

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 344**

21 Número de solicitud: 202230484

51 Int. Cl.:

C23C 16/513 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

A61L 31/10 (2006.01)

A61B 17/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.06.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.01.2024

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE LA RIOJA (100.0%)
AVENIDA DE LA PAZ 93
26006 LOGROÑO (La Rioja) ES**

72 Inventor/es:

**MURO FRAGUAS, Ignacio;
MÚGICA VIDAL, Rodolfo;
SAINZ GARCÍA, Ana;
SAINZ GARCÍA, Elisa;
GONZÁLEZ MARCOS, Ana y
ALBA ELÍAS, Fernando**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE RECUBRIMIENTO ANTIFRICCIÓN Y RECUBRIMIENTO OBTENIDO MEDIANTE DICHO PROCEDIMIENTO Y USO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento antifricción para agujas médicas para reducir la fricción de la aguja durante la inserción y extracción en un paciente que lo necesita. El procedimiento comprende una única etapa de aplicar un precursor de recubrimiento mediante chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) con descarga de barrera dieléctrica (DBD) a una aguja médica. El precursor de recubrimiento consiste en un compuesto orgánico que comprende grupos siloxano y grupos amina. La presente invención también se refiere a un recubrimiento para agujas médicas obtenido mediante dicho procedimiento.

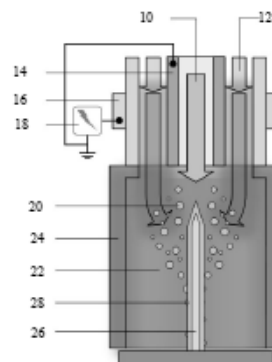


FIG. 2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE RECUBRIMIENTO ANTIFRICCIÓN Y RECUBRIMIENTO OBTENIDO MEDIANTE DICHO PROCEDIMIENTO Y SU USO

Campo de la invención

5

La presente invención se refiere al campo de la medicina, y más concretamente a un procedimiento de recubrimiento para agujas médicas que reduce la fricción de las mismas durante su introducción y extracción en un paciente que lo necesita. La presente invención también se refiere al recubrimiento antifricción y su uso.

10

Antecedentes de la invención

Las agujas médicas pueden clasificarse en cuatro tipos: agujas percutáneas, agujas espinales, agujas intramusculares y agujas de sutura. Las agujas percutáneas tienen un diámetro pequeño y por tanto no suelen lubricarse ya que no producen mucho dolor en el paciente. Las agujas espinales tampoco suelen lubricarse debido al riesgo de que la silicona habitualmente empleada en los recubrimientos para agujas médicas pueda dejar algún residuo en el líquido cefalorraquídeo o generar alguna reacción alérgica en el paciente. Sin embargo, las agujas de sutura y las empleadas para inyecciones intramusculares suelen recubrirse con una capa de silicona mediante deposición química con el fin de reducir la fricción experimentada durante su inserción y extracción y de ese modo reducir el dolor y la molestia experimentados por el paciente.

En la actualidad, el recubrimiento antifricción de silicona de las agujas médicas se aplica generalmente mediante un tratamiento en línea que comprende dos etapas: una primera etapa de aplicación del recubrimiento de silicona y una segunda etapa de curado de dicho recubrimiento.

En el documento US20120321776A1 se describe un procedimiento para la polimerización *in situ* de recubrimientos de silicona para agujas quirúrgicas. Dicho procedimiento comprende las etapas de aplicar una disolución de recubrimiento a la superficie de un dispositivo médico, comprendiendo la disolución, entre otras cosas, un polímero de silicona, y posteriormente exponer la superficie recubierta a un plasma para curar el polímero de silicona. El plasma empleado para el curado comprende un gas noble, lo cual aumenta el coste del procedimiento. Además, el plasma se aplica a presión reducida lo cual aumenta el coste y la duración del procedimiento e impide su aplicación en un tratamiento en línea.

El documento US6558409B1 describe un método para la fabricación de agujas quirúrgicas tratadas por plasma. El método comprende formar un recubrimiento polimérico sobre la superficie de la aguja mediante polimerización por plasma de un monómero de hidrociclosiloxano. Al igual que en el caso anterior, el plasma se genera a presión reducida lo cual aumenta el coste y la duración del método e impide su aplicación en un tratamiento en línea. Además, las realizaciones preferidas dadas a conocer en este documento incluyen las etapas adicionales de aplicar un lubricante sobre el recubrimiento y curar dicho lubricante, lo cual aumenta el coste y la duración del método.

10

El documento US7553529B2 da a conocer un artículo que tiene una fuerza de fricción reducida que comprende una o más superficies y un lubricante aplicado a al menos una de las superficies, incluyendo el lubricante un compuesto a base de polisiloxano. La superficie recubierta con lubricante se expone posteriormente a una fuente de energía aproximadamente a presión atmosférica, y la fuente de energía es un plasma de gas ionizante. De manera preferible, en primer lugar, se mezcla el lubricante con un disolvente para formar una disolución de lubricante-disolvente, a continuación, se aplica dicha disolución sobre la superficie del artículo, se calienta la superficie recubierta para eliminar el disolvente y finalmente se expone la superficie recubierta a la fuente de energía. Todas estas etapas aumentan el coste y la duración del procedimiento de fabricación del artículo dado a conocer en este documento.

20

Por tanto, sigue siendo deseable desarrollar un procedimiento de recubrimiento antifricción para agujas médicas que supere al menos algunas de las desventajas anteriormente mencionadas de la técnica anterior. En concreto, sería deseable disponer de un procedimiento alternativo de duración reducida (por ejemplo, que requiera menos etapas), de coste reducido (por ejemplo, debido a las materias primas empleadas y/o a las condiciones de procedimiento requeridas) y que pueda implementarse como un tratamiento en línea en la producción a gran escala de agujas médicas recubiertas.

30

Sumario de la invención

A la vista del estado de la técnica actual, los presentes inventores han desarrollado un procedimiento de recubrimiento antifricción aplicable a agujas médicas que superan los inconvenientes encontrados en la actualidad y descritos anteriormente.

35

En concreto, según un primer aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento de recubrimiento antifricción para agujas médicas, que comprende una única etapa de aplicar un precursor de recubrimiento mediante chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ, "*Atmospheric Pressure Plasma Jet*") con descarga de barrera dieléctrica (DBD, 5 "*Dielectric Barrier Discharge*") a una aguja médica. El precursor de recubrimiento antifricción empleado consiste en un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos un grupo amina. En efecto, tal como se describirá con detalle a continuación, los presentes inventores han constatado que los grupos silano o alcoxisilano ayudan a reducir la fricción experimentada al introducir y extraer la aguja de un paciente, 10 mientras que los grupos amina fomentan la unión del propio recubrimiento antifricción al sustrato de aguja médica.

Según un segundo aspecto, la presente invención da a conocer un recubrimiento antifricción para agujas médicas, que se obtiene a partir de un precursor de recubrimiento que consiste 15 en un compuesto orgánico que comprende grupos silano o alcoxisilano y grupos amino.

Según un tercer aspecto, la presente invención da a conocer un uso del recubrimiento de la presente invención, para su aplicación en agujas médicas con la finalidad de reducir la fricción experimentada al introducir y extraer la aguja del paciente.

20

Realizaciones específicas de la presente invención, descritas con detalle a continuación en el presente documento, quedan cubiertas por las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de las figuras

25

La presente invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes dibujos que ilustran realizaciones preferidas de la invención, proporcionadas a modo de ejemplo, y que no deben interpretarse como limitativas de la invención de ninguna manera.

30 La figura 1 muestra un esquema del procedimiento de recubrimiento antifricción según una realización preferida de la invención, a partir de la polimerización por plasma de un precursor que consiste en TRIAP.

La figura 2 muestra otro esquema más detallado del procedimiento de recubrimiento 35 antifricción según la realización preferida de la presente invención.

La figura 3 muestra un esquema de aplicación en línea a escala industrial del procedimiento de recubrimiento antifricción según la realización preferida de la presente invención.

La figura 4 es un gráfico de la fuerza experimentada en distintas fases de un ensayo de
5 inserción/extracción de aguja.

La figura 5 es un gráfico que muestra de manera comparativa la fuerza experimentada por agujas con cuatro recubrimientos diferentes en distintas fases de un ensayo de inserción/extracción.

10

Las figuras 6A y 6B muestran imágenes de SEM de agujas con cuatro recubrimientos diferentes antes y después de someterse al ensayo de inserción/extracción.

La figura 7 es un gráfico que muestra el porcentaje relativo de grupos SiO_4 y NH_2 de los
15 distintos recubrimientos de agujas médicas sometidas a los ensayos de inserción/extracción.

La figura 8 es un gráfico que muestra la fuerza detectada en un ensayo de inserción/extracción de una aguja con recubrimiento antifricción según una realización preferida de la presente invención.

20

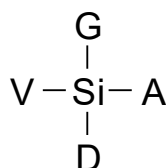
La figura 9 muestra imágenes de SEM a varios aumentos de una aguja con un recubrimiento antifricción según la realización preferida de la presente invención antes y después de someterse al ensayo de inserción/extracción.

25 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención da a conocer un procedimiento de recubrimiento antifricción para agujas médicas, que comprende una única etapa de aplicar un precursor de recubrimiento mediante un equipo de chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) con tecnología de
30 descarga de barrera dieléctrica (DBD). Es decir, la polimerización se realiza a presión atmosférica lo cual facilita el procedimiento y reduce por tanto el tiempo y coste de aplicación del mismo. La generación del plasma se realiza a través de un campo magnético, ya que los electrodos están separados por un material eléctrico (DBD). De esta forma, no se producen descargas eléctricas descontroladas que afecten a la homogeneidad del
35 recubrimiento, como sucede en algunos procedimientos conocidos en la técnica anterior.

El precursor de recubrimiento usado en la polimerización por plasma es un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos un grupo amina. Es decir, para lograr una adhesión eficaz entre el recubrimiento y la aguja, es preciso aplicar un precursor que contiene, no sólo un material lubricante (grupos silano, alcoxisilano, SiOx), sino también, moléculas que fomentan la adhesión del propio recubrimiento a la aguja (aminas, NHx).

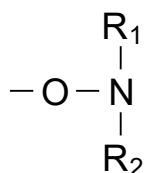
Según una realización preferida de la presente invención, el compuesto precursor de recubrimiento antifricción es un compuesto orgánico de fórmula general I:



en la que:

- A significa:

- un resto de fórmula



en la que:

- R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes, y representan H o restos hidrocarbonados, que a su vez pueden ser restos aromáticos o alifáticos,

- en el caso de que sean aromáticos pueden ser un ciclo de 5, 6 o más miembros, o ser un resto de ciclos condensados, tal como naftilo, fenantrilo,

- en el caso de que sean restos alifáticos, R1 y R2 pueden ser cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, pueden ser además independientemente restos saturados o con una o más insaturaciones dobles o triples,

- en el caso de que sean restos alifáticos cíclicos pueden ser monocíclicos o policíclicos, por ejemplo, bicíclicos o tricíclicos,

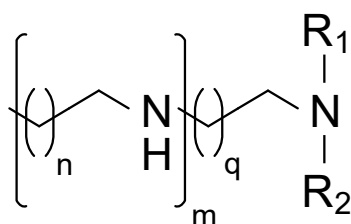
- en el caso de que sean restos alifáticos acíclicos pueden ser además, lineales o ramificados,

- tal que en el caso de representar un resto hidrocarbonado, uno o

más átomos de hidrógeno de dicho resto, pueden, opcionalmente, estar sustituidos con sustituyentes seleccionados entre heteroátomos, grupos alquilo, alquinilo, alquenilo, tal que dicho heteroátomo puede ser uno o más átomos de halógeno, o pueden estar sustituidos por grupos seleccionados entre: alcoxilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, hidroxilo, nitro, ciano, amino, oxo (C=O), grupos oxi (-O), carboxilo, oxicarbonilo, acilo, alcóxicarbonilo, carbamilo y combinaciones de estos sustituyentes,

- y tal que cuando son un resto hidrocarbonado, en el resto hidrocarbonado puede haber heteroátomos sustituyendo a uno o más átomos de carbono, estando dichos heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

- o un resto de fórmula



donde:

- R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes, y pueden tener el mismo significado indicado anteriormente,

- n es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10; y puede tener en la misma molécula distintos valores en el caso de que m tenga un valor mayor que 1,

- m es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10, y

- q es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10;

- D, G, y V pueden ser iguales o distintos, y representan:

- hidrógeno,

- restos hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alquil-alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10

átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alcoxi-alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alcoxi-alkil-alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados.

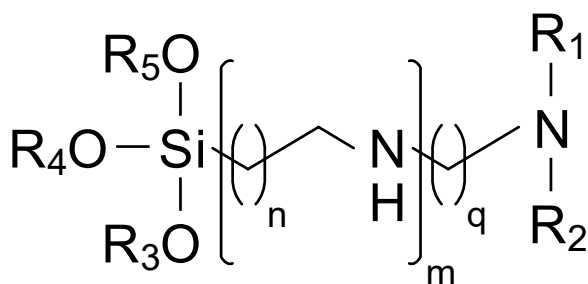
- poli (óxido de etileno) de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono.

- tal que, en el caso de representar un resto hidrocarbonado, uno o más átomos de hidrógeno pueden, opcionalmente, estar sustituidos del mismo modo que se ha indicado anteriormente para R1 y R2,

- y en el resto hidrocarbonado puede haber heteroátomos sustituyendo a uno o más átomos de carbono, estando dichos heteroátomos seleccionados entre O, N, S;

tal que en ningún caso el compuesto tiene una cadena más larga de 25 átomos de carbonos, o de carbonos y heteroátomos (N, S, O).

20 Según otra realización preferida el compuesto de fórmula I se puede representar por la fórmula II



en la que:

- R1 y R2 pueden ser iguales o distintos y pueden ser H o un resto alquilo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono,

- n es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 0 y 3, y puede tener en la misma molécula distintos valores en el caso de que m tenga un valor mayor que 1,

- m es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 0 y 3,

- q es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 3,
- R3, R4 y R5 pueden ser iguales o diferentes, y representan restos hidrocarbonados saturados de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono.

5

En la presente memoria los términos usados en la definición de la fórmula general tienen los significados que se han indicado anteriormente, y cuando se indica que son ejemplos, no debe considerarse limitativo de dichos términos.

10 Resto hidrocarbonado y grupo alquilo se usan de modo equivalente, como sinónimos.

Un grupo o resto hidrocarbonado alifático puede ser por ejemplo un grupo alquilo de 1 a 15 átomos de carbono, más particularmente de 1 a 10 átomos de carbono, y preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono.

15

Ejemplos de grupos alquilo son un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado de 1 a 11 átomos de carbono, tal los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, 2-metilbutilo, 1-etilpropilo, hexilo, isohexilo, neohexilo, 1-metilpentilo, 3-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1-metil-1-etilpropilo, heptilo, 1-metilhexilo, 1-propilbutilo, 4,4-dimetilpentilo, octilo, 1-metilheptilo, 2-etilhexilo, 5,5-dimetilhexilo, nonilo, decilo, 1-metilnonilo, 3,7-dimetiloctilo y 7,7-dimetiloctilo.

20

Cuando el radical cíclico comprende más de un ciclo o núcleo cíclico, como es el caso de los carbocíclicos policíclicos, los núcleos cíclicos pueden condensarse dos a dos o enlazarse dos a dos por uniones.

25

El radical cíclico puede comprender una parte saturada y/o una parte aromática y/o una parte insaturada.

30 Ejemplos de radicales cíclicos saturados son los grupos cicloalquilo. Los grupos cicloalquilo pueden ser C3-C18, por ejemplo, los radicales ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, adamantilo o norbonilo.

Ejemplos de radicales cíclicos aromáticos son los grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y, particularmente, fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo.

35

Cuando el resto hidrocarbonado es cíclico y tiene heteroátomos sustituyendo a uno o más átomos de carbono, el ciclo en el que alguno de sus miembros son heteroátomos constituye un heterociclo, y además éste puede comprender una parte insaturada, y, opcionalmente, puede ser una parte aromática.

5

Ejemplos de heterociclos mono- o policíclicos, insaturados o aromáticos, son la piridina, el furano, el tiofeno, el pirrol, el pirrazol, el imidazol, el tiazol, el isoxazol, el isotiazol, la piridazina, la pirimidina, la pirazina, las triazinas, la indocilina, el indol, el isoindol, el benzofurano, el benzotiofeno, el indazol, el bencimidazol, el benzotiazol, la purina, la quinolina, la isoquinolina, la cinolina, la ftalicina, la quinazolina, la quinoxalina, la pteridina, las naftiridinas, el carbazol, la fenotiacina, la fenoxacina, la acridina, la fenacina, el oxazol, el pirazol, el oxadiazol, el triazol, el tiazol, el furano, el tiofeno, el pirrol, el benzofurano y el benzotiofeno. Otros ejemplos son los derivados insaturados de la pirrolidina, del dioxolano, de la imidazolidina, de la pirazolidina, de la piperidina, del dioxano, de la morfolina, del ditiano, de la tiomorfolina, de la piperacina y del tritiano.

El término alcoxi designa el radical -O-alquilo, en el que alquilo es tal y como se ha definido anteriormente.

20 Ejemplos de ciclo alifático o carbociclo insaturado, es uno que comprende de 1 a 3 enlaces etilénicos.

Ejemplos de carbociclos son los cicloalquilos C3-C11, los arilos C6-C10 y sus derivados más o menos saturados.

25

Ejemplos de cicloalquilo son ciclobutilos, ciclopentilos, ciclohexilos, cicloheptilos y ciclooctilos.

Ejemplos de grupo "alquenilo" son cadenas hidrocarbonadas insaturadas, lineales o ramificadas, que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6, y que contienen uno o más enlaces carbono-carbono dobles y que opcionalmente puede contener algún enlace triple, por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, alilo, isoprenilo, 2-butenilo, 1,3-butadienilo, etc. Los radicales alquenilos pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como alquilo, alquinilo, halo, hidroxilo, alcoxilo, carboxilo, ciano, carbonilo, acilo, alcoxicarbonilo, amino, mercapto o nitro.

Ejemplos de grupo “alquinilo” son radicales de cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6, y que contienen al menos uno o más enlaces carbono-carbono triples y que opcionalmente puede contener
5 algún enlace doble, por ejemplo, etilino, propinilo, butinilo, etc. Los radicales alquinilos pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como alquilo, alquenilo, halo, hidroxilo, alcoxilo, carboxilo, ciano, carbonilo, acilo, alcoxicarbonilo, amino, nitro o mercapto.

- 10 Ejemplos de grupo “arilo” son anillos aromáticos, sencillos o múltiples, que tienen entre 5 a 18 átomos de carbono en la parte del anillo, tales como fenilo, naftilo, difenilo, indenilo, fenantrilo, fluorenilo o antracilo. Los radicales arilo pueden estar opcionalmente sustituidos en cualquiera de sus posiciones por uno o más sustituyentes o dos sustituyentes formando un ciclo condensado al arilo y dichos sustituyentes se seleccionan independientemente entre
15 los mencionados anteriormente en la definición de los grupos R_1 y R_2 .

Por “halógeno” se entiende un átomo de bromo, cloro, yodo o flúor.

- Según una realización preferida de la presente invención, el precursor de recubrimiento se
20 selecciona del grupo constituido por APTES, TMSPEA y TRIAP.

Según otra realización preferida de la presente invención, el precursor de recubrimiento comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos tres grupos amina.

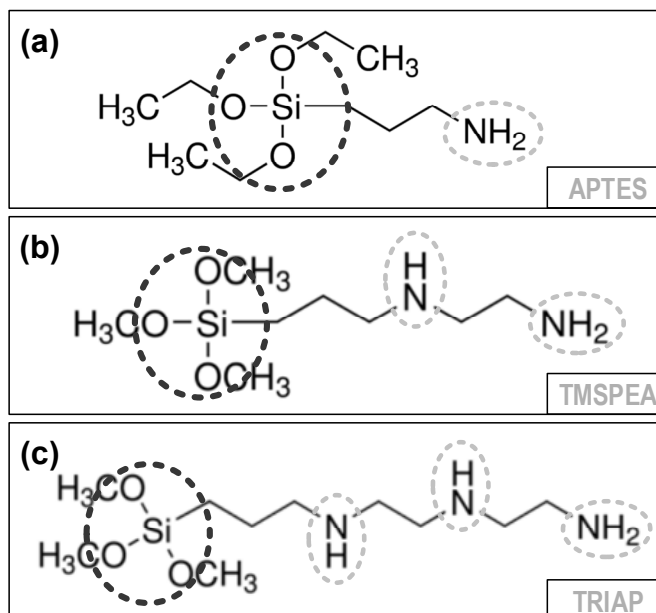
- 25 Según otra realización preferida de la presente invención, el compuesto precursor de recubrimiento antifricción es TRIAP.

- La presente invención también da a conocer el uso del recubrimiento antifricción según la presente invención, para recubrir agujas médicas en un procedimiento que comprende una
30 única etapa de aplicar el precursor de recubrimiento mediante chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) con descarga de barrera dieléctrica (DBD) a la aguja médica.

Ejemplos

- 35 Los presentes inventores han sometido a ensayo, como se describirá con más detalle a continuación, 3 compuestos precursores de recubrimiento antifricción pertenecientes a esta

familia: APTES (3-aminopropiltrietoxisilano), TMSPEA (N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina) y TRIAP (N¹-(3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina). A continuación, se presentan las fórmulas químicas de cada uno de estos compuestos:



5

En la figura 1 se muestra un esquema de aplicación de un procedimiento de recubrimiento según una realización preferida de la presente invención, en este caso mediante la polimerización por plasma de TRIAP. Tal como puede apreciarse en esta figura 1, los grupos amina (NH_x) del compuesto precursor se adhieren al sustrato constituido por la aguja médica tratada, mientras que los grupos silano o alcoxisilano (representados en la figura como SiO_x) quedan expuestos hacia el exterior pudiendo de ese modo aprovecharse sus propiedades antifricción.

15 En la figura 2 se muestra un esquema más detallado del procedimiento de recubrimiento descrito con referencia a la figura 1. Por la parte superior del equipo se introducen un gas de precursor atomizado (10) y un gas para la producción de plasma (12). El gas de precursor atomizado (10) se introduce, por ejemplo, a 0,6-1,4 slm (*“standard liter per minute”*, litro estándar por minuto), y usa, por ejemplo, nitrógeno como gas portador. También se puede

20 usar el aire como el gas portador o cualquier otro medio habitual para el experto. El gas para la producción de plasma (12) consiste, por ejemplo, en aire, N_2 , He, Ar O_2 o sus mezclas. Preferiblemente se utiliza el aire, que se introduce a una velocidad de 80 slm. El equipo comprende dos electrodos (14, 16) y un generador de potencia (18) que funciona, por ejemplo, a 240-400 W para producir el plasma de recubrimiento antifricción. De este modo

se producen partículas de precursor (20) suspendidas en plasma (22) dentro de una cámara (24). Dicha cámara (24) no sirve para presurizar el plasma (22), ya que éste se produce a presión atmosférica, sino que su única función es la de concentrar las partículas de precursor atomizado (20) cerca de la aguja (26) que va a tratarse de modo que pueden
 5 aprovecharse mejor. De este modo se produce un recubrimiento antifricción (28) polimerizado por plasma sobre una aguja médica (26) en una única etapa y de manera sencilla. El procedimiento de recubrimiento de una aguja médica según la realización preferida de la presente invención presenta una duración de aproximadamente 120-180 segundos.

10

En la figura 3 se muestra un esquema de aplicación industrial del procedimiento de recubrimiento según la realización preferida anteriormente descrita. Como puede observarse, tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento se realiza en una única etapa. En el centro de la figura puede apreciarse la cámara de tratamiento (24), en la que se
 15 introducen por su parte superior un precursor (10) y un gas para la generación de plasma (12), produciéndose el plasma de tratamiento (22) en la parte superior de la cámara (24). A la derecha de la cámara se muestran agujas médicas sin recubrimiento, mientras que a la izquierda se muestran las agujas después de someterse al procedimiento de recubrimiento antifricción según la realización preferida de la presente invención. Las flechas mostradas en
 20 la figura 3 representan el sentido de desplazamiento de las agujas en la línea de producción. La anchura de la cámara (24) y la velocidad de desplazamiento de las agujas en la línea de producción pueden ajustarse en cada caso en función del tiempo de tratamiento necesario para obtener el recubrimiento objetivo para la aplicación prevista.

25 Para evaluar la capacidad antifricción de los recubrimientos obtenidos mediante la presente invención, se analizaron 4 parámetros (representados en la figura 4) en un ensayo de inserción/extracción:

- Fuerza de corte (punto b): fuerza máxima que se produce cuando la aguja penetra en la
 30 carne.
- Fuerza de fricción en un punto en concreto (punto c): fuerza que tiene lugar cuando la mitad de la longitud de la aguja ha penetrado en la carne.
- 35 - Fuerza durante la fase de inserción: fuerza experimentada durante toda la fase de inserción de la aguja (concebida como el área bajo la curva con valores positivos).

- Fuerza de extracción (punto e): fuerza máxima experimentada durante la fase de extracción de la aguja.

- 5 En primer lugar, se realizó una selección inicial para evaluar la eficacia antifricción de distintos recubrimientos. Se emplearon 3 precursores según la presente invención (APTES, TMSPEA y TRIAP). En la figura 5 se muestran los resultados de los ensayos antifricción para cada uno de los recubrimientos aplicados en la selección inicial, así como un recubrimiento de silicona según la técnica anterior como ejemplo comparativo, aplicados
- 10 todos ellos a agujas médicas espinales convencionales. Los valores de fuerza de las distintas agujas espinales con cada recubrimiento se muestran como el porcentaje de cada fuerza con respecto a la misma fuerza obtenida por una aguja de control (aguja espinal sin ningún recubrimiento, línea discontinua de referencia, 100%).
- 15 Todos los recubrimientos sometidos a ensayo lograron reducir las fuerzas de inserción y extracción con respecto a la aguja de control. Con respecto a los recubrimientos según la presente invención, aquellos basados en APTES dan lugar a menores fuerzas de fricción; seguido por los que emplean TMSPEA y TRIAP, respectivamente.
- 20 En las imágenes de SEM (véase la figura 6A) se observa que, en el caso del APTES (figura 6A(a)) y TMSPEA (figura 6A(b)), después del ensayo de inserción/extracción (1 ciclo), el recubrimiento se desprende ligeramente en su punta. Esto no sucede con los recubrimientos en los que se emplea TRIAP como líquido precursor (figura 6A(c)). En las agujas convencionales también se aprecia una erosión en la punta después del ensayo de
- 25 inserción/extracción (figura 6B). Además, tal y como se puede observar en la figura 6B, en las agujas convencionales siliconadas se aprecia una erosión en la parte cilíndrica de la misma, lo cual no ocurre en las agujas recubiertas con APTES, TMSPEA o TRIAP.

- Con el objeto de conocer la naturaleza química de los recubrimientos aplicados se realizó un
- 30 análisis de difracción de rayos X (XPS) de las agujas estudiadas. En dichos análisis se puso el foco en las moléculas que se formaron en los distintos recubrimientos a partir del silicio (Si2p) y el nitrógeno (N1s). Más concretamente en las moléculas de SiO₄ (promotoras de la capacidad antifricción) y NH₂ (promotoras de la capacidad adhesiva). En la figura 7 se muestran los porcentajes relativos de grupos SiO₄ y NH₂. Se aprecia una relación directa
 - 35 entre el comportamiento antifricción y la cantidad de SiO₄. A medida que aumenta la cantidad de SiO₄, aumenta su capacidad antifricción (menores fuerzas de inserción y

extracción). En cuanto a las aminas (NH_2), también es posible identificar relaciones entre la cantidad de NH_2 y el grado de adhesión del recubrimiento a la aguja.

Teniendo en cuenta los análisis de SEM y de XPS, se estima que los recubrimientos basados en TRIAP (recubrimiento inalterado tras la inserción y mayores cantidades de NH_2) garantizan una reducción más segura de la fricción pues su recubrimiento se mantiene intacto durante la inserción y, por tanto, evita un posible alojamiento de fragmentos desprendidos del recubrimiento en los tejidos del paciente durante la fase de inserción/extracción.

Por tanto, TRIAP constituye un compuesto precursor de recubrimiento preferido según la presente invención, tal como se mencionó anteriormente. Según otra realización preferida, el compuesto precursor de recubrimiento comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos tres grupos amina.

En la figura 8 se muestran los resultados de un ensayo adicional de inserción/extracción comparando una aguja con un recubrimiento de TRIAP según la presente invención con una aguja espinal convencional y una aguja hipodérmica convencional. Tal como puede observarse en la figura 8, con respecto a la aguja espinal sin recubrir, se obtuvieron reducciones del 16% en la fuerza de corte, el 68% en la fuerza de fricción, el 50% durante la fase de inserción y el 39% en la fuerza de extracción. Con respecto a la aguja hipodérmica siliconada mediante curado convencional, se obtuvieron reducciones del 7% en la fuerza de corte, el 59% en la fuerza de fricción, el 33% durante la fase de inserción y el 37% en la fuerza de extracción.

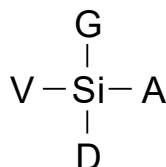
Se obtuvieron imágenes de SEM de la aguja recubierta con TRIAP mediante polimerización por plasma durante 2 minutos según la presente invención (figura 9). Tal como puede observarse, el recubrimiento no se desprende tras los ensayos de inserción/extracción.

Aunque en la descripción anterior se ha hecho referencia a realizaciones preferidas de implementación de la presente invención, los expertos en la técnica entenderán fácilmente que pueden realizarse modificaciones a las mismas sin por eso alejarse del alcance de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recubrimiento antifricción para agujas médicas, que comprende una única etapa de aplicar un precursor de recubrimiento mediante chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) con descarga de barrera dieléctrica (DBD) a una aguja médica, consistiendo el precursor de recubrimiento en un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos un grupo amina.

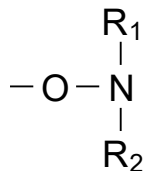
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico es de fórmula general I:



en la que:

- A significa:

- un resto de fórmula



en el que:

- R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes, y representan H o restos hidrocarbonados, que a su vez pueden ser restos aromáticos o alifáticos,

- en el caso de que sean aromáticos pueden ser un ciclo de 5, 6 o más miembros, o ser un resto de ciclos condensados, tal como naftilo, fenantrilo,

- en el caso de que sean restos alifáticos, R1 y R2 pueden ser cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, pueden ser además independientemente restos saturados o con una o más insaturaciones dobles o triples,

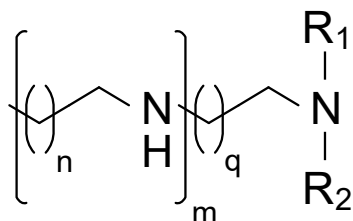
- en el caso de que sean restos alifáticos cíclicos pueden ser monocíclicos o policíclicos, por ejemplo, bicíclicos o tricíclicos,

- en el caso de que sean restos alifáticos acíclicos pueden ser además, lineales o ramificados,

- tal que en el caso de representar un resto hidrocarbonado, uno o más átomos de hidrógeno de dicho resto, pueden, opcionalmente, estar sustituidos con sustituyentes seleccionados entre heteroátomos, grupos alquilo, alquinilo, alquenilo, tal que dicho heteroátomo puede ser uno o más átomos de halógeno, o pueden estar sustituidos por grupos seleccionados entre: alcoxilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, hidroxilo, nitro, ciano, amino, oxo (C=O), grupos oxi -O), carboxilo, oxicarbonilo, acilo, alcoxicarbonilo, carbamoil y combinaciones de estos sustituyentes,

- y tal que cuando son un resto hidrocarbonado, en el resto hidrocarbonado puede haber heteroátomos sustituyendo a uno o más átomos de carbono, estando dichos heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

- o un resto de fórmula



donde:

- R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes, y pueden tener el mismo significado indicado anteriormente,

- n es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10; y puede tener en la misma molécula distintos valores en el caso de que m tenga un valor mayor que 1,

- m es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10, y

- q es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10;

- D, G, y V pueden ser iguales o distintos, y representan:

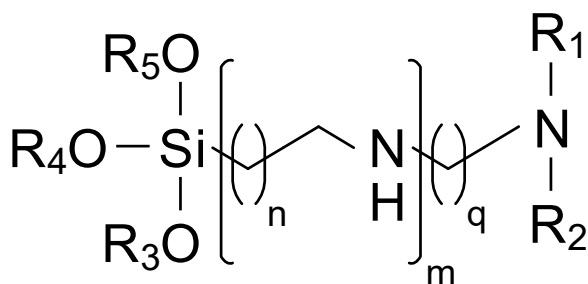
- hidrógeno,

- restos hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alquil-alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,
- restos alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,
- restos alcoxi-alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,
- restos alcoxi-alquil-alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,
- poli (óxido de etileno) de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono,
- tal que, en el caso de representar un resto hidrocarbonado, uno o más átomos de hidrógeno pueden, opcionalmente, estar sustituidos del mismo modo que se ha indicado anteriormente para R1 y R2,
- y en el resto hidrocarbonado puede haber heteroátomos sustituyendo a uno o más átomos de carbono, estando dichos heteroátomos seleccionados entre O, N, S;

tal que en ningún caso el compuesto tiene una cadena más larga de 25 átomos de carbonos, o de carbonos y heteroátomos (N, S, O).

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se puede representar por la fórmula II



en la que:

- R1 y R2 pueden ser iguales o distintos y pueden ser H o un resto alquilo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono,
- n es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 0 y 3, y puede tener en la misma molécula distintos valores en el caso de que m tenga un valor mayor que 1,
- m es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10,

preferiblemente entre 0 y 3,

- q es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 3,

- R3, R4 y R5 pueden ser iguales o diferentes, y representan restos hidrocarbonados saturados de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el precursor de recubrimiento comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos tres grupos amina.

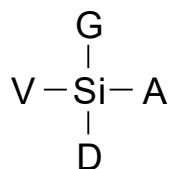
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el precursor de recubrimiento se selecciona del grupo constituido por APTES, TMSPEA y TRIAP.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el precursor de recubrimiento es TRIAP.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza aire como gas para la producción de plasma (12).

8. Recubrimiento antifricción para agujas médicas, que se obtiene a partir de un precursor de recubrimiento que consiste en un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos un grupo amina.

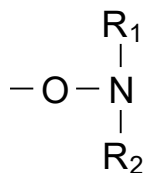
9. Recubrimiento antifricción para agujas médicas según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto orgánico es de fórmula general I:



en la que:

- A significa:

- un resto de fórmula



en el que:

- R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes, y representan H o restos hidrocarbonados, que a su vez pueden ser restos aromáticos o alifáticos,

5 - en el caso de que sean aromáticos pueden ser un ciclo de 5, 6 o más miembros, o ser un resto de ciclos condensados, tal como naftilo, fenantrilo,

 - en el caso de que sean restos alifáticos, R1 y R2 pueden ser cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, pueden ser además
10 independientemente restos saturados o con una o más insaturaciones dobles o triples,

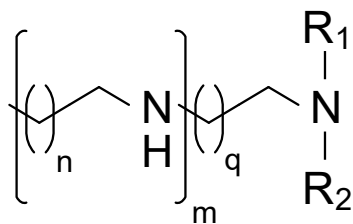
- en el caso de que sean restos alifáticos cíclicos pueden ser monocíclicos o policíclicos, por ejemplo, bicíclicos o tricíclicos,

 - en el caso de que sean restos alifáticos acíclicos pueden ser
15 además, lineales o ramificados,

- tal que en el caso de representar un resto hidrocarbonado, uno o más átomos de hidrógeno de dicho resto, pueden, opcionalmente, estar sustituidos con sustituyentes seleccionados entre heteroátomos, grupos alquilo, alquinilo, alquenilo, tal que dicho heteroátomo puede
20 ser uno o más átomos de halógeno, o pueden estar sustituidos por grupos seleccionados entre: alcoxilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, hidroxilo, nitro, ciano, amino, oxo (C=O), grupos oxi -O), carboxilo, oxicarbonilo, acilo, alcoxicarbonilo, carbamoil y combinaciones de estos sustituyentes,

25 - y tal que cuando son un resto hidrocarbonado, en el resto hidrocarbonado puede haber heteroátomos sustituyendo a uno o más átomos de carbono, estando dichos heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

30 - o un resto de fórmula



donde:

- R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes, y pueden tener el mismo significado indicado anteriormente,

- n es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10; y puede tener en la misma molécula distintos valores en el caso de que m tenga un valor mayor que 1,

- m es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10, y

- q es, independientemente en cada caso, un número entero superior o igual a 0, preferiblemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 1 y 10;

- D, G, y V pueden ser iguales o distintos, y representan

- hidrógeno,

- restos hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alquil-alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alcoxi-alkilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- restos alcoxi-alkil-alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- poli (óxido de etileno) de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono,

- tal que, en el caso de representar un resto hidrocarbonado, uno o más átomos de hidrógeno pueden, opcionalmente, estar sustituidos del mismo modo que se ha indicado anteriormente para R1 y R2,

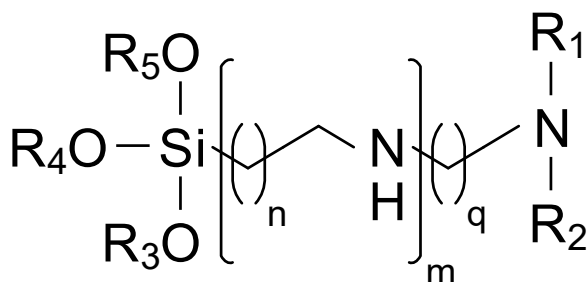
- y en el resto hidrocarbonado puede haber heteroátomos sustituyendo a uno o más átomos de carbono, estando dichos heteroátomos seleccionados entre

O, N, S;

tal que en ningún caso el compuesto tiene una cadena más larga de 25 átomos de carbonos, o de carbonos y heteroátomos (N, S, O).

5

10. Recubrimiento antifricción para agujas médicas según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se puede representar por la fórmula II



10

en la que:

- R1 y R2 pueden ser iguales o distintos y pueden ser H o un resto alquilo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono,
- n es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 0 y 3, y puede tener en la misma molécula distintos valores en el caso de que m tenga un valor mayor que 1,
- m es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 0 y 3,
- q es, independientemente en cada caso, un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 3,
- R3, R4 y R5 pueden ser iguales o diferentes, y representan restos hidrocarbonados saturados de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono.

20

11. Recubrimiento antifricción para agujas médicas según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el precursor de recubrimiento comprende al menos un grupo silano o alcoxisilano y al menos tres grupos amina.

25

12. Recubrimiento antifricción para agujas médicas según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el precursor de recubrimiento se selecciona del grupo constituido por APTES, TMSPEA y TRIAP.

30

13. Recubrimiento antifricción para agujas médicas según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque el precursor de recubrimiento es TRIAP.
- 5 14. Uso del recubrimiento antifricción según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, para recubrir agujas médicas en un procedimiento que comprende una única etapa de aplicar el precursor de recubrimiento mediante chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) con descarga de barrera dieléctrica (DBD) a la aguja médica.

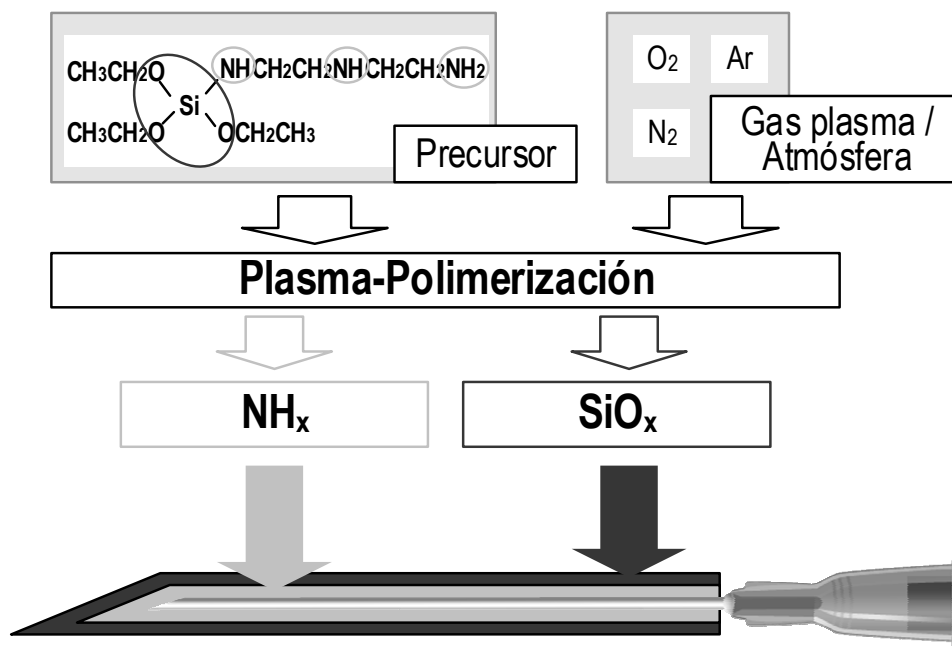


FIG. 1

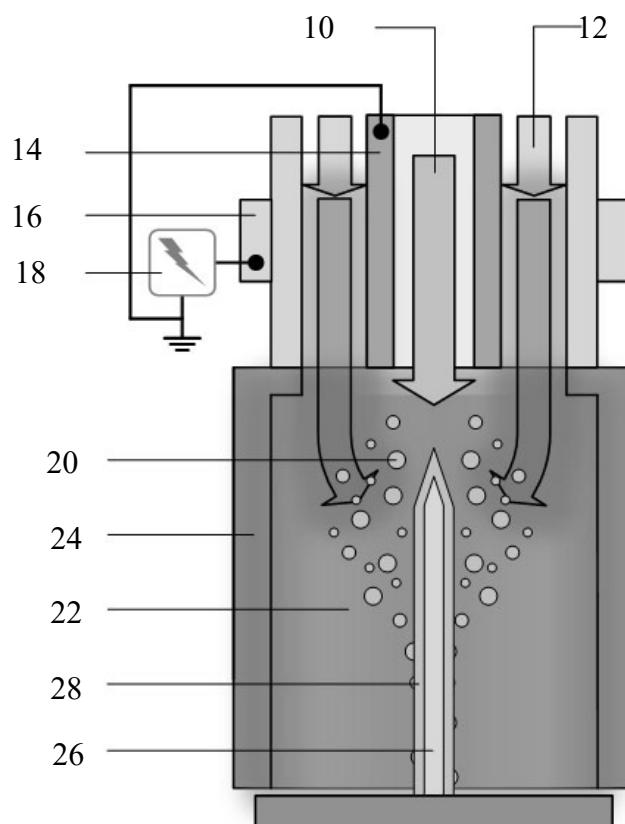


FIG. 2

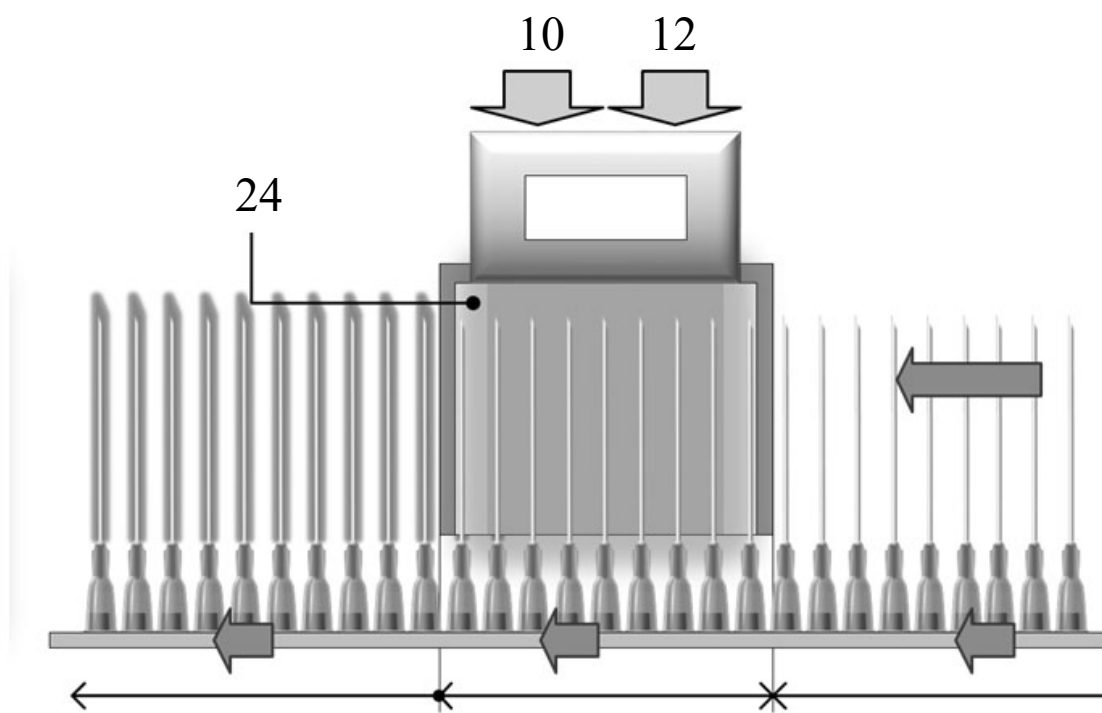


FIG. 3

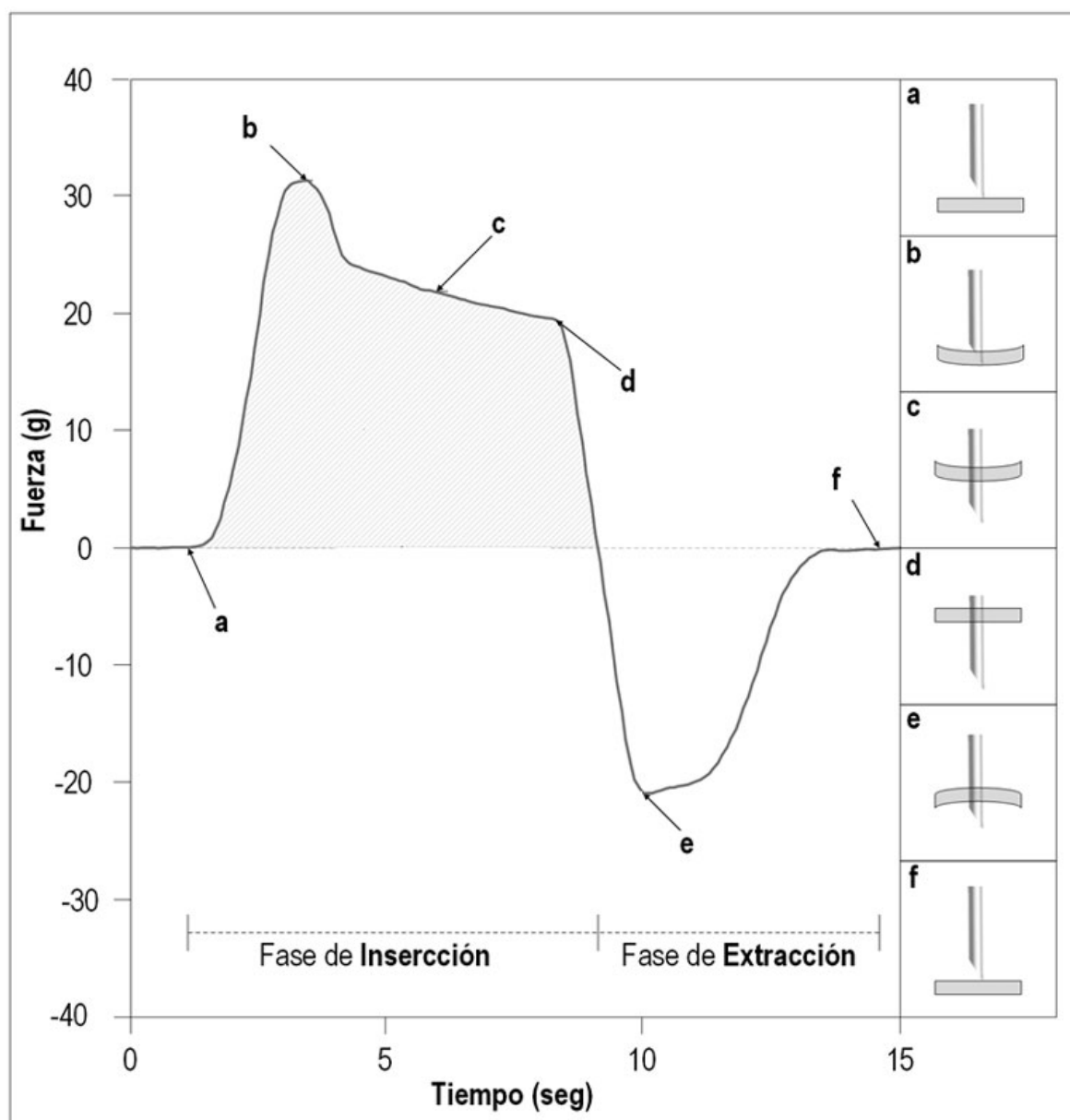


FIG. 4

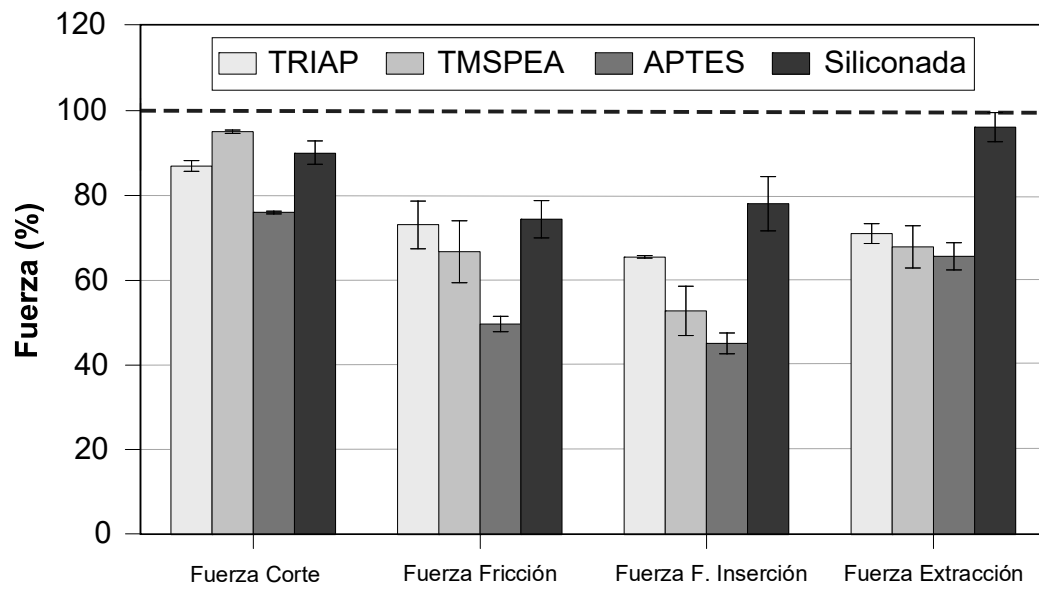


FIG. 5

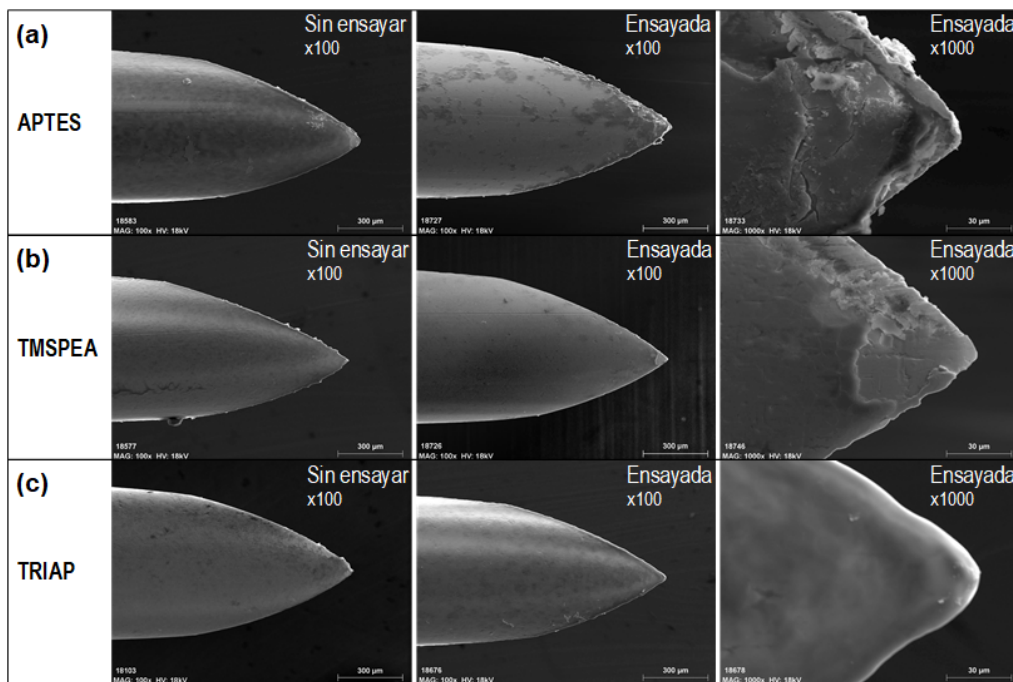


FIG. 6A

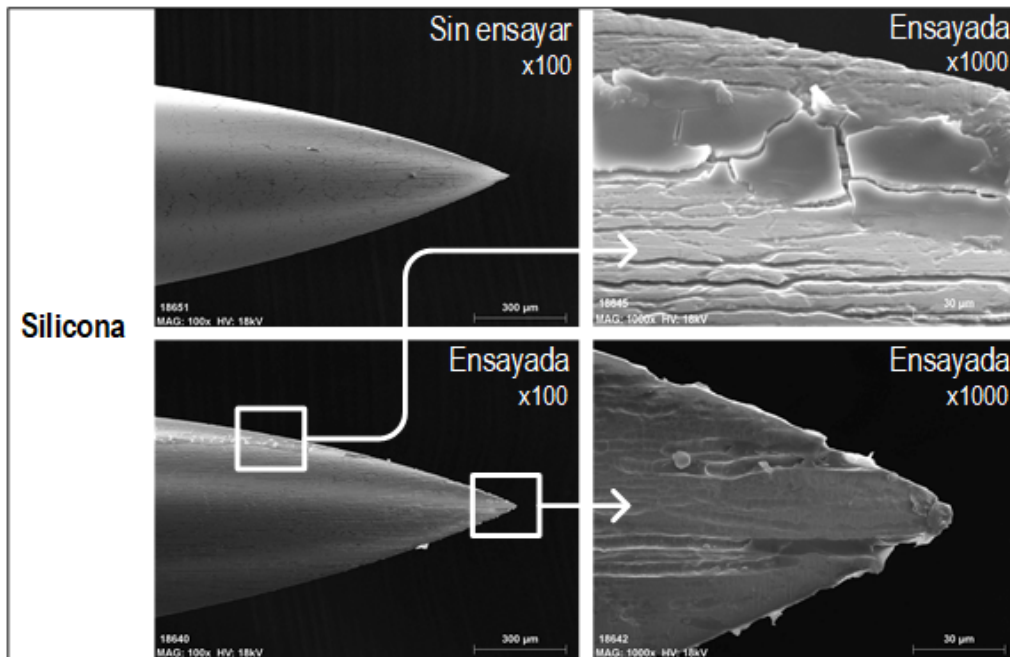


FIG. 6B

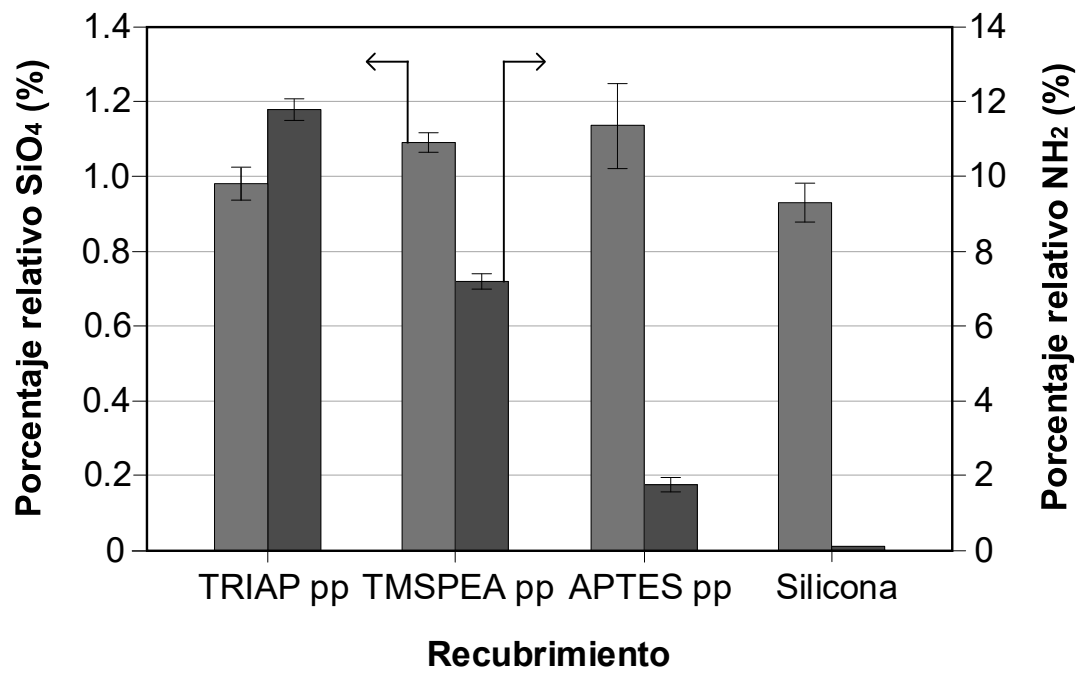


FIG. 7

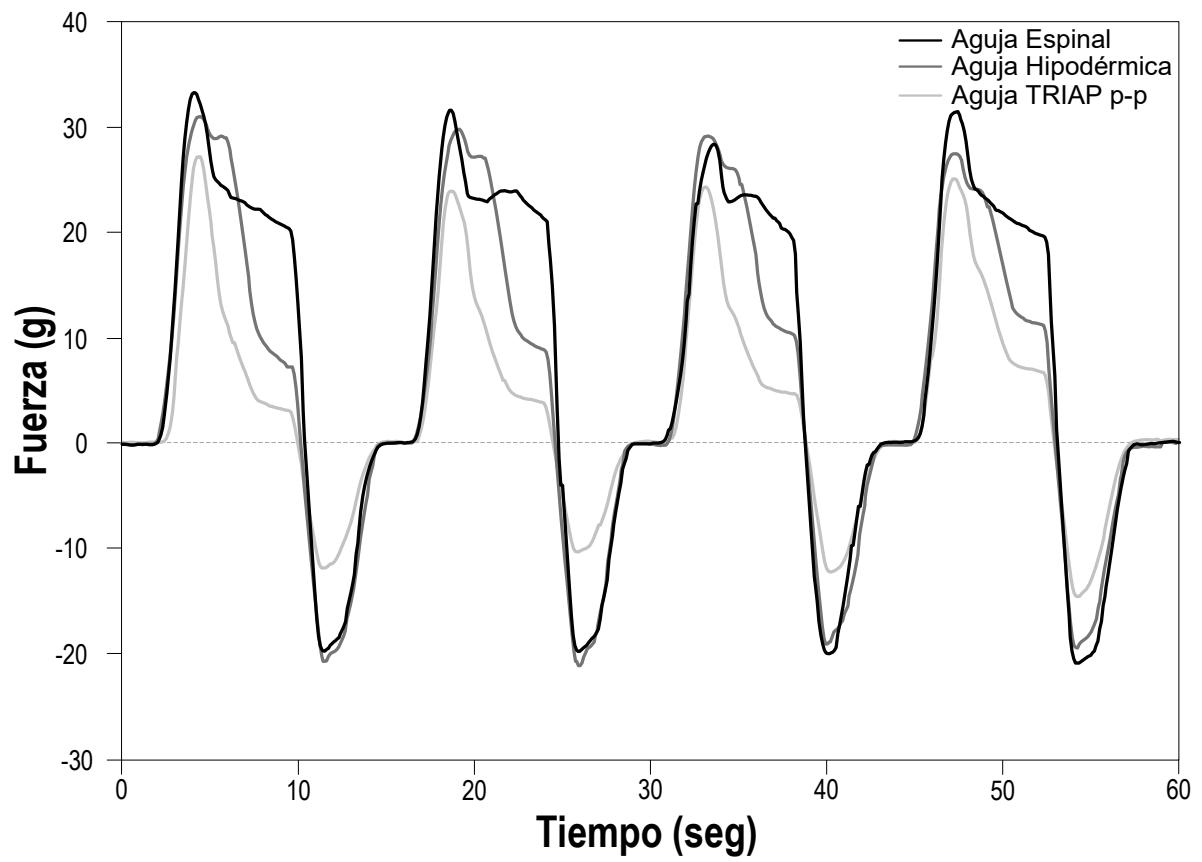


FIG. 8

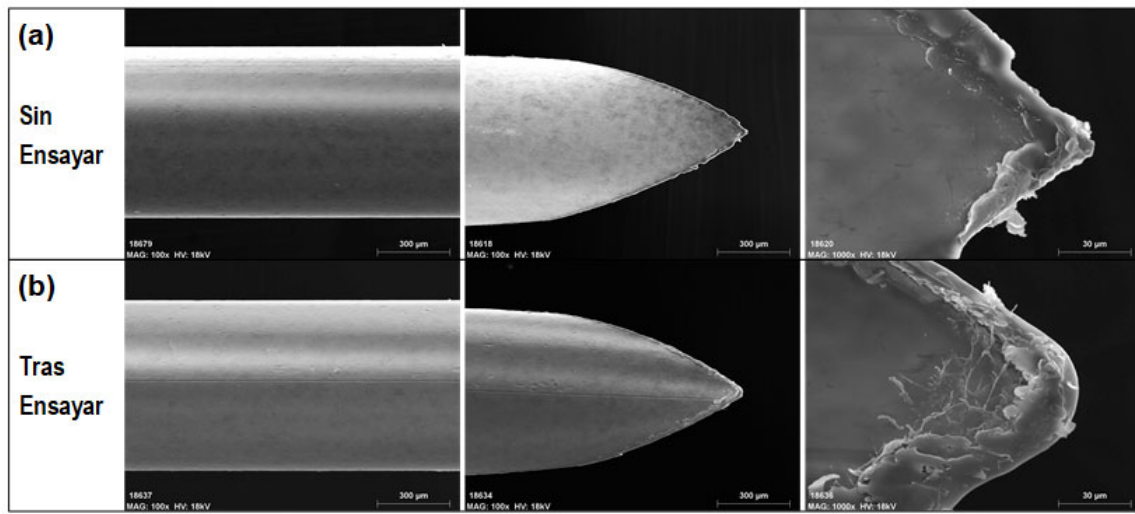


FIG. 9



- ②① N.º solicitud: 202230484
②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.06.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
D, Y	US 2003074022 A1 (ROBY MARK S) 17/04/2003, párrafos 0002, 0011, 0032, 0043.	1-3, 5, 7-10, 12, 14
Y	US 2004258931 A1 (ZAMORA PAUL O et al.) 23/12/2004, párrafos 0004, 0015, 0042, 0048, 0053, Figura 1 y Ejemplo 2.	1-3, 5, 7-10, 12, 14
Y	ES 2587576 A1 (UNIV LA RIOJA et al.) 25/10/2016, pag. 5 lin. 5-17, pag. 7 lin 13-23, pag 9 lin. 18-23.	1-3, 5, 7-10, 12, 14
Y	SAINZ-GARCÍA, E. et al. Antifriction aminopropyltriethoxysilane films on thermoplastic elastomer substrates using an APPJ system. Surface and Coatings Technology, 24/12/2016, Vol. 310, Páginas 239-250, <DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.079>. Ver resumen, sección 2.1, 3.6 y 3.5.	1-3, 5, 7-10, 12, 14
Y	ALBA-ELIAS, F. et al. Tribological behavior of plasma-polymerized aminopropyltriethoxysilane films deposited on thermoplastic elastomers substrates. Thin Solid Films, 22/06/2013, Vol. 540, Páginas 125-134, <DOI: 10.1016/j.tsf.2013.06.028>. Ver resumen, sección 2 y 3.4, Figura 1.	1-3, 5, 7-10, 12, 14

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

D: citados por el solicitante en la descripción de la solicitud

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
28.02.2023

Examinador
B. de Luis Fernández

Página
1/3



- ②① N.º solicitud: 202230484
②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.06.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	YU-CHUN, L. et al. Preparation of nitrogen doped silicon oxides thin films by plasma polymerization of 3-aminopropyltriethoxysilane using atmospheric pressure plasma jet. Japanese Journal of Applied Physics, 02/11/2015, Vol. 55, <DOI: 10.7567/JJAP.55.01AA04>. Ver resumen, sección 2, 3.4 y 3.5 Figura 1.	1-14
A	US 2016023240 A1 (GILLIAM MARY et al.) 28/01/2016, párrafos 0011, 0012, 0028 y 0034.	1-14
A	ES 2720026 A1 (UNIV LA RIOJA et al.) 17/07/2019, pag. 5 lin. 15-20, pag. 9 lin. 25-pag. 10 lin. 7.	1-14
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 D: citados por el solicitante en la descripción de la solicitud 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 28.02.2023	Examinador B. de Luis Fernández	Página 2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C23C16/513 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

A61L31/10 (2006.01)

A61B17/06 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C, A61L, A61B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, CAPLUS, XPESP