



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 646**

51 Int. Cl.:  
**C08J 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07251977 .0**

96 Fecha de presentación : **14.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1865017**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Fluoración en superficie de materiales plásticos.**

30 Prioridad: **18.05.2006 EP 06252585**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.04.2011**

73 Titular/es: **AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, Inc.**  
**7201 Hamilton Boulevard**  
**Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US**

72 Inventor/es: **Taege, Reiner Reinhard Wilhelm;**  
**Ferrier, Gordon George y**  
**Kharitonov, Alexandr Pavlovich**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 357 646 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

La presente invención se refiere al uso de al menos un antioxidante como inhibidor de la fragilidad para materiales plásticos fluorados en superficie.

5 Se sabe que las propiedades de barrera frente a disolventes de una membrana preparada a partir de un material plástico pueden ser mejoradas si la membrana es fluorada en superficie. Sin embargo, la fluoración en superficie provoca la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno molecular para producir productos de oxidación tales como hidroperóxidos y alcoholes. Estos productos de oxidación perjudican al rendimiento de barrera frente a los disolventes de las membranas al aumentar la hidrofiliidad y, por tanto, la humectabilidad, del material plástico fluorado en superficie.

10 La solicitud de patente europea EP-A-1609815 (Taeye et al; publicada el 28 de diciembre de 2005) describe el uso de estabilizantes, particularmente trietilamina, para inhibir el deterioro de las propiedades de barrera frente a los disolventes de materiales plásticos fluorados en superficie debido a la formación y reacción de radicales libres. Los estabilizantes actúan bien eliminando radicales libres con centro de carbono o con centro de oxígeno unidos al polímero o bien desactivando, descomponiendo o derivatizando los productos de oxidación. La referencia describe el uso de óxido nítrico (NO) como eliminador de radicales con centro de carbono. La descripción de la solicitud de patente europea EP-A-1609815 se incorpora en la presente memoria por referencia.

15 Los Inventores observaron que la fluoración en superficie de membranas plásticas usando, por ejemplo, flúor molecular (0,5% en volumen) en aire (99,5% en volumen) afecta a la estabilidad mecánica de las membranas plásticas. Específicamente, las membranas plásticas se vuelven quebradizas y pierden resistencia a la tracción. Tal fragilidad es grave, ya que reduce significativamente la utilidad de las membranas plásticas, particularmente si las membranas son para ser usadas como membranas de filtro.

20 Los Inventores han descubierto, inesperadamente, que el uso de antioxidantes tales como  $\text{NO}_x$  ó  $\text{SO}_x$  inhibe la fragilidad de los materiales plásticos fluorados en superficie. " $\text{NO}_x$ " es una notación abreviada para los óxidos de nitrógeno, y abarca el óxido nítrico (NO); dióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ); dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ); trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ); y tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). " $\text{SO}_x$ " es una notación abreviada para los óxidos de azufre, y abarca el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ); y trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ).

25 Esnouf et al (J. Polymer Science, Polym. Chem; 2003; vol. 41; págs. 1509-1517) describe el uso de NO para derivatizar los productos de oxidación producidos en fluoropolímeros irradiados para facilitar la identificación espectroscópica y cuantificación de los productos de oxidación. Además, se ha usado el  $\text{SO}_2$  para derivatizar hidroperóxidos producidos en otros materiales plásticos, tales como polietileno, para facilitar el análisis cuantitativo de los mismos (véase, por ejemplo, Carlson et al (Poly. Degrad. Stab.; 1991; vol. 32; pág. 377)).

Los Inventores no tienen constancia, sin embargo, de ninguna técnica anterior que describa el uso de ningún antioxidante, particularmente  $\text{NO}_x$  ó  $\text{SO}_x$ , para inhibir la fragilidad de los materiales plásticos fluorados en superficie.

30 Por consiguiente, se proporciona, en un primer aspecto de la presente invención, el uso de al menos un antioxidante seleccionado del grupo que consiste en  $\text{NO}_x$ ;  $\text{SO}_x$ ; óxido nítrico (NO); dióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ); dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ); trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ); tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ); dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ); y trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), como inhibidor de la fragilidad para materiales plásticos fluorados en superficie.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir materiales plásticos fluorados en superficie de fragilización inhibida, comprendiendo dicho procedimiento:

40 fluorar en superficie al menos una parte de la superficie de un material plástico para producir un material plástico fluorado en superficie;

exponer dicho material plástico fluorado en superficie a un fluido oxidante para producir un material plástico fluorado en superficie oxidado; y

45 exponer dicho material plástico fluorado en superficie oxidado al menos a un antioxidante seleccionado del grupo que consiste en  $\text{NO}_x$ ;  $\text{SO}_x$ ; óxido nítrico (NO); dióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ); dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ); trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ); tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ); dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ).

50 Sin el deseo de estar atado a ninguna teoría particular, los Inventores creen que se forman especies reactivas tales como oxi-radicales (por ejemplo, radicales peroxi y radicales alcoxi) y derivados de oxi-radicales (o productos de oxidación, por ejemplo, hidroperóxidos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ácido carbónico y derivados del ácido carbónico) como resultado de la fluoración en superficie del material plástico. Estas especies reactivas reaccionan bien con otras especies reactivas o bien, más probablemente, con los polímeros del material plástico, para formar reticulaciones dentro de la matriz del polímero. Como resultado de la formación de reticulaciones, el material plástico se vuelve quebradizo y pierde resistencia a la tracción. Se piensa en la actualidad que los antioxidantes descomponen, desactivan o derivatizan las especies reactivas antes de que puedan reaccionar para formar reticulaciones, inhibiendo de este modo la fragilidad

del material plástico.

El o cada antioxidante puede ser un eliminador de oxi-radicales. Los "eliminadores de oxi-radicales" son compuestos que descomponen, desactivan o derivatizan los radicales peroxi y alcoxi.

5 El o cada antioxidante puede ser un eliminador de derivados de oxi-radicales. Tales eliminadores son compuestos que descomponen, desactivan o derivatizan hidroperóxidos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ácido carbónico y derivados del ácido carbónico.

Se pueden usar mezclas químicamente estables de dos o más antioxidantes pero, preferiblemente, los antioxidantes se usan individualmente.

10 El o cada antioxidante tiene usualmente alta volatilidad y/o alta movilidad. Con respecto a esto, el o cada antioxidante es preferiblemente gaseoso a aproximadamente 20° C y aproximadamente 100 kPa. Adicional o alternativamente, el o cada antioxidante tiene usualmente un peso molecular de no más que aproximadamente 150 g/mol, y preferiblemente no más que aproximadamente 100 g/mol.

15 El o cada antioxidante se selecciona del grupo que consiste en NO<sub>x</sub>; SO<sub>x</sub>; óxido nítrico (NO); dióxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>); trióxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); tetróxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>).

El antioxidante es preferiblemente bien NO<sub>x</sub> o bien SO<sub>x</sub>. Por ejemplo, el antioxidante comprende preferiblemente NO ó SO<sub>2</sub>, siendo el NO particularmente preferido. Con respecto a esto, es bien sabido que el NO de calidad técnica está contaminado con pequeñas cantidades de NO<sub>2</sub>. Por tanto, se pueden usar mezclas de NO y NO<sub>2</sub> como antioxidante.

El o cada antioxidante se usa preferiblemente en un procedimiento que comprende:

20 fluorar en superficie al menos una parte de la superficie de un material plástico para producir un material plástico fluorado en superficie;

exponer dicho material plástico fluorado en superficie a un fluido oxidante para producir un material plástico fluorado en superficie oxidado; y

exponer dicho material plástico fluorado en superficie oxidado al (a los) antioxidante(s).

25 Por "material plástico fluorado en superficie oxidado" los Inventores se refieren a un material plástico fluorado en superficie en el que los radicales unidos al polímero han sido expuestos a oxígeno molecular para formar radicales peroxi y alcoxi, al menos una parte de los cuales pueden haber sido convertidos en productos de oxidación, por ejemplo, los productos de oxidación enumerados anteriormente.

30 Una ventaja de las realizaciones preferidas del presente procedimiento es que la etapa de fluoración en superficie se puede llevar a cabo usando cualquiera de las técnicas de fluoración en superficie conocidas, que incluyen la fluoración usando gas flúor molecular (bien solo o bien diluido en un fluido portador inerte); o usando un plasma frío de átomos de flúor diluido en un fluido portador inerte. El fluido portador inerte puede ser cualquier fluido adecuado, y es usualmente un gas tal como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono o hexafluoruro de azufre.

35 La fluoración en superficie se puede llevar a cabo bien "en línea" o bien "fuera de línea". El procedimiento de fluoración fuera de línea se puede llevar a cabo en una cámara de reacción cerrada usando mezclas técnicas comunes de flúor y gas inerte. La mezcla de flúor comprende, por regla general, de aproximadamente 10% en volumen a aproximadamente 20% en volumen de flúor molecular y de aproximadamente 90% en volumen a aproximadamente 80% en volumen de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno molecular. Una presión parcial típica para el flúor molecular durante el tratamiento con flúor fuera de línea es de aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 8 kPa. La fluoración se puede llevar a cabo a 40 entre aproximadamente 40° C y aproximadamente 80° C, a lo largo de aproximadamente 0,5 h a aproximadamente 2,5 h.

45 La fluoración en línea se puede llevar a cabo durante el moldeo por soplado de un artículo plástico. Los procedimientos emplean, por regla general, mezclas de flúor molecular/gas inerte (en particular, mezclas de flúor molecular/nitrógeno) que comprenden de aproximadamente 1% en volumen a aproximadamente 3% en volumen de flúor molecular y de aproximadamente 99% en volumen a aproximadamente 97% en volumen de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno molecular. El gas de fluoración se aplica a la superficie sustrato, por regla general, a una temperatura de aproximadamente 80° C a aproximadamente 190° C, a presiones de gas absolutas que oscilan, por regla general, de aproximadamente 0,4 MPa a aproximadamente 0,8 MPa. La duración del tratamiento típica es de 1 min. a 4 min.

50 En las realizaciones preferidas, el material plástico fluorado en superficie o el material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto al (a los) antioxidante(s) después de no más que 60 minutos después de la finalización de la fluoración en superficie. Preferiblemente, transcurren no más que 30 minutos después de la finalización de la etapa de fluoración en superficie antes de la exposición al (a los) antioxidante(s), y, más preferiblemente, este periodo es menor que aproximadamente 10 minutos.

El material plástico puede ser fluorado en superficie y expuesto al fluido oxidante en la misma etapa. Así, el material plástico puede ser expuesto a una mezcla fluida gaseosa que comprende flúor molecular y un gas oxidante para producir dicho material plástico fluorado en superficie oxidado. Por ejemplo, la fluoración en superficie se puede llevar a cabo usando una mezcla gaseosa que comprende flúor molecular y oxígeno molecular, por ejemplo, F<sub>2</sub> en aire.

5 Alternativamente, el material plástico puede ser fluorado en superficie y expuesto después al gas oxidante en una etapa posterior. Así, el material plástico puede ser expuesto a un fluido gaseoso que comprende flúor molecular en un gas portador inerte para producir dicho material plástico fluorado en superficie, que es expuesto posteriormente a un fluido oxidante para producir dicho material plástico fluorado en superficie oxidado.

10 El fluido oxidante puede ser un líquido o un vapor, pero es usualmente gaseoso. En realizaciones en las que el fluido oxidante es un gas, el gas oxidante puede ser oxígeno molecular; óxido nitroso (N<sub>2</sub>O); dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>); trióxido de nitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>); o tetróxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Se prefiere el oxígeno molecular. El fluido oxidante es usualmente aire.

El material plástico fluorado en superficie oxidado puede ser expuesto al (a los) antioxidante(s) en la forma de un fluido. El fluido puede ser un gas, un vapor o un líquido, aunque se prefieren fluidos gaseosos.

15 El (los) antioxidante(s) se puede(n) usar puro(s) (es decir, sin diluir) o se puede(n) diluir en un fluido portador inerte que es usualmente un gas. Los gases portadores inertes adecuados incluyen nitrógeno, argón, helio, hexafluoruro de azufre o dióxido de carbono. Sin embargo, el material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto preferiblemente al (a los) antioxidante(s) en forma pura, gaseosa.

20 En las realizaciones en las que el (los) antioxidante(s) se usa(n) en forma gaseosa, el (los) antioxidante(s) tiene(n) usualmente una presión parcial (total) de aproximadamente 5 kPa a aproximadamente 1 MPa y, preferiblemente, de aproximadamente 10 kPa a aproximadamente 500 kPa. En las realizaciones que implican procedimientos de fluoración en línea "a alta presión", la presión parcial (total) del (de los) antioxidante(s) puede ser de aproximadamente 200 kPa a aproximadamente 400 kPa, por ejemplo, aproximadamente 300 kPa. En las realizaciones que implican procedimientos de fluoración fuera de línea "a baja presión", la presión parcial (total) del (de los) antioxidante(s) puede ser de aproximadamente 5 kPa a aproximadamente 50 kPa, preferiblemente de aproximadamente 10 kPa a aproximadamente 30 kPa, por ejemplo, aproximadamente 20 kPa.

El material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto preferiblemente al (a los) antioxidante(s) durante un tiempo suficiente para que al menos sustancialmente todos y preferiblemente todos los oxi-radicales y derivados de oxi-radicales sean eliminados.

30 En la práctica, el tiempo de exposición es usualmente de 5 min. a aproximadamente 60 min., dependiendo del tamaño del material plástico que se trate. El tiempo de exposición es usualmente menor que aproximadamente 30 min. En las realizaciones que implican fluoración fuera de línea "a baja presión", el tiempo de exposición es usualmente de aproximadamente 2 min. a aproximadamente 20 min. preferiblemente de aproximadamente 5 min. a aproximadamente 20 min. por ejemplo, aproximadamente 10 min. En las realizaciones que implican procedimientos de fluoración en línea "a alta presión", el tiempo de exposición es usualmente de aproximadamente 30 s a aproximadamente 180 s.

35 El material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto usualmente al (a los) antioxidante(s) a una temperatura de aproximadamente 0° C a aproximadamente la temperatura de ablandamiento del material plástico, por ejemplo., dentro del intervalo de temperatura de autosostenimiento del material plástico. En las realizaciones que implican procedimientos de fluoración fuera de línea "a baja presión", la temperatura de exposición es preferiblemente de aproximadamente 20° C a aproximadamente 70° C, por ejemplo, aproximadamente 40° C. En las realizaciones que implican procedimientos de fluoración en línea "a alta presión", la temperatura de exposición es preferiblemente de aproximadamente 60° C a aproximadamente 150° C, por ejemplo, aproximadamente 90° C.

40 La presente invención tiene aplicación en el tratamiento de cualquier material plástico adecuado. Los materiales plásticos adecuados incluyen poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, polibutadieno y derivados y mezclas de los mismos. Los materiales plásticos preferidos incluyen polipropileno y polietileno. El procedimiento también se puede aplicar al tratamiento de materiales plásticos de diversas densidades. Así, se pueden tratar poliolefinas de alta densidad y poliolefinas de baja densidad. Además, la presente invención tiene aplicación particular en el tratamiento de materiales plásticos porosos. El término "porosos" incluye microporosos (es decir, que tienen poros con un diámetro menor que aproximadamente 50 nm), macroporosos (es decir, que tienen poros con un diámetro mayor que aproximadamente 50 nm) y mesoporosos.

45 El procedimiento produce un material plástico fluorado en superficie en el que la fragilidad ha sido inhibida. Por "inhibida" los Inventores se refieren a que la fragilidad ha sido reducida a no más que un nivel *de minimis*, que es considerado usualmente el nivel por encima del cual la fragilidad afectaría de manera adversa al rendimiento del material plástico.

55 El material plástico de fragilidad inhibida tiene muchas aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar membranas plásticas en la industria (por ejemplo, en filtros industriales) o en medicina (por ejemplo, en máquinas de hemodiálisis o máquinas para la oxigenación de la sangre).

Una ventaja adicional de las realizaciones preferidas de la presente invención es que el rendimiento de barrera frente a los disolventes de los materiales plásticos tratados con el (los) antioxidante(s) es mejorado sobre el de los materiales plásticos fluorados en superficie que no han sido tratados usando el (los) antioxidante(s). Así, se pueden usar contenedores plásticos de fragilidad inhibida para transportar combustible.

- 5 Una realización preferida de la presente invención es sustancialmente como se describe en la presente memoria con referencia a los ejemplos acompañantes.

Lo que sigue es una descripción de ejemplos de la presente invención. Estos ejemplos no pretenden limitar el alcance de la protección proporcionada para la invención por las reivindicaciones.

#### **EJEMPLO 1 - Comparativo**

- 10 Una membrana de filtro de polipropileno macroporosa, elástica y mecánicamente estable (que tenía un grosor de aproximadamente 160 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y con un diámetro de poro medio de 0,87 micrómetros ( $\mu\text{m}$ )) se trató con un gas de fluoración que consistía en 0,5% en volumen de flúor en 99,5% en volumen a una temperatura de aproximadamente 23° C durante aproximadamente 3 min.

- 15 La membrana fluorada era extremadamente quebradiza y se desintegró cuando se tocó. La membrana fluorada era totalmente inadecuada para el uso como membrana de filtro.

#### **EJEMPLO 2**

- 20 Una membrana de filtro de polipropileno macroporosa, elástica y mecánicamente estable (que tenía un grosor de aproximadamente 160 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y con un diámetro de poro medio de 0,87 micrómetros ( $\mu\text{m}$ )) se trató con un gas de fluoración que consistía en 0,5% en volumen de flúor en 99,5% en volumen a una temperatura de aproximadamente 23° C durante aproximadamente 3 min, como en el Ejemplo 1.

Después de la retirada del gas de fluoración, la membrana fue expuesta al aire del ambiente durante aproximadamente 4 min. a presión ambiental, y posteriormente se trató en ausencia de aire durante aproximadamente 15 min. con óxido nítrico gas a una presión parcial de NO de aproximadamente 200 mbar (aproximadamente 20 kPa).

- 25 La membrana fluorada era mecánicamente estable y no quebradiza. La membrana fluorada era adecuada para el uso como membrana de filtro.

#### **EJEMPLO 3 - Comparativo**

- 30 Una membrana de filtro de polipropileno porosa, elástica y mecánicamente estable (que tenía un grosor de aproximadamente 92 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y con un diámetro de poro medio de 0,36 micrómetros) se trató con un gas de fluoración que consistía en 0,5% en volumen de flúor en 99,5% en volumen a una temperatura de aproximadamente 23° C durante aproximadamente 3 min.

La membrana fluorada era quebradiza y tenía, en particular, una resistencia a la tracción muy baja. La membrana fluorada era totalmente inadecuada para el uso como membrana de filtro.

#### **EJEMPLO 4**

- 35 Una membrana de filtro de polipropileno porosa, elástica y mecánicamente estable (que tenía un grosor de aproximadamente 92 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y con un diámetro de poro medio de 0,36 micrómetros) se trató con un gas de fluoración que consistía en 0,5% en volumen de flúor en 99,5% en volumen a una temperatura de aproximadamente 23° C durante aproximadamente 3 min., como en el Ejemplo 3.

Después de la retirada del gas de fluoración, la membrana fue expuesta, en ausencia de aire, a óxido nítrico gas a una presión parcial de NO de aproximadamente 200 mbar (aproximadamente 20 kPa) durante aproximadamente 6 min.

- 40 La membrana fluorada no era quebradiza y tenía la misma resistencia a la tracción que la membrana de filtro de polipropileno original antes de la fluoración. La membrana fluorada era adecuada para el uso como membrana de filtro.

Las ventajas de las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen:

- La fragilidad de los materiales plásticos es inhibida;
  - Permeabilidad reducida (por ejemplo, rendimiento de barrera mejorado) de los materiales plásticos a los disolventes orgánicos, especialmente combustibles de hidrocarburos para vehículos que comprenden componentes oxigenados tales como metanol;
  - Humectabilidad reducida de las membranas plásticas fluoradas en superficie a los disolventes orgánicos, particularmente a líquidos orgánicos hidrófobos que tienen componentes hidrófilos;
  - Grado reducido al cual la capa de barrera fluorada se deteriora debido a la degeneración oxidativa;
- 45

- Eliminación de una necesidad de seguir y controlar cuidadosamente los niveles de contaminantes oxigenados - dando como resultado una eficacia aumentada y una reducción de costes de capital y de operación; y
- Exponer un material plástico fluorado en superficie o un material plástico fluorado en superficie derivado del mismo a un fluido reactivo que comprende al menos un estabilizante puede ser integrado con procedimientos de fluoración en superficie industriales existentes sin una modificación sustancial del equipo o protocolos existentes.

5

Se apreciará que la invención no está restringida a los detalles descritos anteriormente con referencia a las realizaciones preferidas, sino que se pueden hacer numerosas modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención definida por las siguientes reivindicaciones.

10

## REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un antioxidante seleccionado del grupo que consiste en  $\text{NO}_x$ ;  $\text{SO}_x$ ; óxido nítrico (NO); dióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ); dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ); trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ); tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ); dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ); y trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), como inhibidor de la fragilidad para materiales plásticos fluorados en superficie.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el antioxidante comprende NO.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el o cada antioxidante se usa en un procedimiento que comprende:
  - fluorar en superficie al menos una parte de la superficie de un material plástico para producir un material plástico fluorado en superficie;
- 10 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho material plástico fluorado en superficie es expuesto a un fluido oxidante para producir un material plástico fluorado en superficie oxidado; y
  - exponer dicho material plástico fluorado en superficie oxidado al o a cada antioxidante.
- 15 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho material plástico es expuesto a una mezcla fluida gaseosa que comprende flúor molecular y un gas oxidante para producir dicho material plástico fluorado en superficie oxidado.
6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que dicho material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto a gas NO.
- 20 7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que dicho material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto a un fluido gaseoso que comprende el (los) antioxidante(s) a una presión parcial de aproximadamente 5 kPa a aproximadamente 1 MPa.
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que dicho material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto a un fluido gaseoso que comprende el (los) antioxidante(s) durante un periodo de aproximadamente 30 s a aproximadamente 60 min.
- 25 9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material plástico se selecciona entre polipropileno y polietileno.
10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material plástico es poroso.
- 30 11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que un material plástico fluorado en superficie de fragilidad inhibida está en la forma de una membrana de filtro.
12. Un procedimiento para producir materiales plásticos fluorados en superficie de fragilidad inhibida, comprendiendo dicho procedimiento:
  - fluorar en superficie al menos una parte de la superficie de un material plástico para producir un material plástico fluorado en superficie;
- 35 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el material plástico fluorado en superficie oxidado es expuesto a un fluido oxidante para producir un material plástico fluorado en superficie oxidado; y
  - exponer dicho material plástico fluorado en superficie oxidado al menos a un antioxidante seleccionado del grupo que consiste en  $\text{NO}_x$ ;  $\text{SO}_x$ ; óxido nítrico (NO); dióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ); dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ); trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ); tetróxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ); dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ).
- 40 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el antioxidante comprende NO.