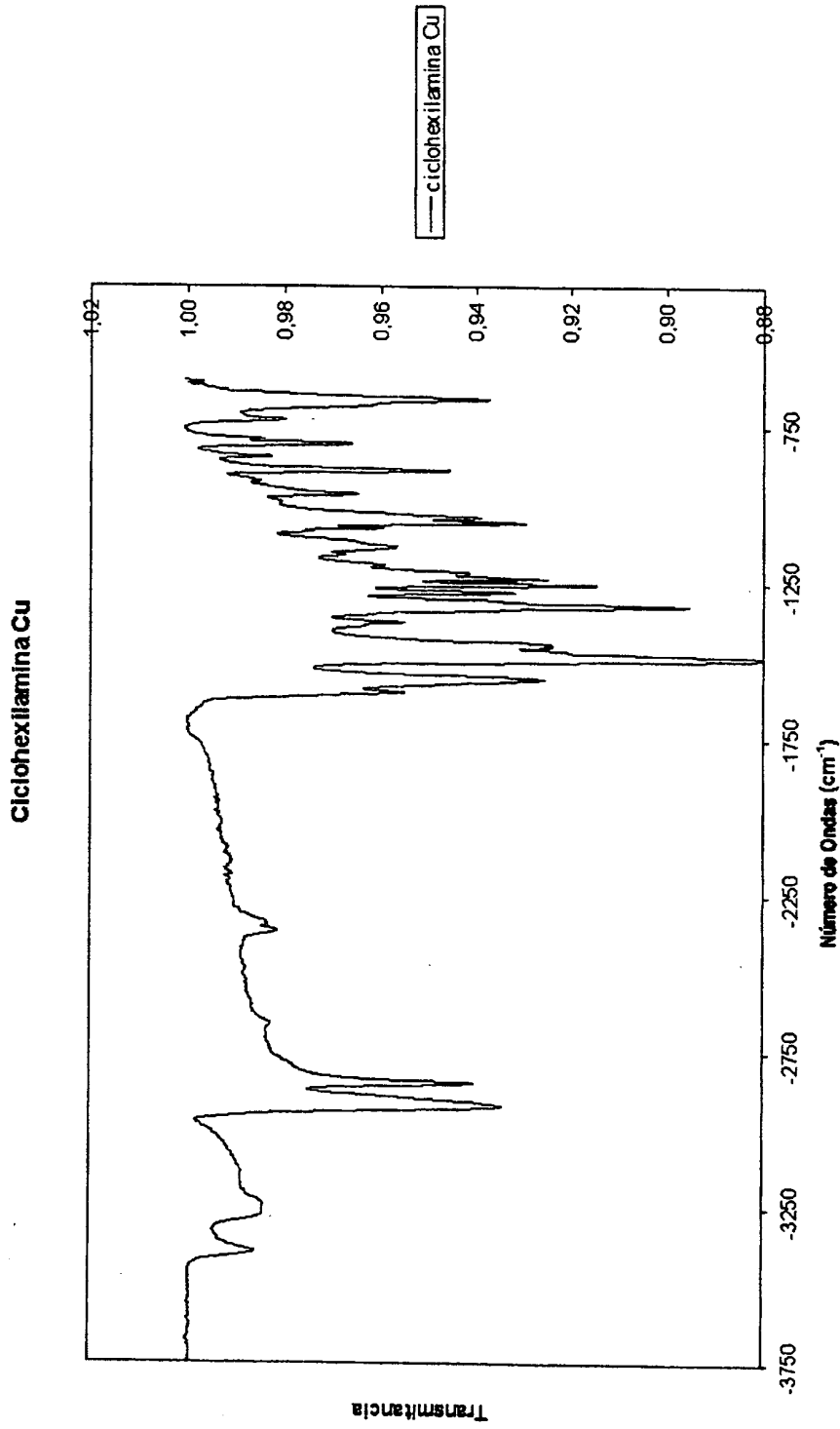


FIGURA 7 E

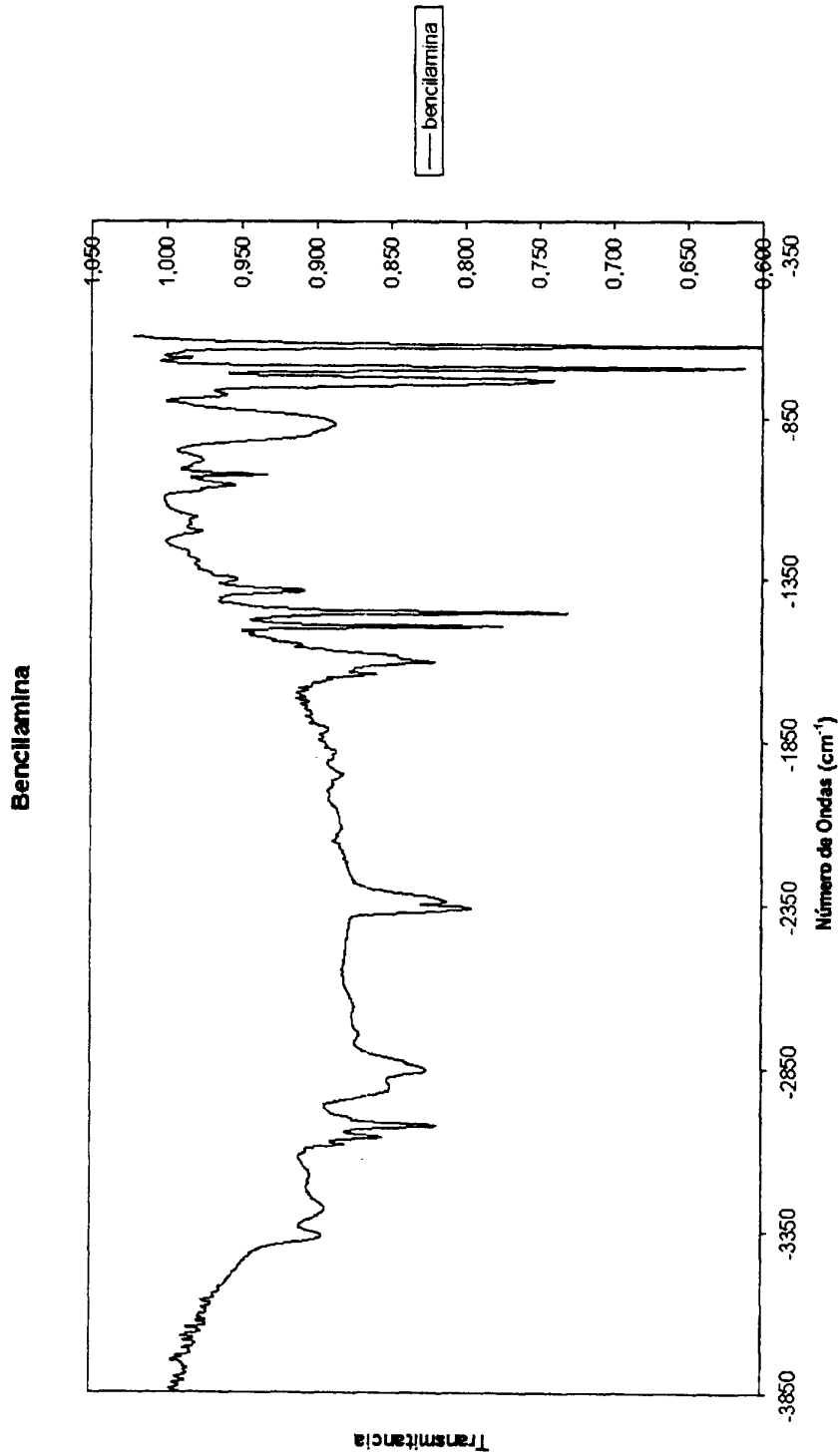


FIGURA 8 A

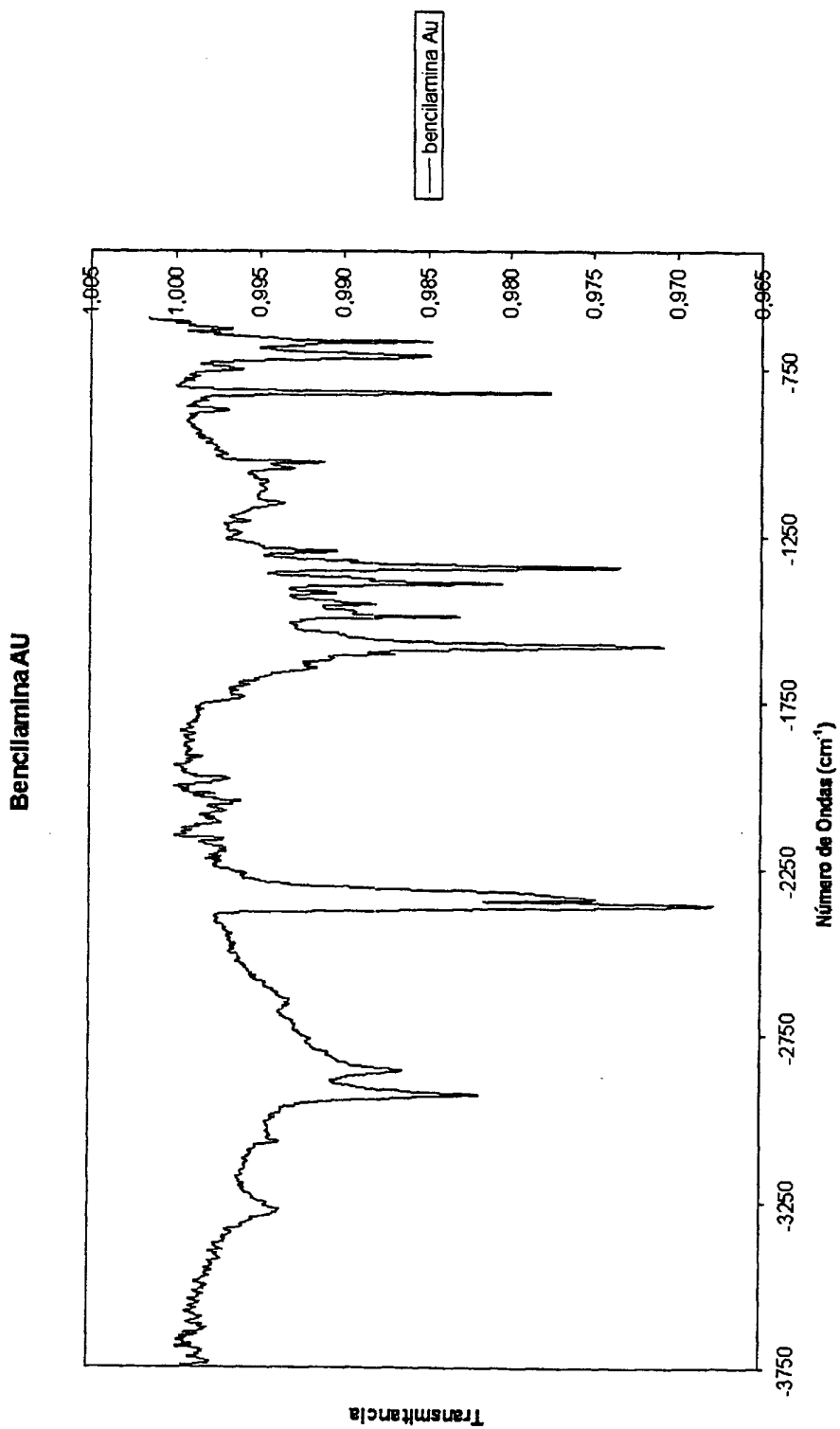


FIGURA 8 B

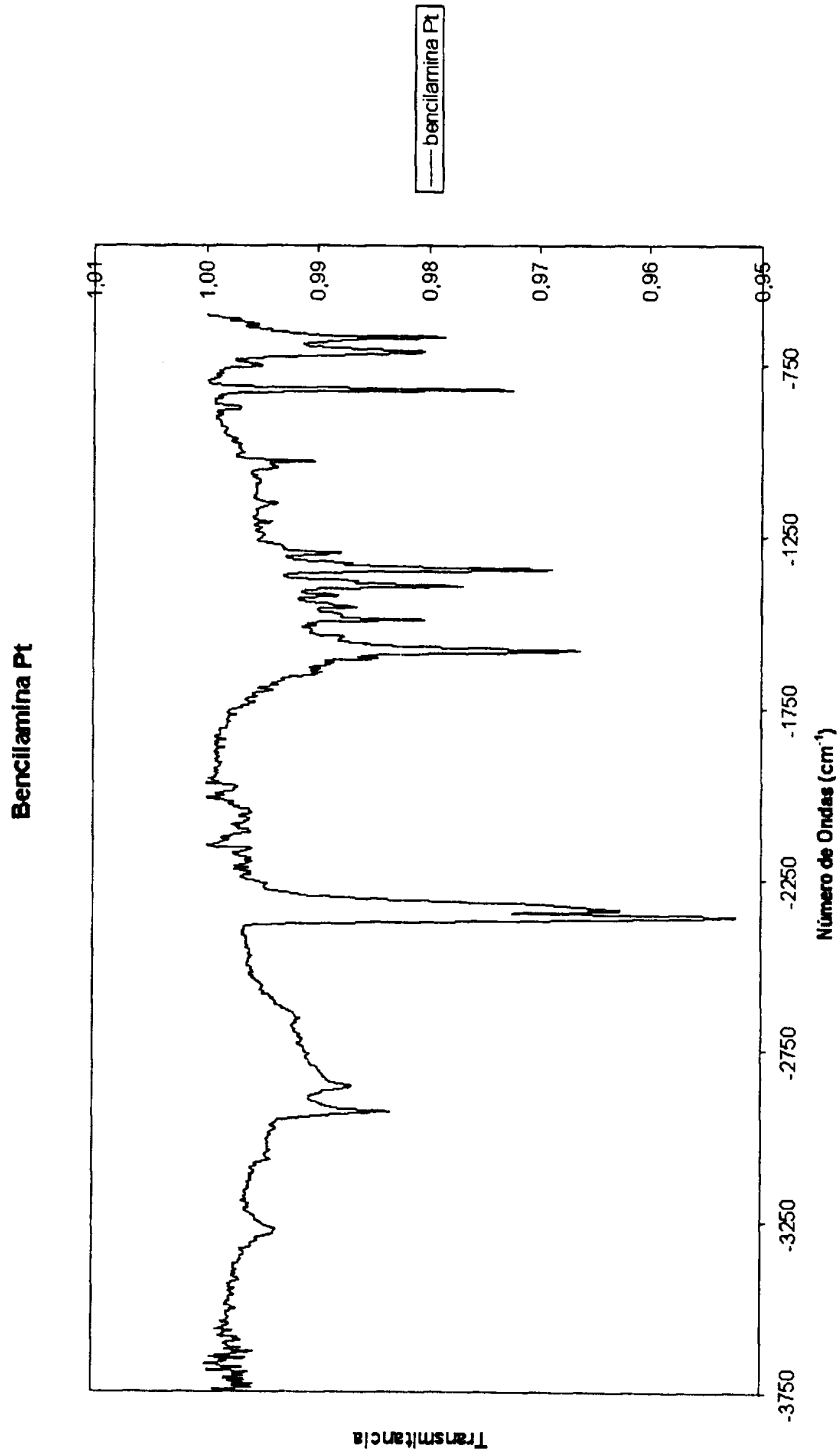


FIGURA 8 C

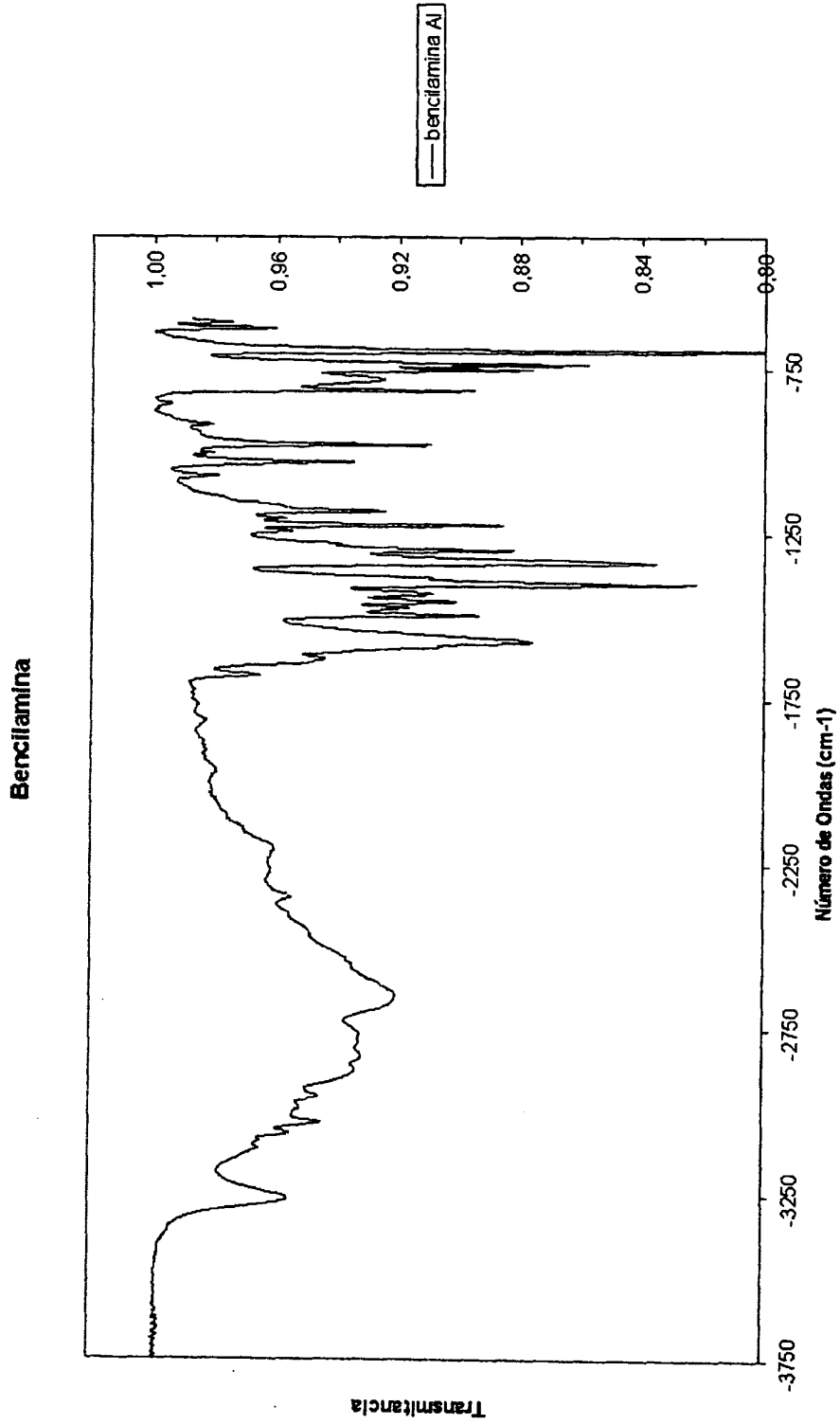


FIGURA 8 D

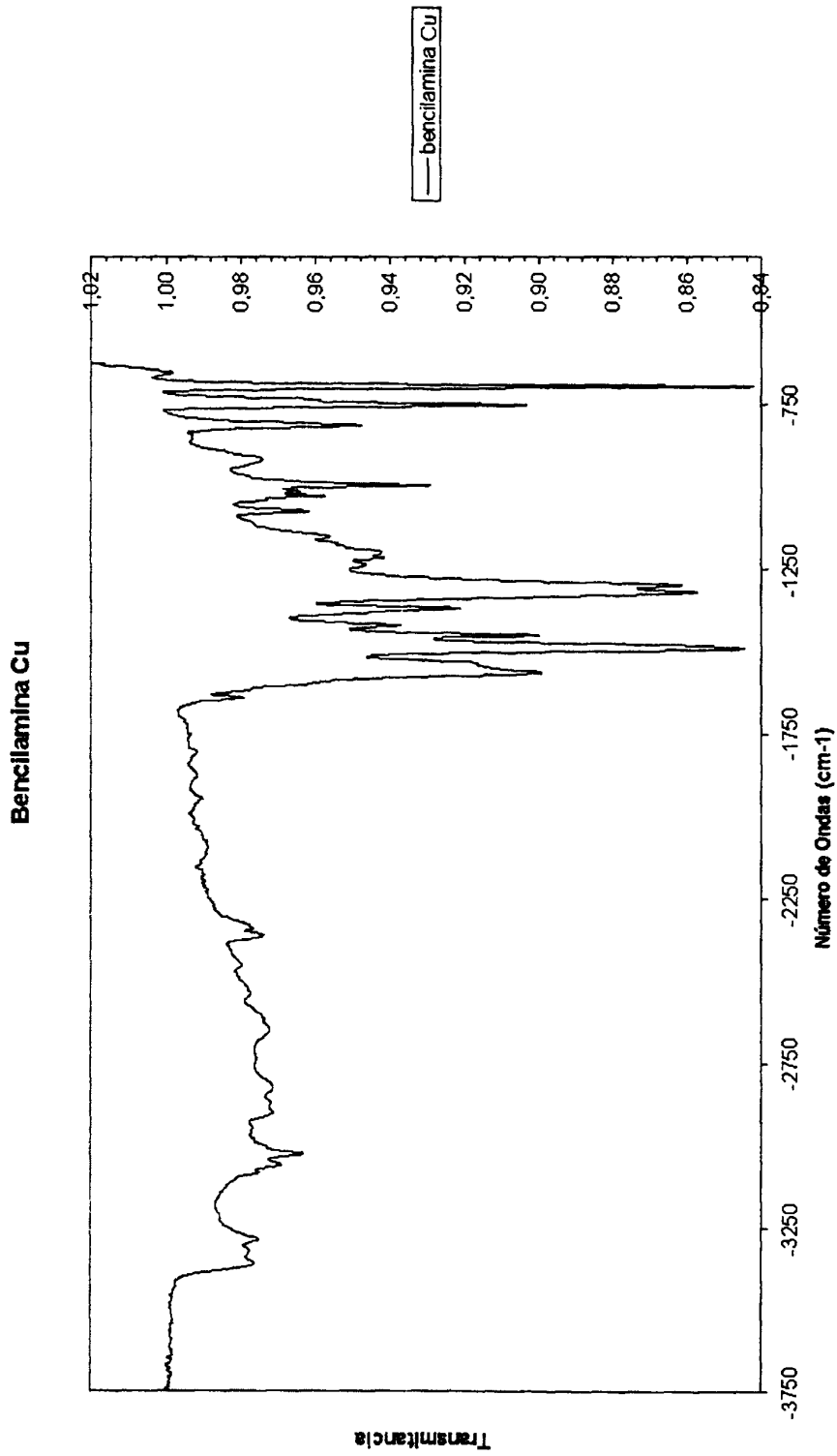


FIGURA 8 E



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 224 898

⑲ Nº de solicitud: 200402451

⑳ Fecha de presentación de la solicitud: 15.10.2004

㉓ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C09K 15/18, C23C 18/54, C23F 11/14

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ADENIER, A. et al. Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces. Langmuir (2004), Vol. 20, páginas 8243-8253, página 8247.	1-50
A	BUTTRY, D.A. et al. Immobilization of amines at carbon fiber surfaces. Carbon (1999), Vol. 37, páginas 1929-1940, todo el documento.	1-50
A	GB 1111749 A (AKERLUND & RAUSING AB) 01.05.1968, página 1, línea 80 - página 2, línea 11; reivindicación 6.	1-50
A	US 3634123 A (ERIKSSON, J.E. et al.) 11.01.1972, columna 2, líneas 16-19.	1-50

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.02.2005

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/1