

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 327**

51 Int. Cl.:
C08J 7/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06820176 .3**

96 Fecha de presentación: **10.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1937759**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES DE POLÍMEROS, EN PARTICULAR DE HIDROXILACIÓN DE SUPERFICIES DE POLÍMEROS, Y PRODUCTOS ASÍ OBTENIDOS.**

30 Prioridad:
11.10.2005 FR 0510371

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.03.2012

73 Titular/es:
**Alchimer
15, rue du Buisson aux Fraises Zone Industrielle
de la Bonde
91300 Massy, FR y
Alchimedics**

72 Inventor/es:
**BUREAU, Christophe y
PINSON, Jean**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Marcelino

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

ES 2 376 327 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de modificación de superficies de polímeros, en particular de hidroxilación de superficies de polímeros, y productos así obtenidos.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de modificación de superficies de polímeros y, en particular, un procedimiento de hidroxilación de superficies de polímeros, así como las superficies así modificadas.

10 El electroinjerto permite la funcionalización de superficies conductoras y semiconductoras de la electricidad. Una de las ventajas considerables del electroinjerto es que la energía que permite a la vez la formación de los enlaces de interfaz y el crecimiento de las películas llega "por la superficie": por lo tanto es la propia superficie la generadora de su propia funcionalización. Esta propiedad tiene como consecuencia, por ejemplo, que las capas electroinjetadas se adapten con gran precisión a la topología de las superficies sobre las cuales se han realizado, incluso a escalas nanométricas. A escala macroscópica, también tiene como consecuencia que el electroinjerto proporcione revestimientos sobre piezas que tengan una forma de complejidad arbitraria con la misma calidad en todas partes: allí donde la superficie se moje por la solución de electroinjerto, se producirá la formación de una película electroinjetada.

20 Evidentemente resulta imposible realizar el electroinjerto sobre superficies de aislantes, por lo menos bajo su forma habitual, dado que la activación directa de un aislante es por naturaleza imposible por vía eléctrica.

25 Con el fin de proponer funcionalizaciones de calidad similar sobre cualquier tipo de superficie, es necesario desarrollar procedimientos de injerto sobre aislantes buscando, ya sea en los precursores moleculares, o bien en las técnicas de activación de las superficies, especificidades que permitan conservar los elementos esenciales constatados para el electroinjerto: enlace de interfaz (covalente o no), conformidad, homogeneidad, etc.

30 Resulta interesante funcionalizar la superficie de polímeros para conferirles propiedades específicas de las propiedades de hidrofilia, de hidrofobia, de adsorción o de no adsorción de proteínas u otras moléculas biológicas, de fijación de todos los tipos de materiales orgánicos o inorgánicos, de encolado, y en general cualquier propiedad deseable para la aplicación deseada y que pueda conducirse a una modificación de las funciones ofrecidas por la superficie del objeto en cuestión. Esto puede realizarse directamente o por post-funcionalización, tras un tratamiento inicial destinado a volver la superficie más reactiva.

35 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento de preparación de superficies modificadas a partir de superficies de polímeros, en particular, mediante la utilización de radicales OH• u OR•.

40 La presente invención también tiene por objeto proporcionar superficies de polímeros modificadas, en particular, vueltas hidrófilas, pudiendo posteriormente ser utilizadas en el marco de la realización de reacciones posteriores de funcionalización.

45 La presente invención se refiere a la utilización de radicales RO•, representando R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, un grupo acilo -COR' en el que R' representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, o un grupo aroilo -COAr en el que AR representa un grupo aromático que comprende de 6 a 15 átomos de carbono, para la hidroxilación, la alcoxilación o la oxicarbonilación de superficies de polímeros, siendo dichos polímeros diferentes de los polímeros elegidos entre: el polimetacrilato de metilo (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados cuando R representa un átomo de hidrógeno, o mezclas de polímeros, concretamente hidrófobos, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos, y generándose dichos radicales RO• por vía electroquímica o fotoquímica.

50 La presente invención también se refiere a la utilización de radicales hidroxilos HO•, para la hidroxilación de superficies de polímeros hidrófobos, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos y siendo diferentes de los polímeros elegidos entre: el polimetacrilato de metilo (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados.

55 La expresión "hidroxilación de superficies" designa la fijación de grupos hidroxilos (-OH) sobre dichas superficies.

60 La expresión "alcoxilación de superficies" designa la fijación de grupos alcoxi (-OR) sobre dichas superficies, siendo R un grupo alquilo tal como se define arriba.

La expresión "oxicarbonilación de superficies" designa la fijación de grupos oxicarbonilos (siendo -OCOR' o -OCOAr, R' y AR' tal como se define arriba) sobre dichas superficies.

65 La expresión "mezclas de polímeros" designa un material obtenido mezclando al menos dos polímeros. Por ejemplo, el polímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno se obtiene dispersando una fase elastomérica injertada (butadieno) en una fase estirénica: copolímero estireno-acrilonitrilo.

La expresión “motivos monoméricos” designa los motivos que se repiten en el polímero.

5 La expresión “motivos alifáticos” designa motivos que no incluyen grupos aromáticos, es decir, grupos cíclicos que incluyen $4n+2$ electrones deslocalizados en el conjunto del ciclo.

Según un modo de realización preferido, los polímeros hidrófobos a los cuales se aplica el procedimiento de hidroxilación de la invención, son polímeros cuyos átomos de la cadena principal: carbono, nitrógeno u oxígeno, sólo están enlazados por enlaces simples.

10 La expresión “cadena principal” designa el encadenamiento más largo que es posible recorrer sobre una cadena polimérica.

15 Según un modo de realización preferido, los polímeros hidrófobos a los cuales se aplica el procedimiento de hidroxilación de la invención, son polímeros cuyos átomos de la cadena principal: carbono, nitrógeno u oxígeno, sólo están enlazados por enlaces simples, no siendo los sustituyentes de las cadenas laterales grupos carboxílicos o sus ésteres o átomos de flúor, sino siendo de preferencia átomos de hidrógeno, grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, grupos arios que comprenden de 6 a 14 átomos de carbono y eventualmente heteroátomos elegidos entre: N, O y S, grupos ciano o átomos de cloro.

20 Según un modo de realización preferido, los polímeros hidrófobos a los cuales se aplica el procedimiento de hidroxilación de la invención no son polímeros siliconados.

25 La presente invención también se refiere a la utilización de la reacción de Fenton, para la hidroxilación, la alcoxilación o la oxicarbonilación de superficies de polímeros, siendo efectuada la reacción de hidroxilación sobre polímeros diferentes de los polímeros elegidos entre: el polimetacrilato de metilo (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados, o mezclas de polímeros, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos, caracterizada porque la reacción de Fenton se realiza por vía electroquímica o por vía fotoquímica.

30 La expresión “reacción de Fenton” designa la reacción que permite producir radicales hidroxilos por reacción del agua oxigenada con hierro (II).

35 Esta reacción puede ser representada por el siguiente esquema reaccional:



40 Se describe, en particular, en los siguientes artículos: Fenton, H., J., H. J. Chem. Soc. 1894, 65, 899; Haber, F.; Weiss, J. Proc. Roy. Soc. A. 1934, 134, 332; Barb.; W.G.; Baxendale, J., H.; George, P.; Hargrave, K. R. Nature 1949, 163, 692; Walling, C.; Weil, T. Int. J. Chem. Kinet. 1974, 6, 507; Gallard, H.; DeLaat, J.; Legube, B. Wat. Res. 1999, 33, 2929.

45 Esta reacción también se aplicó, en el marco de la presente invención, reemplazando el agua oxigenada por un peróxido ROOR, siendo R tal como se define arriba.

La utilización de la reacción de Fenton para la hidroxilación, la alcoxilación o la oxicarbonilación de superficie permite obtener radicales hidroxilos, alcoxi u oxicarbonilos de manera más simple, en particular, que los tratamientos plasma o las irradiaciones gamma.

50 Resulta particularmente ventajoso utilizar las reacciones de Fenton, ElectroFenton y FotoFenton, ya que se aplican a los polímeros independientemente de su estructura química: por lo tanto son no específicos de las estructuras químicas de los polímeros.

55 Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a la utilización tal como se define arriba, caracterizada porque la reacción de Fenton se realiza por vía electroquímica, es decir, por la realización de la reacción de ElectroFenton.

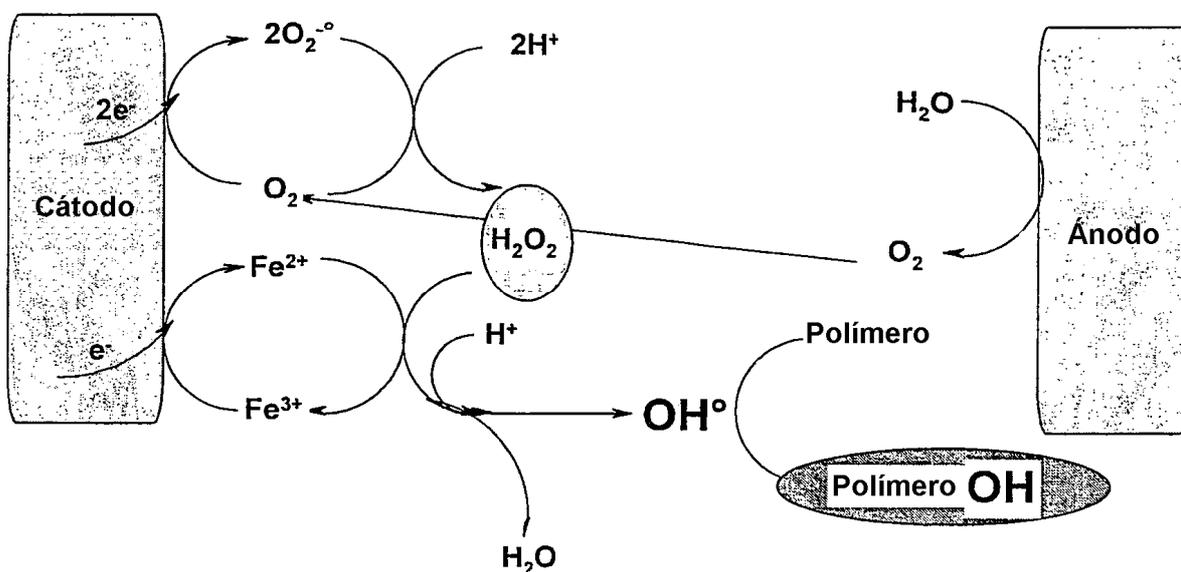
60 La reacción de ElectroFenton permite producir continuamente radicales hidroxilos regenerando continuamente el Fe^{2+} en el cátodo y reduciendo el dióxigeno en agua oxigenada en el mismo cátodo. Por lo tanto, esta variante de la reacción de Fenton permite producir grandes cantidades de radicales dejando la electrólisis conectada durante un tiempo suficiente.

65 La reacción de ElectroFenton (Tomat, R.; Vecchi, A. J. Appl. Electrochem. 1971, 1, 185; Oturan, M. A.; Pinson, J. New J. Chem 1992, 16, 705; Fang, X.; Pam, X.; Rahman, A. P. Chem.Eur. 1. 1995, 1, 423; Gallard, H.; DeLaat, J. Chemosphere 2001, 42, 405; Matsue, T., Fujihira, M.; Osa, T. J. Electrochem.Soc. 1981, 128, 2565; Fleszar, B.; Sobkoviak, A. Electrochim. Act. 1983, 28, 1315; Tzedakis, T.; Savall, A.; Clifton, M., J. J. Appl Electrochem. 1989, 19,

911; Oturan, M. A.; Oturan, N.; Lahitte, C.; Trévin, S. J. *Electroanal. Chem.* 2001, 507, 96; Brillas, E.; Casado, J. *Chemosphere* 2002, 47, 241) es una variante de la reacción de Fenton y consiste en una reacción catalítica donde el Fe^{2+} se regenera continuamente en el cátodo al mismo tiempo que el oxígeno se reduce para formar agua oxigenada.

5

El ciclo catalítico se describe a continuación:



10 Además, en el marco del procedimiento de la presente invención, la oxicarbonilación de las superficies se efectuó introduciendo directamente en la célula de electrólisis el peróxido, sin desoxigenación de la solución.

Según otro modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a la utilización tal como se define arriba, caracterizada porque la reacción de Fenton se realiza por vía fotoquímica, es decir, por la realización de la reacción de FotoFenton.

15

La reacción de FotoFenton (Brillas, E.; Saulea, R.; Casado, J. J. *Electrochem. Soc.* 1998, 145, 759) es una variante de la reacción de Fenton, correspondiente al siguiente mecanismo:

20



25



30

La reacción de FotoFenton permite producir radicales hidroxilos por irradiación de una solución acuosa de agua oxigenada y de Fe (II). Esta reacción regenera en permanencia el Fe(II) y por lo tanto permite producir radicales hidroxilos mientras haya agua oxigenada. Por lo tanto permite producir en continuo radicales hidroxilos.

35

La presente invención también se refiere a un procedimiento de hidroxilación, de alcoxilación o de oxicarbonilación de una superficie de polímeros, siendo dichos polímeros diferentes de los polímeros elegidos entre: el polimetacrilato de metilo (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados en el marco del procedimiento de hidroxilación, o de mezclas de polímeros, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos, para obtener una superficie hidroxilada, alcoxilada u oxicarbonilada, estando caracterizado dicho procedimiento porque consiste en hacer reaccionar dicha superficie con radicales RO^\bullet , representando R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, un grupo acilo -COR' en el que R' representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono y, en particular, un grupo butilo o laurilo, o un grupo aroilo -COAr en el que Ar representa un grupo aromático que comprende de 6 a 15 átomos de carbono y, en particular, un grupo fenilo, siendo dichos radicales RO^\bullet generados por vía electroquímica o fotoquímica.

40

La expresión "superficie hidroxilada" designa una superficie que incluye grupos hidroxilos (-OH).

45

La expresión "superficie alcoxilada" designa una superficie que incluye grupos hidroxilos (-OR), siendo R un grupo alquilo tal como se define arriba.

5 La expresión "superficie oxicarbonilada" designa una superficie que incluye grupos oxicarbonilos (siendo -OCOR' o -OCOAr, R' y Ar tal como se definen arriba). Según un modo de realización particular, las superficies oxicarboniladas obtenidas según el procedimiento de la invención incluyen grupos -COR' o -COAr, siendo R' y Ar tal como se definen arriba.

Los radicales RO• se obtienen por corte del peróxido RO-OR catalizado por el Hierro (II).

10 Los radicales HO• son formados por corte del agua oxigenada H₂O₂ catalizada por el Hierro (II).

Un procedimiento de hidroxilación preferido según la invención se caracteriza porque consiste en hacer reaccionar la superficie con radicales hidroxilos HO•.

15 La presente invención también se refiere a un procedimiento de hidroxilación de una superficie de polímeros, en particular hidrófobos, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos de tipo alcano, para obtener una superficie hidroxilada, estando dicho procedimiento caracterizado porque consiste en hacer reaccionar dicha superficie con radicales hidroxilos HO• obtenidos por la realización de la reacción de Fenton, por vía electroquímica o fotoquímica (reacción de ElectroFenton o reacción de FotoFenton).

20 La presente invención se refiere al procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque los radicales hidroxilos HO• se obtienen por la puesta en presencia de agua oxigenada y de iones férricos (Fe³⁺) o ferrosos (Fe²⁺).

25 Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención se caracteriza porque los radicales hidroxilos HO• se obtienen por la realización de la reacción de ElectroFenton.

30 Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento de la invención, que comprende la realización de la reacción de ElectroFenton, se caracteriza porque el agua oxigenada se obtiene directamente por la reducción electroquímica de oxígeno en medio ácido, y porque los radicales hidroxilos HO• proceden de la reacción de los iones ferrosos con el agua oxigenada.

La expresión "reducción electroquímica de oxígeno" designa la transferencia de dos electrones y de dos protones al dióxígeno para producir el agua oxigenada.

35 La expresión "medio ácido" designa un medio cuyo pH es inferior a 7 y en particular está comprendido de 2 a 4, y de manera más precisa igual a 3.

40 La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque los radicales hidroxilos HO• se obtienen por la realización de la reacción de FotoFenton.

45 Según un modo de realización ventajoso, en el marco de la realización de la reacción de FotoFenton, el procedimiento de la invención se caracteriza porque el agua oxigenada se añade a la superficie de los polímeros, y porque los radicales hidroxilos HO• se obtienen por la puesta en presencia de dicha superficie con una solución acuosa que incluye el agua oxigenada y una sal ferrosa, en particular cloruro o sulfato ferroso, y por la irradiación de dicha superficie y de dicha solución.

50 La expresión "irradiación de dicha superficie y de dicha solución" designa el hecho de alumbrar la solución y la o las superficies con una lámpara que emita en las longitudes de onda convenientes, particularmente en la ultravioleta, es decir, a longitudes de onda inferiores a 400 nm.

55 Según otro modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere al procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque los polímeros se sumergen en una solución acuosa que incluye agua oxigenada y una sal ferrosa, en particular, cloruro o sulfato ferroso, y porque dicha solución y los polímeros son irradiados por lámpara UV.

La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque los polímeros incluyen motivos monoméricos que presentan una masa molecular que varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 5 millones de daltons.

60 Una masa molecular de 500 daltons corresponde al límite bajo de las masas moleculares de los polímeros y una masa molecular de 5 millones de daltons corresponde a la magnitud del polietileno UHMW (Ultra High Molecular Weight) utilizada.

65 La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque los polímeros se eligen entre: el polietileno, el polipropileno, el poliisobutileno (P-IB), el polimetilpenteno, el policloruro de vinilo (PVC), el poliacetato de vinilo (PVAC), el polibutiral de vinilo (PVB), el poliformal de vinilo (PVFM), el

ES 2 376 327 T3

polialcohol vinílico (PVAL), los distintos poliamidas, los polioxometilenos (POM), los derivados de celulosa y el poliacrilonitrilo (PAN).

Los polímeros preferidos para la realización del procedimiento de la invención se eligen entre los siguientes:

5

Polímero	Motivo
Poliétileno	$-(\text{CH}_2)_n-$
Polipropileno	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Poliisobutileno	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Polimetilpenteno	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$ $\text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3$
Cloruro de polivinilo	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Poliacetato de vinilo	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Poliacrilonitrilo	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
Alcohol polivinílico	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$
Polibutiral de vinilo	$\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 \right]_n$ $\text{O} \quad \text{O}$ $\quad \text{CH}$ $\quad $ $\quad \text{CH}_2$ $\quad $ $\quad \text{CH}_2$ $\quad $ $\quad \text{CH}_3$
Poliformal de vinilo	$\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 \right]_n$ $\text{O} \quad \text{O}$ $\quad \text{CH}_2$
Polioximetileno	$\left[\text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$

(continuación)

Polímero	Motivo
Poliamida	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{H} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{CO} \text{---} (\text{CH}_2)_8 \text{---} \text{CO} \right]_n$

5 De preferencia, los polímeros utilizados para la realización del procedimiento de la invención son poliolefinas que son los polímeros obtenidos por polimerización de olefinas, es decir, de compuestos que incluyen al menos un doble enlace cuya apertura conduce a la polimerización.

Preferiblemente, los polímeros implicados en la invención son diferentes de los polímeros de polisiloxanos.

10 La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque los polímeros están constituidos por motivos monoméricos que incluyen al menos un motivo aromático, en particular, un grupo arilo pendiente, y al menos un motivo de tipo alcano, siendo dichos polímeros elegidos entre: los copolímeros estadísticos, los copolímeros alternados y los copolímeros con bloques (dibloques, tribloques, multibloques o radiales).

15 Los copolímeros alternados son polímeros de la forma: - ABABABAB-. Los copolímeros con bloques o secuenciados son polímeros de la forma:

20 - AAAAAABBBBBBAAAAAABBBBBBB- o -AAAAAABBBBBBCCCCCAAAAAABBBBBBB-

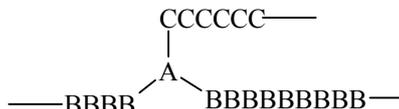
Los copolímeros estadísticos son polímeros de la forma:

- AABABBAABABB-

25 Los copolímeros bisecuciados son polímeros de la forma: -(A)_n-(B)_r-

Los copolímeros triseuciados son polímeros de la forma: -(A)_m-(B)_n-(A)_r-

30 Los copolímeros en estrella (o radiales) son polímeros de la forma:



35 Representando A, B y C motivos monoméricos tal como se definen arriba.

40 La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque la superficie de polímeros es en forma de una hoja, de un tejido de punto, de un tubo, por ejemplo un catéter, de hilos, clavos o tornillos, de bolas, de objetos de distintas formas que pueden servir, por ejemplo, de prótesis o de lentes extra o intraoculares.

45 Según un modo de realización preferido, el procedimiento de la invención se caracteriza porque no comprende etapa de reticulación.

La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque la etapa que consiste en hacer reaccionar la superficie con los radicales hidroxilos HO• se efectúa durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas.

50 La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque incluye una etapa posterior de funcionalización sobre los grupos hidroxilos fijados en la superficie hidroxilada.

55 Entre las reacciones posteriores de funcionalización, se puede citar: la formación de ésteres por reacción con un ácido carboxílico, de éteres por reacción de Williamson con otro alcohol, de halogenuros por reacción con ácidos halogenados o PCl₅, de N-alquilamidas por la reacción de Mitsunobu o de sulfuros por reacción de tioles.

De manera general, la post-funcionalización permite al especialista colocar sobre la superficie la función orgánica deseada para la aplicación contemplada, por ejemplo en el ámbito biomédico, la adhesión o la no adhesión de las proteínas, la adhesión de medicamentos, de antimicrobianos, etc.

60

Las reacciones de funcionalización posteriores permiten conferir propiedades específicas a la superficie: por ejemplo adhiriendo moléculas con actividad biológica (por ejemplo enzimas) o propiedades farmacéuticas. Esto puede realizarse enlazando el grupo OH en la superficie ya sea directamente en la molécula deseada o por medio de un brazo intermedio. Se pueden enlazar las funciones alcoholes por formación de éster (por reacción con un anhídrido, un cloruro de ácido o incluso un ácido), de amidas (por reacción con isocianatos) o de éteres (por reacción con halogenuros de alquilo).

La presente invención también se refiere a un procedimiento de hidroxilación tal como se define arriba, caracterizado porque el ángulo de contacto medido entre una gota de agua y la superficie hidroxilada obtenida disminuye en más de 5°, en particular, en más de 10° con relación al ángulo de contacto medido entre una gota de agua y la superficie no hidroxilada.

El ángulo de contacto se mide depositando una gota de agua sobre la superficie del polímero con una jeringa, y luego midiendo con la ayuda de un microscopio el ángulo formado entre la superficie del polímero y la tangente a la gota en su punto de contacto con el polímero.

Cuanto más hidrófila es la superficie, menor será el ángulo de contacto medido, y cuanto más hidrófoba es la superficie, mayor será el ángulo de contacto medido.

La presente invención también se refiere a un procedimiento tal como se define arriba, caracterizado porque las superficies hidroxiladas, alcoxiladas u oxicarboniladas obtenidas son estables en el tiempo, en particular, durante varias semanas, según la siguiente prueba:

Los espectros infrarrojos de las muestras de PET y de PEEK, modificadas por reacción de electroFenton ya sea durante 10 minutos, o bien durante 120 minutos, y luego trifluoroacetiladas, se vuelven a registrar después de 74 días. Al registrar la diferencia de los espectros (en t=0 y t=74 días), no se nota una diferencia significativa y en particular no hay desaparición de las bandas características de los grupos trifluoroacetilos.

La presente invención también se refiere a superficies hidroxiladas, alcoxiladas u oxicarboniladas obtenidas por la aplicación del procedimiento de la invención tal como se define arriba.

Como lo muestra la medición de los ángulos de contacto informados en la siguiente parte experimental, las superficies tratadas según el procedimiento de hidroxilación de la presente invención se volvieron en efecto hidrófilas y por lo tanto serán mucho más biocompatibles.

El enlace entre el polímero y el grupo OH es un enlace covalente cuya energía es de aproximadamente 390 (CH₃OH) a 470 kJ/mol (C₆H₅OH).

I - REACCIÓN DE ELECTRO-FENTON

Hidroxilación del Polipropileno (PP) del Polietileno (PE) y del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)

Substratos

- PP tejido de punto y lámina Goodfellow PP 301400
- PE muy alto peso molecular (lámina) (Goodfellow, ET301400)
- ABS placa (Goodfellow, AB3030090) [obtenida dispersando una fase elastomérica injertada (butadieno) en una fase estirénica (SAN) obtenida por copolimerización de acrilonitrilo con el estireno]

Dispositivo electroquímico:

Célula de compartimentos no separados.

Ánodo: carbono.

Cátodo: fieltro de carbono (aproximadamente 10 cm²).

La lámina o el tejido de punto de polímero se aprietan contra una lámina o se colocan entre dos láminas de fieltro de carbono que sirven de cátodo.

Solvente H₂SO₄ 0,1M llevado a pH 3 con sosa

Catalizador Fe²⁺ 0,5 mM (FeSO₄, 7H₂O)

Burbujeo continuo de aire

Método Galvanostático: Corriente constante: 10 mA o 5 mA según los experimentos

Método Potencioestático: Potencial constante E = -0,6V/SCE

A) Hidroxilación del PP

Hidroxilación de una lámina de PP (Goodfellow)

5 En galvanostático $i = 5 \text{ mA}$, 2 horas, el contra electrodo se pone en cortocircuito sobre la referencia. El potencial del cátodo aumenta aproximadamente $-0,6\text{V/SCE}$ al inicio del experimento a aproximadamente -2V/SCE al final de la electrólisis, a este potencial se deben reducir los protones y en consecuencia reducir la eficacia de la reducción del oxígeno. Las muestras se enjuagan cuidadosamente con agua destilada 10 minutos bajo ultrasonidos, y luego 10 minutos en el acetonitrilo (para análisis) y secados a 40°C al vacío durante una noche.

10 En potencioestático, la corriente disminuye de aproximadamente 30 a aproximadamente 10 mA. Las muestras se tratan como se menciona arriba.

15 Para el análisis IR, las muestras se tratan una noche en una solución de anhídrido trifluoroacético (1 mL) en el éter (30 mL), enjuagadas con acetonitrilo y luego secadas al vacío una noche. Los resultados se reúnen en la Tabla 1.

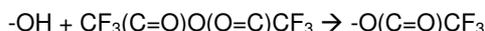
Tabla 1. Análisis IR de una lámina de PP hidroxilada y luego trifluoroacetilada*

Posición de las bandas en cm^{-1}	Atribución	Por comparación
1794	C=O	$\approx 1813 \text{ cm}^{-1}$ para $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ $\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$ para CF_3COOH
1206 1179	CF3	$\approx 1160, 1240 \text{ cm}^{-1}$ para $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ $\approx 1190, 1240 \text{ cm}^{-1}$ para CF_3COOH

20 Referencia: lámina de PP no tratada.

La banda CF_3 es mayor sobre el espectro correspondiente a la electrólisis potencioestática que sobre la galvanostática, parece que el rendimiento sea más elevado en potencioestático, por el contrario no hay ninguna diferencia por lo que se refiere a la posición de las bandas.

25 El análisis ToF-SIMS confirma en efecto la trifluorometilación de la superficie



30 (ver fragmentos descritos en la Tabla 2 a continuación).

Tabla 2 Análisis ToF-SIMS de una lámina de PP hidroxilada y luego trifluoroacetilada

m/z	Atribución ^{a)}
19	F^-
97	$\text{C}(\text{=O})\text{CF}_3^-$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3^-$ ^{b)}
113	$\text{OC}(\text{=O})\text{CF}_3^-$
69	CF_3^+
95	$\text{CH}=\text{CHCF}_3^+$
97	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3^+$ o $\text{C}(\text{=O})\text{CF}_3^-$ ^{b)}
109	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3^+$
111	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3^+$ ^{b)}
123	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3^+$ ^{b)}
125	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3^+$ ^{b)}
147	$\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3^+$ ^{b)}
207	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCF}_3^+$ ^{b)}
221	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCF}_3^+$ ^{b)}

35 a) o isómero, b) CH_2CH_2 y $\text{C}=\text{O}$ teniendo la misma masa, sería posible escribir los iones $m/z = 97$ (positivos y negativos) bajo las dos formas isómero indicadas. El ión negativo se atribuye al grupo trifluoroacetilo. Para el ión positivo, la presencia del ión en $m/z = 95$ parece indicar la pérdida de dos hidrógenos y permite por lo tanto atribuir el pico al ión trifluoroetilo.

40 La presencia de los grupos trifluorometilos (y particularmente de cadenas de alquilo trifluorometilados) confirma que la superficie ha sido en efecto hidroxilada y luego trifluorometilada. Sin embargo, existe probablemente durante el análisis una redistribución de los iones con pérdida de CO_2 puesto que no se observan fragmentos de tipo $(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{=O})\text{CF}_3$.

El análisis del ángulo de contacto del agua medido del PP no tratado es de 124°, después del tratamiento disminuye a 102° inmediatamente después del depósito de la gota, y posteriormente continúa disminuyendo lentamente: 73° después de 10 y 20 minutos (sin evaporación notable de la gota).

5 Hidroxilación del tejido de punto

Electrólisis 1 hora. Método galvanostático: $i = 10\text{mA}$

10 El análisis IR de la superficie presenta por diferencia con una muestra no tratada una banda a 3419 cm^{-1} que puede corresponder a una vibración de alargamiento OH, una banda baja a 1037 cm^{-1} puede atribuirse a una deformación C-OH.

15 Por ToF-SIMS se observan picos O y OH claramente mayores que en la referencia, así como los picos no presentes en la referencia reunidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis del Tejido de punto Sofradim hidroxilado por ToF-SIMS

m/z	Atribución
32	CH_3O^-
60	HO-HC=CH-OH^-
79	$\text{C}_5\text{H}_3\text{OH}^-$
113	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OH}^-$

20 Tras trifluorometilación, se observan los picos fluorados: F^- , CF_3^- , OCOCF_3^- , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OCOCF}_3^-$. Este último pico es particularmente interesante, contiene una parte del polímero y la función OH que ha sido trifluoroacetilada, mostrando así que la función OH está adherida de manera covalente a la superficie. Se observan algunas diferencias entre los espectros de la lámina y del tejido de punto, esto puede deberse ya sea a la reproductividad de los experimentos, o bien a una reactividad diferente de los dos substratos aunque sean de composición química idéntica.

25 Sobre un tejido de punto, el ángulo de contacto es muy difícil de medir, sin embargo, después de la hidroxilación, la gota de agua atraviesa la superficie.

30 B) Hidroxilación del PE

La modificación de la superficie se realizó en una solución de ácido sulfúrico 0,1N llevado a pH 3 por adición de sosa, en presencia de FeSO_4 0,5mM, con burbujeo de aire, en régimen potencioestático a -0,6 V/SCE durante 2 horas.

35 El ángulo de contacto con el agua se midió antes y después del injerto: pasa de aproximadamente 91° a aproximadamente 70°. Esto muestra en efecto que la superficie del polipropileno ha sido hidroxilada.

Se registró el espectro IR de la superficie hidroxilada.

40 Tabla 4. Espectro IR de PE después del tratamiento*

Posición de las bandas en cm^{-1}	Atribución
3310	O-H
1047	C-O alcohol primario

* después de la sustracción de una referencia no tratada, muestras secadas al vacío a 40°C durante dos días, para cerciorarse de que las bandas OH no proceden de la humedad superficial.

45 La muestra es trifluoroacetilada como arriba. Para obtener una referencia, se aplica el tratamiento de trifluoroacetilación a una muestra que no ha sido hidroxilada.

50 Tabla 5. Análisis IR de una lámina de PE hidroxilada y luego trifluoroacetilada*

Posición de las bandas en cm^{-1}	Atribución	Por comparación
1742	C=O	$\approx 1813 \text{ cm}^{-1}$ para $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ $\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$ para CF_3COOH
1240 1170	CF3	$\approx 1160, 1240 \text{ cm}^{-1}$ para $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ $\approx 1190, 1240 \text{ cm}^{-1}$ para CF_3COOH

Referencia: lámina de PE no hidroxilada y que ha recibido el tratamiento de trifluoroacetilación.

Tabla 6. Análisis ToF-SIMS de una lámina de PE hidroxilada y luego trifluoroacetilada

m/z	Atribución
19	F ⁻
69	CF ₃ ⁻ ; CF ₃ ⁺
97	C(=O)CF ₃ ⁻ ; C(=O)CF ₃ ⁺
113	OC(=O)CF ₃ ⁻
119	(CH ₂) ₂ CF ₂ H ⁺
131	C ₃ H ₄ OC(=O)CF ₃ ⁺
155	(CH ₂) ₃ OC(=O)CF ₃ ⁺
169	(CH ₂) ₄ OC(=O)CF ₃ ⁺
181	C ₅ H ₈ OC(=O)CF ₃ ⁺
193	C ₆ H ₈ OC(=O)CF ₃ ⁺
265	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OC(=O)CF ₃ ⁻

- 5 La variación del ángulo de contacto, los espectros IR y en particular los espectros ToF-SIMS que presentan fragmentos AlquiloOC(=O)CF₃, certifican en efecto la hidroxilación y la post funcionalización de la superficie.

C) Hidroxilación de ABS

- 10 En las mismas condiciones que PE.

El ángulo de contacto con el agua se midió antes y después del injerto: pasa de aproximadamente 69° a aproximadamente 37°.

- 15 Se registró el espectro IR de la superficie hidroxilada.

Tabla 7. Espectro IR de ABS después del tratamiento.

Posición de las bandas en cm ⁻¹	Atribución
3240	O-H
1050	C-O alcohol primario

- 20 * después de la sustracción de una referencia no tratada, muestras secadas al vacío a 40°C durante dos días, para cerciorarse de que las bandas OH no proceden de la humedad superficial.

La muestra es trifluoroacetilada como arriba. Para obtener una referencia, se aplica el tratamiento de trifluoroacetilación a una muestra que no ha sido hidroxilada.

25

Tabla 8. Análisis IR de una lámina de ABS hidroxilada y luego trifluoroacetilada*

Posición de las bandas en cm ⁻¹	Atribución	Por comparación
1765	C=O	≈ 1813 cm ⁻¹ para (CF ₃ CO) ₂ O ≈ 1780 cm ⁻¹ para CF ₃ COOH
1245 ep 1160 ep	CF ₃	≈ 1160, 1240 cm ⁻¹ para (CF ₃ CO) ₂ O ≈ 1190, 1240 cm ⁻¹ para CF ₃ COOH

Referencia: lámina de ABS no hidroxilada y que ha recibido el tratamiento de trifluoroacetilación.

30

Tabla 9. Análisis ToF-SIMS de una lámina de ABS hidroxilada y luego trifluoroacetilada*

m/z	Atribución
19	F ⁻
69	CF ₃ ⁻
97	C(=O)CF ₃ ⁻
145	OC(=O)CF ₃ ⁻
228	NC-(CH ₂) ₅ -OC(=O)CF ₃ ⁺

Estabilidad del injerto en el tiempo

35

Después de 74 días, se registraron los espectros infrarrojos de una muestra de PP modificada por reacción de electroFenton ya sea durante 10 minutos, o bien durante 120 minutos y luego trifluoroacetilada. Al registrar la

diferencia de los espectros (en t=0 y t=74 días), no se observan diferencias significativas y, en particular, no hay desaparición de las bandas características de los grupos trifluoroacetilados.

II - REACCIÓN DE FOTO-FENTON

5 Hidroxilación del Polipropileno (P) el Polietileno (PE) y el Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)

A) Hidroxilación del Polipropileno (PP)

10 Un reactor de vidrio de 2 L provisto de una bomba de circulación, de una doble envoltura de termoestatación y de un lámpara de mercurio de baja presión colocada en el centro del reactor en un tubo de cuarzo con 2 L de solución HCl 1 mM en el agua, con 1 g de cloruro férrico y con 2 ml de agua oxigenada. Las muestras de polímeros se suspenden en la solución. Se pone en marcha la bomba y la irradiación; tras 2:30 h, se para la irradiación. Las muestras se enjuagan 15 minutos en el agua destilada bajo ultrasonidos, y luego con acetona y se secan al vacío a 40 °C durante una noche.

El análisis de las muestras por IR permite ver bandas atribuibles a grupos OH a 3343 y 3230 cm^{-1} (después de la sustracción del espectro del PP mismo).

20 La medición de los ángulos de contacto del agua se efectuó antes y después del tratamiento.

Tabla 10. Ángulos de contacto de muestras de polímeros tratadas por FotoFenton.

Muestra	Ángulo de contacto antes del tratamiento	Ángulo de contacto después del tratamiento
PP	124	124 ^{a)} 86 (después de 10') ^{b)} 80 (después de 20')

25 a) inmediatamente después del depósito de la gota

b) sin disminución notable del tamaño de la gota.

30 Las muestras luego son tratadas con anhídrido trifluoroacético (0,4 mL en 10 mL de éter) y analizadas por IR. Se observan en efecto las bandas hacia 1206-1254 cm^{-1} y 1165-1185 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones del grupo CF_3 en comparación con los espectros del ácido y del anhídrido trifluoroacético. La vibración correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) CF_3 es observable. Estos espectros confirman en efecto la modificación de la superficie de los polímeros.

35 Tabla 11. Espectros IR de las muestras trifluoroacetiladas.

Muestra	Absorción IR en cm^{-1}	Atribución
PP ^a	≈1800 vw 1206 s 1166 m	$\text{C}=\text{O}$ (≈ 1790 cm^{-1} para CF_3COOH) CF_3 (1248 para $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{O}$ y 1240 para CF_3COOH) CF_3 (1195 para $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{O}$ y 1177 para CF_3COOH)

Tabla 12. Espectros ToF-SIMS de las muestras trifluoroacetiladas.

Muestra	m/z	Atribución
PP ^a	19 69 113 182	F^- CF_3^- , CF_3^+ $[\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CF}_3]^-$ $[\text{CF}_3(\text{C}=\text{O})\text{OCHCH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3]^-$

40 Los espectros ToF-SIMS confirman en efecto el injerto de los polímeros por grupos OCF_3 después del tratamiento con anhídrido acético, por lo tanto la hidroxilación de las superficies.

B) Hidroxilación del Polietileno (PE)

45 La hidroxilación y la trifluoroacetilación se efectuaron en las mismas condiciones que el polipropileno. La muestra es analizada por ToF-SIMS

Tabla 13. Espectros ToF-SIMS de las muestras trifluoroacetiladas.

Muestra	m/z	Atribución
PE ^a	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻ , CF ₃ ⁺
	97	C(=O)CF ₃ ⁻
	113	[O(C=O)CF ₃] ⁻
	182	[CF ₃ (C=O)O CH(CH ₂) ₄] ⁻

5 La Tabla 13 indica en efecto el injerto del polietileno por grupos OH y las trifluoroacetilaciones posteriores. En particular, el fragmento en m/z = 182 presenta un fragmento de cadena de PE que lleva un grupo trifluoroacetilo.

C) Hidroxilación del ABS

10 En las mismas condiciones que el PP, las muestras son analizadas por ToF-SIMS.

Tabla 14. Espectros ToF-SLMS de las muestras trifluoroacetiladas.

Muestra	m/z	Atribución
PE ^a	19	F ⁻
	69	CF ₃ ⁻ , CF ₃ ⁺
	97	C(=O)CF ₃ ⁻
	113	[O(C=O)CF ₃] ⁻
	207	OC(=O)CF ₃

15 El espectro confirma en efecto la hidroxilación y la trifluoroacetilación del ABS.

Análogo de la reacción de Fenton con el peróxido de Benzoílo

20 En esta reacción, se reemplaza el agua oxigenada por el peróxido de benzoílo. Se envuelven dos muestras de PP y de PE en fieltro de carbono, se utilizan estos embalajes como cátodo. Se prepara una solución introduciendo 400 mg de peróxido de benzoílo (solución saturada) y 55 mg de Fe₂SO₄, 7H₂O en 400 ml de una solución H₂SO₄ 0,1N llevada a pH 3 por adición de sosa. La solución se desoxigena con argón. El potencial se fija en E = -0,6 V/SCE durante dos horas. Las muestras luego se enjuagan con agua del grifo, dos veces con agua destilada bajo ultrasonidos (10 minutos) y una vez con acetona bajo ultrasonidos y secadas al vacío.

25 Las muestras son examinadas por ToF-SIMS.

Tabla 15. Espectros Tof-SIMS de muestras tratadas por el peróxido de benzoílo en las condiciones de la reacción de Fenton

m/z	Atribución
PE	
105	C ₆ H ₅ C(=O) ⁺
120	C ₆ H ₅ C(=O)CH ₃ ⁺
163	C ₆ H ₅ C(=O)(CH ₂) ₃ ⁺
PP	C ₆ H ₅ C(=O) ⁺
105	
147	CH ₂ CH(CH ₃)C(=O)C ₆ H ₅ ⁻
207	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)OC(=O)C ₆ H ₅

30 Por lo tanto, la Tabla 15 indica en efecto el injerto por grupos C₆H₅C(=O) o C₆H₅C(=O)O para el PE y el PP.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de radicales RO•, representando R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, un grupo acilo -COR' en el que R' representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, o un grupo aroílo -COAr en el que Ar representa un grupo aromático que comprende de 6 a 15 átomos de carbono, para la hidroxilación, la alcoxilación o la oxicarbonilación de superficies de polímeros, siendo dichos polímeros diferentes de polímeros elegidos de entre: poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados cuando R representa un átomo de hidrógeno, o mezclas de polímeros, concretamente hidrófobos, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos y generándose dichos radicales RO• por la realización de una reacción de Fenton por vía electroquímica o fotoquímica.
2. Utilización según la reivindicación 1, para la hidroxilación, la alcoxilación o la oxicarbonilación de superficies de polímeros, efectuándose la reacción de hidroxilación en polímeros diferentes de polímeros elegidos de entre: poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados, o mezclas de polímeros, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos, caracterizada porque la reacción de Fenton se realiza por vía electroquímica o por vía fotoquímica.
3. Procedimiento de hidroxilación, de alcoxilación o de oxicarbonilación de una superficie de polímeros, siendo dichos polímeros diferentes de polímeros elegidos de entre: poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados en el marco del procedimiento de hidroxilación, o mezclas de polímeros, estando constituidos dichos polímeros por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos, para obtener una superficie hidroxilada, alcoxilada u oxicarbonilada, caracterizándose dicho procedimiento porque consiste en hacer reaccionar dicha superficie con radicales RO•, representando R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, un grupo acilo -COR' en el que R' representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, y especialmente un grupo butilo o laurilo, o un grupo aroílo -COAr en el que Ar representa un grupo aromático que comprende de 6 a 15 átomos de carbono, y especialmente un grupo fenilo, y generándose dichos radicales RO• mediante la realización de una reacción de Fenton por vía electroquímica o fotoquímica.
4. Procedimiento de hidroxilación según la reivindicación 3, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar la superficie con radicales HO•.
5. Procedimiento de hidroxilación de una superficie de polímeros según la reivindicación 3, caracterizado porque dichos polímeros están constituidos por motivos monoméricos de los cuales al menos el 50% entre ellos son motivos alifáticos y son diferentes de polímeros elegidos de entre: poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y los polímeros fluorocarbonados, para obtener una superficie hidroxilada, eligiéndose dichos polímeros especialmente de entre: polietileno, polipropileno, poliisobutileno (P-IB), polimetilpenteno, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(acetato de vinilo) (PVAC), polivinilbutiral (PVB), polivinilformal (PVFM), poli(alcohol vinílico) (PVAL), las diferentes poliamidas, los polioxometilenos (POM), los derivados celulósicos y el poliacrilonitrilo (PAN), caracterizándose dicho procedimiento porque consiste en hacer reaccionar dicha superficie con radicales hidroxilos HO• obtenidos mediante la realización de la reacción de Fenton, por vía electroquímica o fotoquímica (reacción de electroFenton o reacción de fotoFenton).
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los radicales hidroxilos HO• se obtienen mediante la puesta en presencia de agua oxigenada y de iones férricos (Fe³⁺) o ferrosos (Fe²⁺).
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque los polímeros comprenden motivos monoméricos que presentan una masa molecular que varía entre 500 y 5 millones de daltons.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado porque la superficie de polímeros está en forma de una lámina, un tejido de punto, un tubo, por ejemplo un catéter, hilos, clavos o tornillos, esferas, objetos de formas diversas que pueden servir como prótesis o lentes extra o intraoculares.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque la etapa que consiste en hacer reaccionar la superficie con los radicales hidroxilos HO• se efectúa durante de 5 minutos a 5 horas.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque comprende una etapa posterior de funcionalización en los grupos hidroxilos fijados en la superficie hidroxilada.