

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 227**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2006 E 06820175 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 1937758**

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 0510370**

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

**11.04.2016**

73 Titular/es:

**ALCHIMER S.A. (50.0%)  
15, rue du Buisson aux Fraises Z.I. de la Bonde  
91300 Massy, FR y  
ALCHIMEDICS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BUREAU, CHRISTOPHE y  
PINSON, JEAN**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 566 227 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

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

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

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

30 Es interesante funcionalizar la superficie de polímeros para conferirles unas propiedades específicas de hidrofilia, de hidrofobia, de adsorción o de no adsorción de proteínas u otras moléculas biológicas, de fijación de cualquier tipo de materiales orgánicos o inorgánicos, de encolado, más generalmente cualquier propiedad deseable para la aplicación deseada y que pueda conducir a una modificación de las funciones ofrecidas por la superficie del objeto en cuestión. Esto se puede realizar directamente o por post-funcionalización, después de un tratamiento inicial destinado a volver la superficie más reactiva.

35 La presente invención tiene por objetivo proporcionar un procedimiento de preparación de superficies modificadas a partir de superficies de polímeros, en particular por la utilización de radicales  $\text{OH}\bullet$  u  $\text{OR}\bullet$ .

40 La presente invención tiene también como objetivo proporcionar unas superficies de polímeros modificadas, en particular hechas hidrófilas, que pueden después ser utilizadas en el ámbito de la realización de reacciones posteriores de funcionalizaciones.

45 La presente invención se refiere a la utilización de radicales  $\text{RO}\bullet$ , representando R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, un grupo acilo  $-\text{COR}'$  en el que R' representa un grupo alquilo que comprende de 2 a 15 átomos de carbono, o un grupo aroilo  $-\text{COAr}$  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 o de mezclas de polímeros, en particular hidrófobas, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos, de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos y siendo dichos radicales  $\text{RO}\bullet$  generados por la aplicación de una reacción de Fenton, por vía electroquímica o fotoquímica.

50 La presente invención se refiere también a la utilización de radicales hidroxilos  $\text{HO}\bullet$ , para la hidroxilación de superficies de polímeros hidrófobos, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos, de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos.

La expresión "hidroxilación de superficies" designa la fijación de grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ ) sobre dichas superficies.

55 La expresión "alcoxilación de superficies" designa la fijación de grupos alcoxi ( $-\text{OR}$ ) sobre dichas superficies, siendo R un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

60 La expresión "oxicarbonilación de superficies" designa la fijación de grupos oxicarbonilos ( $-\text{OCOR}'$  o  $-\text{OCOAr}$ , siendo R' y Ar tales como se han definido anteriormente) en dichas superficies.

La expresión "mezclas de polímeros" designa un material obtenido mezclando por lo 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.

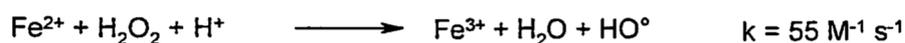
65 La expresión "motivos monoméricos" designa los motivos que se repiten en el polímero.

La expresión "motivos aromáticos" designa un motivo que contiene un núcleo aromático, es decir un núcleo que contiene  $4n+2$  electrones deslocalizados en el conjunto del ciclo.

5 La presente invención se refiere a la utilización de la reacción de Fenton, para la hidroxilación, la alcoxilación o la oxicarbonilación de superficies de polímeros o de mezclas de polímeros, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos, de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos, siendo la reacción de Fenton realizada por vía electroquímica o por vía fotoquímica.

10 La expresión "reacción de Fenton" designa la reacción que permite producir unos radicales hidroxilos por reacción del agua oxigenada con hierro (II).

Esta reacción se puede representar mediante el esquema de reacción siguiente:



15 Se describe en particular en los artículos siguientes: 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.

20 Esta reacción se ha aplicado también, en el ámbito de la presente invención, sustituyendo el agua oxigenada por un peróxido ROOR, siendo R tal como se ha definido anteriormente.

25 Numerosos polímeros que poseen unos motivos aromáticos, en particular el PEEK, se utilizan en aplicaciones biomédicas. Para tales aplicaciones, los usuarios desean conservar las propiedades mecánicas del polímero y volver al mismo tiempo su superficie hidrófila. Además, la hidroxilación de la superficie puede permitir a continuación efectuar unas post-funcionalizaciones, es decir fijar nuevas funciones con unas propiedades específicas sobre la superficie.

30 En lo referente más particularmente a la hidroxilación del PEEK, ésta se efectúa hasta ahora por reducción de la función cetona (Noiset, O.; Schneider, Y.-J.; Marchand-Brynaert, J. J. Biomat. Sci., Polymer Ed. 2000, 11, 767; Henneuse-Boxus, C.; De Ro, A.; Bertrand, P.; Marchand-Brynaert, J. Polymer 2000, 41, 2339; Henneuse-Boxus, C.; Poleunis, C.; De Ro, A.; Adriaensen, Y.; Bertrand, P.; Marchand-Brynaert, J. Surface and Interface Analysis 1999, 27, 142; Noiset, O.; Schneider, Y.-J.; Marchand-Brynaert, J. J. Pol. Sci., Part A: Polymer Chemistry 1997, 35, 3779), la del PET por hidrólisis de las funciones ésteres (Mougenot, P.; Koch, M.; Dupont, I.; Schneider, Y.-J.; Marchand-Brynaert, J. J. Colloid and Interface Sci. 1996, 177, 162), por unos plasmas (Cheng, T.-S.; Lin, H.-T.; Chuang, M.-J. Materials Letters 2004, 58, 650) (los autores han conseguido volver una cara hidrófila y la otra hidrófoba).

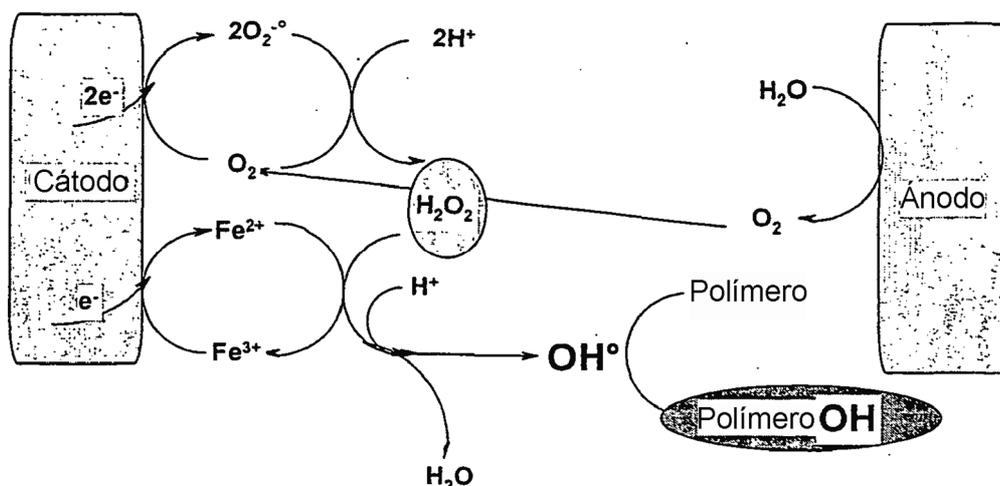
40 Es particularmente ventajoso utilizar las reacciones de Fenton, de electroFenton y de fotoFenton, ya que se aplican a los polímeros independientemente de su estructura química: por lo tanto, son no específicas de las estructuras químicas de los polímeros.

45 Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a la utilización, tal como se ha definido anteriormente, caracterizada por que la reacción de Fenton se realiza por vía electroquímica, es decir mediante la utilización de la reacción de electroFenton.

50 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. J.. 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. Electranal. 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 en la que  $\text{Fe}^{2+}$  se regenera continuamente en el cátodo al mismo tiempo que el oxígeno se reduce para formar agua oxigenada.

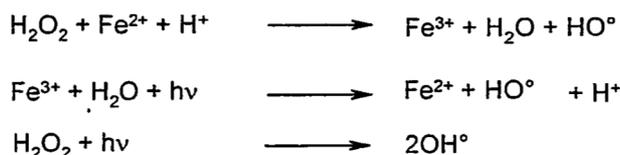
55 Mientras que la reacción de Fenton por mezcla del agua oxigenada y de  $\text{Fe}^{2+}$  conduce a una producción por "ráfata" de radicales hidroxilos (es decir una producción rápida de radicales hidroxilos), la reacción de electroFenton asegura una producción continua de este radical mientras se mantiene el potencial que permite la reducción del Fe(II en Fe(III)). Además, esta reacción se utiliza para la degradación completa en pocas horas de efluentes tóxicos que son finalmente transformados en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

60 A continuación, se describe el ciclo catalítico:



5 Según otro modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a la utilización tal como se ha definido anteriormente, caracterizada por que la reacción de Fenton se realiza por vía fotoquímica, es decir por realización de la reacción de fotoFenton.

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



10 Como la reacción de electroFenton, esta reacción asegura una producción continua de radicales hidroxilos mientras haya agua oxigenada.

15 La presente invención se refiere también a un procedimiento de hidroxilación, de alcoxilación o de oxicarbonilación de una superficie de polímeros o de mezclas de polímeros, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos, de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos, para obtener una superficie hidroxilada, alcoxilada u oxicarbonilada, estando dicho procedimiento caracterizado por que consiste en hacer reaccionar dicha superficie con unos radicales  $RO^\cdot$ , 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, y siendo dichos radicales  $RO^\cdot$  generados mediante la realización de una reacción de Fenton por vía electroquímica o fotoquímica.

25 La expresión "superficie hidroxilada" designa una superficie que comprende unos grupos hidroxilos ( $-OH$ ).

La expresión "superficie alcoxilada" designa una superficie que comprende unos grupos alcoxi ( $-OR$ ), representando R un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente.

30 La expresión "superficie oxicarbonilada" designa una superficie que comprende unos grupos oxicarbonilos ( $-OCOR'$  o  $-OCOAr$ , siendo R' y Ar tales como se han definido anteriormente). Según un modo de realización particular, las superficies oxicarboniladas obtenidas según el procedimiento de la invención comprenden unos grupos  $-COR'$  o  $-COAr$ , siendo R' y Ar tales como se han definido anteriormente.

35 Los radicales  $RO^\cdot$  se obtienen por corte del peróxido  $RO-OR$  catalizado por el hierro (II).

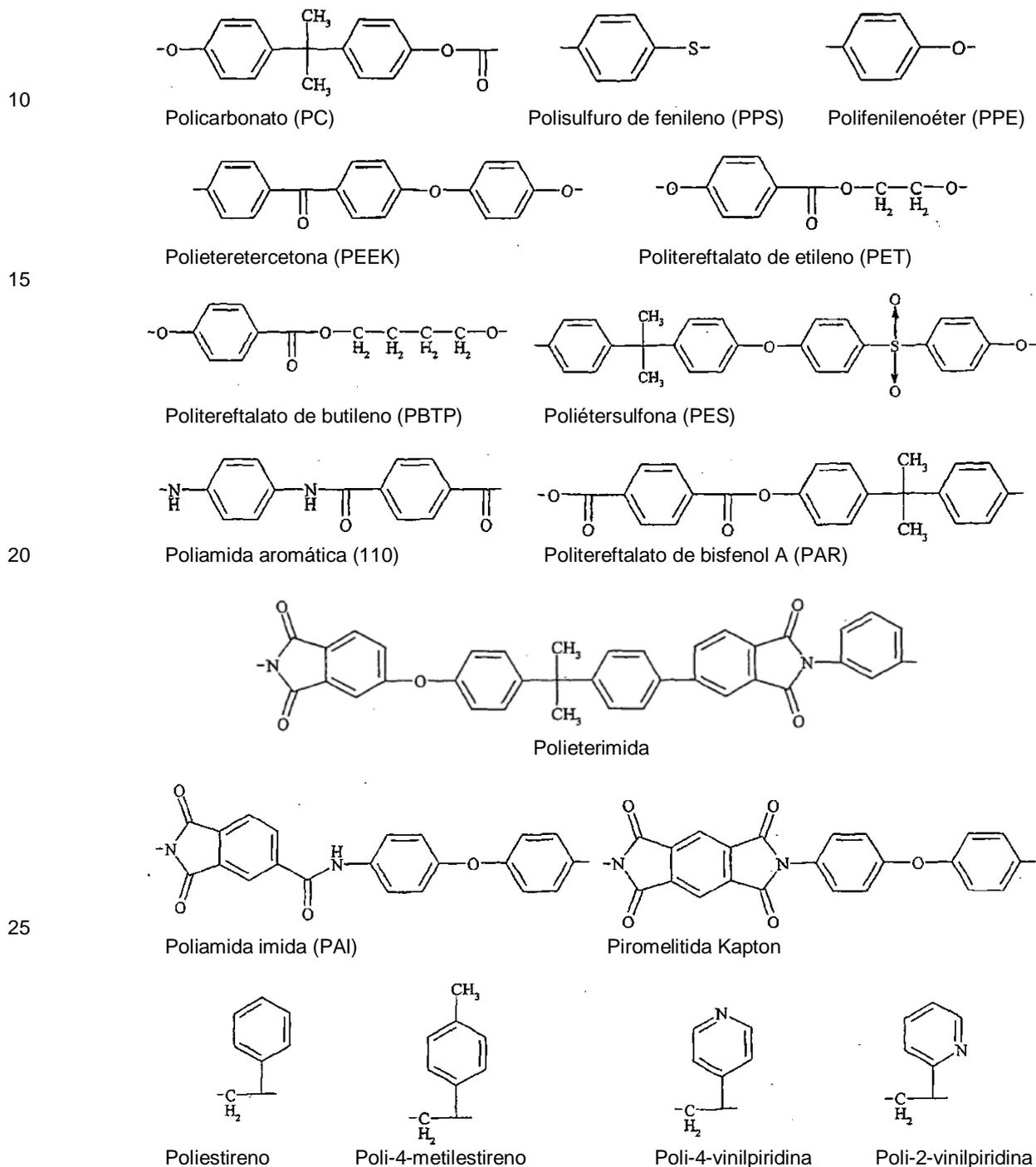
Los radicales  $HO^\cdot$  se forman por corte del agua oxigenada  $H_2O_2$  catalizada por el hierro (II).

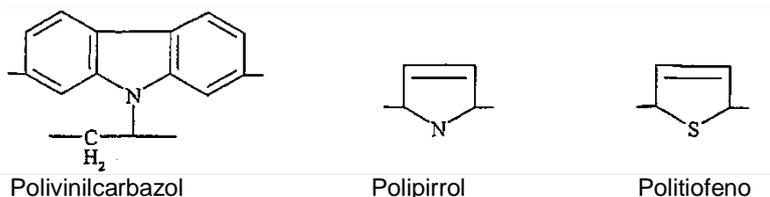
40 Un procedimiento de hidroxilación preferido según la invención se caracteriza por que consiste en hacer reaccionar la superficie con unos radicales hidroxilos  $HO^\cdot$ .

La presente invención se refiere también a un procedimiento de hidroxilación de una superficie de polímeros, en particular hidrófobos, siendo dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos, de los cuales por lo menos el

50% de ellos son unos motivos aromáticos, seleccionados en particular de entre los grupos aromáticos siguientes: fenilo, antrilo, naftilo, bifenilo, fenantrilo, pirenilo, piridilo, pirimidilo, pirazinilo, piridazinilo, quinoxalilo, quinazolilo, quinolinilo, tiofenilo, pirrolilo, fenatrolinilo, fenantridinilo, indolilo y carbazolilo, para obtener una superficie hidroxilada, estando dicho procedimiento caracterizado por que consiste en hacer reaccionar dicha superficie con unos radicales hidroxilos HO• obtenidos por la realización de la reacción de Fenton, por vía electroquímica o fotoquímica (reacción de electroFenton o reacción de fotoFenton).

Los motivos monoméricos se seleccionan por lo tanto de entre los motivos de fórmulas siguientes:





Polivinilcarbazol

Polipirrol

Politiofeno

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

5

La presente invención se refiere al procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que los radicales hidroxilos HO• se obtienen poniendo en contacto agua oxigenada con iones férricos (Fe<sup>3+</sup>) o ferrosos (Fe<sup>2+</sup>).

10 El procedimiento de la invención se caracteriza por que los radicales hidroxilos HO• se obtienen por la realización de la reacción de electroFenton.

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

15

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

20

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

25 La presente invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que los radicales hidroxilos HO• se obtienen por la realización de la reacción de fotoFenton.

Según un modo de realización ventajoso, en el ámbito de la realización de la reacción de fotoFenton, el procedimiento de la invención se caracteriza por que el agua oxigenada se añade a la superficie de los polímeros, y por que los radicales hidroxilos HO• se obtienen poniendo en contacto dicha superficie con una solución acuosa que comprende agua oxigenada y una sal ferrosa, en particular cloruro o sulfato ferroso, y por irradiación de dicha superficie y de dicha solución.

30

La expresión "poner en contacto dicha superficie con una solución acuosa" designa la inmersión de la superficie en la solución, o bien el depósito de un volumen, por ejemplo de una gota, de dicha solución sobre dicha superficie.

35

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

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

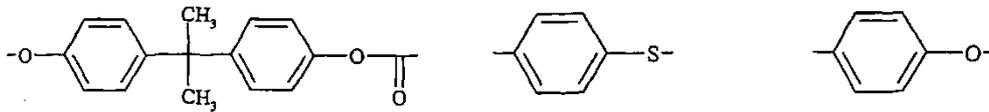
45 La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que los polímeros comprenden unos motivos monoméricos que presentan una masa molecular que varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 5 millones de daltons.

50 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 al orden de magnitud del polietileno UHMW (UltraHigh Molecular Weight).

La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que los polímeros se seleccionan de entre: el policarbonato (PC), el polisulfuro de fenileno (PPS), el polifeniléneter (PPE), el poliéter éter cetona (PEEK), el politereftalato de etilo (PET), el poliéter sulfona (PES), la poliamida aromática (PPA), el politereftalato de bisfenol (PAR), la polieterimida (PEI), la poliamida-imida (PAI, Torlon<sup>®</sup>), la polipirronelítida (Kapton<sup>®</sup>, estireno), el poli(4-metilestireno), la poli(4-vinilpiridina) (4VP) o la poli(2-vinilpiridina) (2VP) y el polivinilcarbazol.

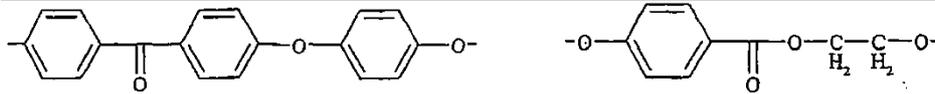
55

60 Las fórmulas de estos diferentes polímeros se indican a continuación:



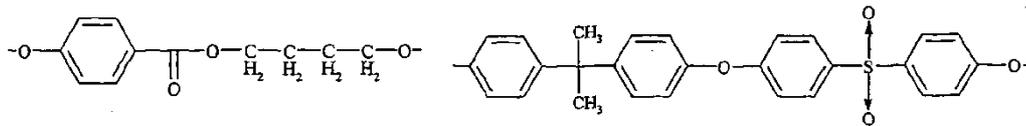
Policarbonato (PC) Polisulfuro de fenileno (PPS) Polifenilenoéter (PPE)

5

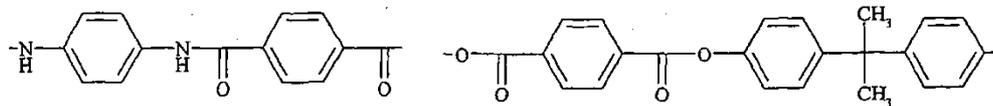


Polietereceton (PEEK) Politereftalato de etileno (PET)

10

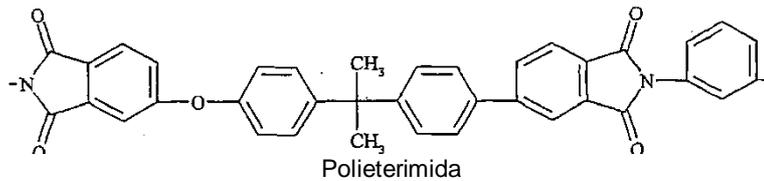


Politereftalato de butileno (PBTP) Poliétersulfona (PES)

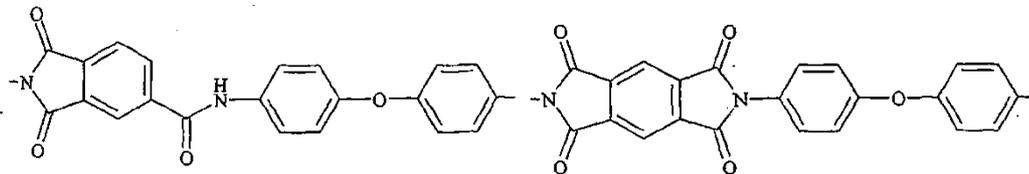


Poliamida aromática (110) Politereftalato de bisfenol A (PAR)

15



Polieerimida



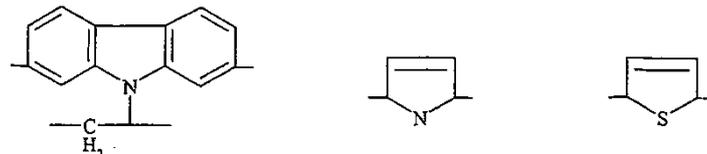
Poliamida imida (PAI) Piromelitida Kaptón

20



Poliestireno Poli-4-metilestireno Poli-4-vinilpiridina Poli-2-vinilpiridina

25



Polivinilcarbazol Polipirrol Politiofeno

30

La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que los polímeros están constituidos por motivos monoméricos que comprenden por lo menos un motivo aromático, en particular un grupo arilo colgante, y por lo menos un motivo de tipo alceno, siendo dichos polímeros seleccionados de entre: los copolímeros estadísticos, los copolímeros alternados y los copolímeros de bloque (dibloques, tribloques, multibloques o radicales).

Los copolímeros alternados son unos polímeros de la forma: -ABABABAB-

Los copolímeros de bloques o secuenciados son unos polímeros de la forma:

- 5 -AAAAAABBBBBBAAAAABBBBBBB- o  
-AAAAAABBBBBBCCCCCAAAAAABBBBBB-

Los copolímeros estadísticos son unos polímeros de la forma:

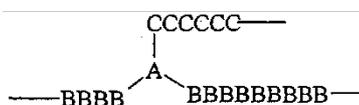
- 10 -AABABBAABABB-

Los copolímeros bisecuenciados son unos polímeros de la forma:  $-(A)_n-(B)_n-$

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

15

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



- 20 representando A, B y C unos motivos monoméricos tales como se han definido anteriormente.

La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que la superficie de polímeros está en forma de una hoja, de una placa, de un tejido, de un tubo, por ejemplo un catéter, de hilos, de clavos o tornillos, de bolas, de objetos de formas diversas que pueden servir de prótesis o de lentes extra o intraoculares.

25

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

- 30 La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que la etapa que consiste en hacer reaccionar la superficie con los radicales hidroxilos  $HO^\bullet$  se efectúa durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas.

- 35 La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que comprende una etapa ulterior de funcionalización sobre los grupos hidroxilos fijados sobre la superficie hidroxilada.

- 40 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 unos ácidos halogenados o  $PCl_5$ , de N-alkilamidas por reacción de Mitsunobu o de sulfuros por reacción de tioles.

- 45 De manera general, la post-funcionalización permite al experto en la técnica colocar en la superficie la función orgánica deseada para la aplicación pretendida, por ejemplo en el campo biomédico, la adhesión o la no adhesión de las proteínas, la adhesión de medicamentos, de antimicrobianos, etc.

- 50 Las reacciones de funcionalización posteriores permiten conferir unas propiedades específicas a la superficie: por ejemplo adhiriendo unas moléculas con actividad biológica (por ejemplo unas enzimas) o con propiedades farmacéuticas. Esto se puede realizar enlazando el grupo OH a la superficie bien directamente en la molécula deseada, o bien 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).

- 55 La presente invención se refiere también a un procedimiento de hidroxilación tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que el ángulo de contacto medido entre una gota de agua y la superficie hidroxilada obtenida disminuye en más de  $5^\circ$ , en particular en más de  $10^\circ$  con respecto al ángulo de contacto medido entre una gota de agua y la superficie no hidroxilada.

- 60 El ángulo de contacto se mide depositando una gota de agua sobre la superficie del polímero con una jeringa, después 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 sea la superficie, menor será el ángulo de contacto medido, y cuanto más hidrófoba sea la superficie, mayor será el ángulo de contacto medido.

La presente invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que las superficies hidroxiladas, alcoxiladas u oxicarboniladas obtenidas son estables en el tiempo, en particular durante varias semanas, según el ensayo siguiente:

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 después trifluoroacetiladas, se vuelven a registrar después de 74 días. Al registrar la diferencia de los espectros (a  $t=0$  y  $t=74$  días), no se nota ninguna diferencia significativa, y en particular no hay ninguna desaparición de las bandas características de los grupos trifluoroacetilos.

La presente invención se refiere también a superficies hidroxiladas, alcoxiladas u oxicarboniladas obtenidas por la realización del procedimiento de la invención tal como se ha definido anteriormente.

Como muestra la medición de los ángulos de contactos detallados en la parte experimental siguiente, las superficies tratadas se han vuelto hidrófilas (en el caso de la hidroxilación) y serán por lo tanto mucho más biocompatibles.

El enlace entre el polímero y el grupo OH es un enlace covalente cuya energía es del orden de 390 (CH<sub>3</sub>OH) a 470 kJ/mol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH).

## I - REACCIÓN DE ELECTROFENTON

*Hidroxilación del polietileno tereftalato (PET) del polieteretercetona (PEEK) y del acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)*

### Sustratos

- PET tejido, y hoja ES 304045
- PEEK (hoja Goodfellow EK 113000)
- 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 compartimientos no separados.

Ánodo: carbono.

Cátodo: fieltro de carbono (aproximadamente 10 cm<sup>2</sup>).

La hoja o el tejido de polímero se aprietan contra una hoja o se colocan entre dos hojas de fieltro de carbono que sirve de cátodo.

Disolvente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M llevado a pH 3 con sosa

Catalizador Fe<sup>2+</sup> 0,5 mM (FeSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O)

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 DE PET

### Hidroxilación de una hoja

- a) En galvanostático  $i = 5$  mA, 2 horas:

El contra-electrodo está cortocircuitado sobre la referencia.

El potencial del cátodo aumenta de aproximadamente -0,6V/SCE al principio del experimento a aproximadamente -2V/SCE al final de electrolisis, a este potencial, se deben reducir los protones y por lo tanto reducir la eficacia de la reducción del oxígeno.

Las muestras se aclaran cuidadosamente con agua destilada durante 10 minutos bajo ultrasonidos, después 10 minutos en acetonitrilo (para el análisis) y se secan a 40°C al vacío durante una noche.

- b) en potencioestático, la corriente disminuye de aproximadamente 30 a aproximadamente 10 mA. Las muestras se tratan como se menciona anteriormente.

Para el análisis IR, las muestras son tratadas durante una noche en una solución de anhídrido trifluoroacético (1 ml) en éter (30 ml), se aclaran con acetonitrilo y después se secan al vacío durante una noche. Los resultados se reúnen en la tabla 1.

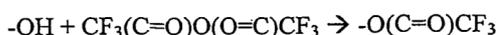
Tabla 1. Análisis IR de una hoja de PET hidroxilada y después trifluoroacetilada\*

Posición de las bandas en cm <sup>-1</sup>	Atribución	Por comparación
1794	C=O	La banda C=O del PET mismo está situada a 1714 cm <sup>-1</sup> ≈ 1813 cm <sup>-1</sup> para (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O ≈ 1780 cm <sup>-1</sup> para CF <sub>3</sub> COOH
1131, 1270	CF <sub>3</sub>	≈ 1160, 1240 cm <sup>-1</sup> para (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O
Referencia: hoja de PET no tratada.		

5 No se observa ninguna diferencia significativa entre los experimentos en galvanostático o en potencioestático.

El ángulo de contacto de una gota de agua disminuye en aproximadamente 90, es poco diferente inmediatamente después del depósito de la gota, pero disminuye después para alcanzar 55° tras aproximadamente 5 minutos.

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



como lo muestran los fragmentos descritos en la tabla 2.

15

Tabla 2. Análisis ToF-SIMS de una hoja de PET hidroxilada y después trifluoroacetilada

m/z	Atribución
19	F
69	CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> y CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
85	OCF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
95	CH=CHCF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
97	OC(=O)CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
105	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(=O)
213	{C(=O)OCH <sub>2</sub> CH(OC(=O)CF <sub>3</sub> )C(=O)H} <sup>-</sup> o isómero

#### Hidroxilación de un tejido

20

Electrolisis durante 1 hora. Método galvanostático: i = 10 mA.

Análisis IR: por diferencia con una muestra no tratada, se observa una banda de 3380 cm<sup>-1</sup> que puede ser atribuida a una vibración de elongación OH.

25

Ángulo de contacto: en un tejido, es de aproximadamente 90° sobre una muestra no tratada mientras que en una muestra tratada como anteriormente, la gota atraviesa el tejido extendiéndose completamente.

30 El análisis ToF-SIMS de la superficie hidroxilada presenta un pico de m/z = 138 que se puede atribuir al ión [O-(C=O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH]<sup>-</sup> (la misma especie protonada es visible en los iones positivos), que corresponde a un fragmento del polímero hidroxilado.

#### B) HIDROXILACIÓN DE PEEK

##### 35 Hoja Goodfellow

Tratado en las mismas condiciones que anteriormente en método galvanostático y en potencioestático,

40 El análisis ToF-SIMS muestra, con respecto a la referencia no tratada, un pico (en iones negativos) a m/z = 231 que se puede atribuir a la fórmula HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(=O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>; unos picos a m/z = 97, 79 (97-H<sub>2</sub>O) y 63 (79-O).

Después de la trifluoroacetilación, se analizan por IR las dos muestras.

Tabla 3. Análisis IR de una hoja de PEEK hidroxilada y después trifluoroacetilada\*

45

Posición de las bandas en cm <sup>-1</sup>	Atribución	Por comparación
1788	C(=O)CF <sub>3</sub>	La banda C=O de PEEK mismo está situada a 1653 cm <sup>-1</sup> (motivo benzofenona)
1217, 1186	CF <sub>3</sub>	≈ 1160, 1240 cm <sup>-1</sup> para (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O
Referencia: Hoja de PEEK no tratada		

Tabla 4. Análisis ToF-SIMS de una hoja de PEEK Goodfellow.

m/z	Atribución
19	F <sup>-</sup>
69	CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
113	OC(=O)CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
265	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )O <sup>-</sup>
293	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [OC(=O)CF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
323	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [OC(=O)CF <sub>3</sub> ]O <sup>-</sup>
197	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(=O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>
212	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>
289	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>

No se observa ninguna diferencia significativa entre los experimentos en galvanostático o en potencioestático.

5 El ángulo de contacto de una gota de agua sobre PEEK es de 87°, disminuye a 65° después del tratamiento por la reacción de electroFenton en potencioestático.

C) HIDROXILACIÓN DE ABS

10 Tratado en las mismas condiciones que anteriormente en galvanostático y en potencioestático.

Se ha registrado el espectro IR de la superficie hidroxilada.

15 Tabla 5. Espectro IR de ABS después del tratamiento.

Posición de las bandas en cm <sup>-1</sup>	Atribución
3240	O-H
1050	C-O alcohol primario

\* después de la sustracción de una referencia no tratada, las muestras se secan al vacío a 40°C durante dos días para asegurarse que las bandas OH no provengan de la humedad residual.

La muestra se trifluoroacetila como anteriormente. Para obtener una referencia, se realiza el tratamiento de trifluoroacetilación a una muestra que no haya sido hidroxilada.

20 Tabla 6. Análisis IR de una hoja de ABS hidroxilada y después trifluoroacetilada\*

Posición de las bandas en cm <sup>-1</sup>	Atribución	Por comparación
1765	C=O	≈ 1813 cm <sup>-1</sup> para (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O ≈ 1780 cm <sup>-1</sup> para CF <sub>3</sub> COOH
1245 respaldo	CF <sub>3</sub>	≈ 1160, 1240 cm <sup>-1</sup> para (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O
1160 respaldo		≈ 1190, 1240 cm <sup>-1</sup> para CF <sub>3</sub> COOH

Referencia: hoja de ABS no hidroxilada y que no ha sufrido el tratamiento de trifluoroacetilación

25 Tabla 7. Análisis ToF-SIMS de una hoja de ABS hidroxilada y después trifluoroacetilada\*

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

El ángulo de contacto de una gota de agua sobre ABS es de 69°, disminuye a 37° después del tratamiento por la reacción de electroFenton en potencioestático.

30 Influencia del tiempo de reacción sobre el injerto de polímeros

35 Se han introducido unos "revestimientos" de fieltro de carbono que contienen cada uno una muestra de PET o de PEEK en la solución de electroFenton. La reacción de electroFenton se ha llevado a cabo en modo potencioestático como se ha descrito anteriormente. Los revestimientos se han retirado de la solución después de 10, 30, 60, 90 y 120 minutos; las muestras de polímeros se aclararon en un frasco de lavado de agua destilada, dos veces 15 minutos con agua destilada, una vez 15 minutos con acetonitrilo para análisis bajo ultrasonidos y secados al vacío a 40°C durante dos días (al mismo tiempo que las referencias). Los espectros IR se registraron y analizaron después

de la sustracción de la referencia.

*PET*

- 5 El análisis de la banda a  $1714\text{ cm}^{-1}$  (muy baja) del PET en sí mismo, muestra que ésta se vuelve prácticamente nula a partir de 30 minutos, mientras que la banda a  $1131\text{ cm}^{-1}$  (fuerte) se vuelve nula a partir de 60 minutos de reacción.

*PEEK*

- 10 A diferencia de los polímeros anteriores, no se observa ninguna variación significativa de las bandas  $\text{CF}_3$  a  $1217$  y  $1186\text{ cm}^{-1}$  (la banda  $\text{C}=\text{O}$  alrededor de  $1788\text{ cm}^{-1}$  es demasiado baja para poder ser analizada).

- 15 Parece ser por lo tanto que la reacción de hidroxilación de PET pasa por un máximo alrededor de 10 a 30 minutos mientras que la hidroxilación de PEEK sigue siendo constante después de 10 minutos de reacción. Un tiempo de reacción de 10 minutos es por lo tanto suficiente para alcanzar el porcentaje de hidroxilación máximo y proseguir la reacción más allá de este tiempo conduce a la degradación de PET.

Estabilidad del injerto en el tiempo

- 20 Después de 74 días, se volvieron a registrar los espectros infrarrojos de las muestras de PET y PEEK modificadas por reacción de electroFenton, bien durante 10 minutos, o bien durante 120 minutos, y después trifluoroacetiladas. Al registrar la diferencia de los espectros (a  $t=0$  y  $t=74$  días), no se observa ninguna diferencia significativa y, en particular, no hay ninguna desaparición de las bandas características de los grupos trifluoroacetilados.

25 II - REACCIÓN DE FOTOFENTON

*Hidroxilación del polietileno tereftalato (PET) y del polieteretercetona (PEEK)*

- 30 Sustratos PET y hoja (DSM)  
PEEK (hoja Goodfellow)

**Ejemplo 1**

- 35 Un reactor de vidrio de 2l provisto de una bomba de circulación, de un doble revestimiento de termoestatación y de una lámpara de mercurio de baja presión colocada en el centro del reactor en un tubo de cuarzo, se llena con 2 l de solución HCl 1 mM de agua, de 1 g de cloruro férrico y de 2 ml de agua oxigenada. Las muestras de polímeros se suspenden en la solución. Se pone en marcha la bomba y la irradiación; después de 2h30, se detiene la irradiación. Las muestras se aclaran durante 15 minutos en agua destilada bajo ultrasonidos, después con acetona y se secan al vacío a  $40^\circ\text{C}$  durante una noche.

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

Tabla 8. Ángulos de contacto de muestras de polímeros tratados por fotoFenton.

Muestra	Ángulo de contacto antes del tratamiento	Ángulo de contacto después del tratamiento
PET	90	$88^{\text{a}}$ 62 (después de 5')
PEEK	87	60
a) inmediatamente después del depósito de la gota. b) sin disminución notable del tamaño de la gota.		

- 45 Las muestras se tratan después con anhídrido trifluoroacético (0,4 ml en 10 ml de éter) y se analizan por IR. En las tres muestras se observan en efecto las bandas alrededor de  $1206\text{-}1254\text{ cm}^{-1}$  y  $1165\text{-}1185\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones del grupo  $\text{CF}_3$  por comparación con los espectros del ácido y del anhídrido trifluoroacético. La vibración que corresponde al grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) $\text{CF}_3$  se puede observar en PEEK. Estos espectros confirman en efecto la modificación de la superficie de los polímeros.

Tabla 9. Espectros IR de las muestras trifluoroacetiladas.

Muestra	Absorción IR en $\text{cm}^{-1}$	Atribución
PET	1254 s	$\text{CF}_3$ (1248 para $\text{CF}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$ y 1240 para $\text{CF}_3\text{COOH}$ )
	1165 m	$\text{CF}_3$ (1195 para $\text{CF}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$ y 1177 para $\text{CF}_3\text{COOH}$ )
PEEK <sup>a</sup>	$\approx 1800\text{ vw}$	$\text{C}=\text{O}$ ( $\approx 1790\text{ cm}^{-1}$ para $\text{CF}_3\text{COOH}$ )
	1215 m	$\text{CF}_3$ (1248 para $\text{CF}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$ y 1240 para $\text{CF}_3\text{COOH}$ )
	1185 m	$\text{CF}_3$ (1195 para $\text{CF}_3\text{CO}$ ) $_2\text{O}$ y 1177 para $\text{CF}_3\text{COOH}$ )
a) después de la sustracción del espectro del polímero en sí mismo		

Tabla 10. Espectros ToF-SIMS de las muestras trifluoroacetiladas.

Muestra	m/z	Atribución
PET	19	F <sup>-</sup>
	69	CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	85	OCF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	97	COCF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
PEEK <sup>a</sup>	19	F <sup>-</sup>
	69	CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	85	OCF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	97	COCF <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	113	[O(C=O)CF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
	370	[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C=O)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OCF <sub>3</sub> )OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-2H] <sup>+</sup>

5 Las variaciones del ángulo de contacto, los espectros IR y los espectros ToF-SIMS confirman en efecto el injerto de los polímeros por unos grupos OCF<sub>3</sub> después del tratamiento con anhídrido acético, por lo tanto la hidroxilación de las superficies.

10 Reacción análoga a la reacción de Fenton, utilizando el peróxido de lauroilo

10 Se preparan las muestras de PET como anteriormente y se colocan en 360 ml de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N llevada a pH 3 mediante adición de sosa a la que se añaden 400 mg de peróxido de lauroilo (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>C(=O)OOC(=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>) (solución saturada) y 55 mg de FeSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (0,5 mM). Las muestras revestidas de fieltro de carbono se utilizan como cátodo, el potencial se fija a -0,6 V/SCE durante dos horas, después se lavan con agua corriente, dos veces con agua destilada bajo ultrasonidos durante 10 minutos, y después una vez con acetona bajo ultrasonidos durante 10 minutos y finalmente se secan al vacío. Para aumentar la solubilidad del peróxido de lauroilo, se añade un 50% de acetonitrilo en la solución sin cambio notable de los resultados (salvo la intensidad relativa de los picos en ToF-SIMS). Las muestras de PET se analizaron por ToF-SIMS y se constató que el PET presenta una superficie modificada.

20 Tabla 11. Análisis ToF-SIMS de muestras de PET tratadas por el peróxido de lauroilo en condiciones de reacción de Fenton.

m/z	Atribución
PET	
155	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> <sup>-</sup>
185	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> C(=O)H <sup>-</sup>
213	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> + CH <sub>2</sub> OC(=O)
223	CH <sub>2</sub> OC(=O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(=O)O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH

25 Conclusión

30 Se han descrito varios ejemplos de la hidroxilación de la superficie de polímeros mediante la reacción de Fenton, bien por fotoquímica o bien por electroquímica. La reacción se mostró eficaz, en particular sobre unos polímeros poco reactivos tales como el PEEK. Esta reacción no es específica de las funciones del polímero y es por lo tanto susceptible de ser aplicada a cualquier polímero.

Se ha puesto en evidencia también la reacción del peróxido de lauroilo sobre PET en las condiciones de la reacción de Fenton.

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de radicales RO•, donde R representa 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 o de mezclas de polímeros, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos, y siendo dichos radicales RO• generados mediante la realización de una reacción de Fenton, por vía electroquímica o fotoquímica.
2. Utilización de la reacción de Fenton para la hidroxilación, la alcoxilación o la oxicarbonilación de superficies de polímeros o de mezclas de polímeros, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos, siendo la reacción de Fenton realizada por vía electroquímica o fotoquímica.
3. Procedimiento de hidroxilación, de alcoxilación o de oxicarbonilación de una superficie de polímeros o de mezclas de polímeros, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos, para obtener una superficie hidroxilada, alcoxilada u oxicarbonilada, estando dicho procedimiento caracterizado por que consiste en hacer reaccionar dicha superficie con unos 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 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• generados mediante la realización de una reacción de Fenton, por vía electroquímica o fotoquímica.
4. Procedimiento de hidroxilación según la reivindicación 3, caracterizado por que consiste en hacer reaccionar la superficie con unos radicales hidroxilos HO•.
5. Procedimiento de hidroxilación de una superficie de polímeros, estando dichos polímeros constituidos por motivos monoméricos de los cuales por lo menos el 50% de ellos son unos motivos aromáticos, seleccionados en particular de entre los grupos aromáticos siguientes: fenilo, antrilo, naftilo, bifenilo, fenantrilo, pirenilo, piridilo, pirimidilo, pirazinilo, piridazinilo, quinoxalilo, quinazolilo, quinolinilo, tiofenilo, pirrolilo, fenatrolinilo, fenantridinilo, indolilo y carbazolilo, siendo dichos polímeros seleccionados en particular de entre: el policarbonato (PC), el polisulfuro de fenileno (PPS), el polifeniléneter (PPE), el poliéteréter cetona (PEEK), el politereftalato de etilo (PET), el poliéter sulfona (PES), la poliamida aromática (PPA), el politereftalato de bisfenol (PAR), la polieterimida (PEI), la poliamida-imida (PAI, Torlon<sup>®</sup>), la polipirronelítida (Kapton<sup>®</sup>, estireno), el poli(4-metilestireno), la poli(4-vinilpiridina) (4VP) o la poli(2-vinilpiridina) (2VP) y el polivinilcarbazol,
- para obtener una superficie hidroxilada, estando dicho procedimiento caracterizado por que consiste en hacer reaccionar dicha superficie con unos 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 por que los radicales hidroxilos HO• se obtienen mediante la puesta en presencia de agua oxigenada y de iones férricos (Fe<sup>3+</sup>) o ferrosos (Fe<sup>2+</sup>).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado por que los polímeros comprenden unos motivos monoméricos que presentan una masa molecular que varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 5 millones de daltons.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado por que la superficie de polímeros están en forma de una hoja, de un tejido de punto, de un tubo, por ejemplo un catéter, de hilos, de clavos o tornillos, de bolas, de objetos de formas diversas que pueden servir de prótesis o de lentes extra o intraoculares.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que la etapa que consiste en hacer reaccionar la superficie con los radicales hidroxilos HO• se efectúa durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado por que comprende una etapa ulterior de funcionalización sobre los grupos hidroxilos fijados en la superficie hidroxilada.