

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 754**

51 Int. Cl.:  
**A43B 13/12** (2006.01)  
**B32B 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04804308 .7**  
96 Fecha de presentación: **27.12.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1701629**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **ARTÍCULO MULTICAPA ESTANCO AL AGUA Y PERMEABLE AL VAPOR.**

30 Prioridad:  
**30.12.2003 IT PD20030314**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.01.2012**

73 Titular/es:  
**GEOX S.P.A.**  
**VIA FELTRINA CENTRO, 16**  
**31044 MONTEBELLUNA LOCALITÀ BIADENE**  
**(TREVISO), IT**

72 Inventor/es:  
**POLEGATO MORETTI, Mario;**  
**FERRARESE, Antonio y**  
**MATTIONI, Bruno**

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireya**

**ES 2 372 754 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**

Artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor.

**Antecedentes de la técnica**

10 Los artículos multicapas, estancos al agua y permeables al vapor, constituidos en la práctica por una membrana a base de politetrafluoretileno, son conocidos actualmente en el campo del calzado y de la ropa, particularmente.

15 Dicha membrana está acoplada a los tejidos que componen la prenda de vestir con el fin de permitir la permeación correcta del vapor de agua que se forma debido a la transpiración liberado por el cuerpo en el interior del entorno delimitado por la prenda de vestir.

20 A la vez, la prenda de vestir debe permitir una impermeabilidad correcta, con el mismo objetivo de mantener el cuerpo seco.

Ocurre el mismo con el calzado: las membranas de este tipo están asociadas con la pala y la suela del calzado; en este sentido, debería notarse que la mayoría de la transpiración podal procede de la interfaz entre la suela podal y la suela del calzado.

25 Las membranas conocidas actualmente, aunque ya se han utilizado durante varios años y son reconocidas unánimemente como capaces de asegurar la correcta estanqueidad al agua y la permeabilidad óptima al vapor de agua y al aire, presentan, no obstante, unos aspectos que pueden mejorarse.

30 Dichas membranas no son apenas resistentes y, de hecho, se pueden desgarrar fácilmente: con el fin de reforzarlas, están acopladas por lo tanto, mediante un proceso de laminado en general, a una malla de soporte de material plástico, que evidentemente reduce su permeabilidad al vapor de agua o al aire.

35 De todas formas, el acoplamiento a la malla no resulta suficiente para conseguir unas características de resistencia aceptables.

Dada la consistencia limitada de dichas membranas, resulta evidente que no son capaces de ser autoportantes.

40 Por esta razón, por ejemplo en las suelas, la membrana (integrada con la malla) debe estar acoplada a unos soportes que son capaces de soportarla adecuadamente.

Además, debería notarse que cuando, por cierta razón, la transpiración condensa en el entorno que debe mantenerse seco, y que está delimitado por dichas membranas, dicha transpiración ya no puede ser expulsada, lo que produce un efecto "húmedo" desagradable.

45 El documento WO 95/30793 da a conocer un artículo tridimensional configurado y sin costura, tal como unos guantes, calcetines o películas, realizado en un compuesto flexible de capas que comprende: (a) un poliuretano de poliéster termoplástico y microporoso y permeable al vapor de agua; y (b) un copolímero hidrófilo y no poroso que es estanco al agua, pero permeable al vapor de agua, para mejorar la estanqueidad al agua de la capa compuesta en comparación con la capa de polímero microporoso solamente.

50 El documento DE 197 13 609 da a conocer una suela de calzado dotada de un agente higroscópico de secado contenido en cámaras dispuestas entre las suelas interior y exterior de la suela del calzado, con lo cual se deja suficiente espacio libre en las cámaras para permitir que el agente se hinche tal como tiene que hacer, y dicho agente está contenido, con posibilidad de sustitución, en las cámaras.

55 **Exposición de la invención**

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor que solucione los inconvenientes observados en los tipos conocidos.

60 Dentro de este propósito, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor que sea estructuralmente resistente.

65 Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor que sea particularmente permeable al vapor o al aire.

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor capaz de ser autoportante.

5 Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor que pueda ser fabricado mediante los sistemas y tecnologías conocidos.

Se consigue este propósito y estos y otros objetivos de la presente invención que se pondrán de manifiesto más claramente a continuación, mediante un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor tal y como se define en las reivindicaciones anteriores.

10

### **Breve descripción de los dibujos**

Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto más claramente a partir de la descripción de dos formas de realización preferidas pero no exclusivas de la misma, ilustradas a continuación a título de ejemplo no limitativo en los dibujos adjuntos, en los que:

15

la figura 1 representa una vista en sección de una primera forma de realización de un artículo multicapa según la invención;

20

la figura 2 representa una vista en sección de una variación del artículo multicapa de la figura 1;

la figura 3 representa una vista en sección de una segunda forma de realización de un artículo multicapa según la invención;

25

la figura 4 representa una vista en sección de una variación del artículo multicapa de la figura 3.

### **Modos de poner en práctica la invención**

30

Haciendo referencia a la primera forma de realización, ilustrada en la figura 1, un artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor según la invención se designa, en general, con el número de referencia 10.

El artículo multicapa 10 comprende una primera capa 11, de un material permeable al vapor, microporoso y higroscópico, y una segunda capa 12, estanco al agua y permeable al vapor.

35

La primera capa 11 está constituida por ejemplo por un material higroscópico a base de poliolefina y partículas de relleno.

Las partículas de relleno están diseñadas para crear los microporos que permiten la permeabilidad al vapor o al aire.

40

La poliolefina que se utiliza en el ejemplo descrito en esta memoria presenta un peso molecular muy elevado; por esta razón, dicha poliolefina es preferentemente un polietileno tipo UHMW (iniciales en inglés que significan peso molecular extra elevado).

45

Las características de una poliolefina tipo UHMW se refieren a una poliolefina con un peso molecular medio de por lo menos 500.000 g/mol.

Preferentemente, el peso molecular medio está comprendido entre  $4 \times 10^6$  g/mol y  $7 \times 10^6$  g/mol.

50

El relleno preferido es un sílice molido de forma fina (dióxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ ).

El sílice presenta una capacidad higroscópica importante, lo que resulta totalmente ventajosa para las propiedades higroscópicas de la primera capa 11.

55

El diámetro medio óptimo de las partículas de relleno de dióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  está comprendido entre 0,01 y 20  $\mu\text{m}$ , mientras que la zona superficial media de dichos rellenos está comprendida entre 30  $\text{m}^2/\text{g}$  y 950  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Preferentemente, la zona superficial media de las partículas de relleno es por lo menos 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

60

La primera capa 11 que se está describiendo presenta un tamaño de poro de menos de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Preferentemente, más del 50% de los poros presentan un diámetro de menos de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Se entiende la porosidad de la siguiente manera:

65

Porosidad =  $[1 - (\text{densidad aparente de la membrana}/\text{densidad de la resina})] \times 100$

es preferentemente por lo menos el 50%.

La primera capa 11 está tratada, por ejemplo, con agentes anti bacterianos y/o fungicidos.

- 5 La forma definitiva preferida consiste en una lámina de espesor predeterminado, sustancialmente comprendido entre 200  $\mu\text{m}$  y 1,5 cm; en particular, entre 200 y 600  $\mu\text{m}$ .

10 Una membrana microporosa conocida por la marca DARAMIC<sup>®</sup> y fabricada por DARAMIC Inc. (Norderstedt, Alemania) presenta las características descritas anteriormente para la primera capa 11 y por lo tanto se puede utilizar para constituir un artículo multicapa según la invención.

Dicha membrana microporosa es conocida por si misma y se utiliza actualmente a modo de tabique en los acumuladores y las baterías y se proporciona en forma de lámina.

- 15 Las características de la membrana se dan a conocer en las patentes US n<sup>o</sup> 3.351.495 (a nombre de W R GRACE & Co.) y US n<sup>o</sup> 6.139.759 (a nombre de Daramic Inc.).

20 La versión con un espesor de 600  $\mu\text{m}$  de dicha membrana tipo DARAMIC<sup>®</sup> presenta una fuerza de tracción final de sustancialmente 5,8 MPa y una elongación de rotura máxima del 505% (según la norma ISO 37): de forma consecuente, presenta unas características de resistencia excelentes.

25 En esta primera forma de realización descrita, la segunda capa 12, estanca al agua y permeable al vapor, está constituida por un material hidrófobo y microporoso a base de polipropileno (el término "polipropileno" se utiliza para designar cualquier polímero, homopolímero o copolímero procedente de los monómeros de propileno).

Preferentemente, el polipropileno de la segunda capa 12 consiste en un homopolímero isotáctico con una baja afinidad para la absorción de proteínas y grasas.

30 Una membrana hidrófoba conocida por el nombre comercial CELGARD<sup>®</sup> de la empresa CELGARD Inc. presenta las características descritas anteriormente para la segunda capa 12, y por lo tanto se puede utilizar para formar un artículo multicapa según la invención.

35 El acoplamiento entre la primera capa 11 y la segunda capa 12 se realiza en función del tipo de "aspecto" que presentan dichas capas en el momento del acoplamiento.

Por ejemplo, si tanto la primera capa 11 como la segunda capa 12 están en forma de lámina, se pueden acoplar mediante la aplicación de unos puntos adhesivos, con el fin de evitar crear una capa compacta, o utilizando tecnologías conocidas de alta frecuencia o de ultrasonidos, evitando la sustracción de la superficie respirable.

40 Una alternativa, por ejemplo, consiste en extender o laminar una capa sobre la otra que se considera como un refuerzo.

45 En este caso, la capa extendida debe adherirse firmemente al refuerzo dispuesto debajo para resistir cualquiera separación.

Además, dicha capa debe presentar las características de fácil conformación y deposición sobre la capa dispuesta debajo, utilizando técnicas de extensión y laminado de gran escala.

50 La capa polimérica de polietileno de la membrana DARAMIC<sup>®</sup> puede ser apta para ser extendida, dado que su peso molecular es lo suficiente elevado para impedir que penetre en los poros del soporte microporoso, o puede ser dispersado en forma de agregados mayores que los poros de la membrana de polipropileno de CELGARD<sup>®</sup>.

Por ejemplo, un procedimiento para la producción de un artículo multicapa según la invención es el siguiente:

- 55 - se prepara una solución o dispersión de la mezcla polimérica básica para la primera capa 11 en un líquido orgánico volátil con una tensión superficial baja para producir una solución de extensión que presenta cierta viscosidad;
- 60 - se aplica la solución extendiéndola sobre la superficie de la lámina de la segunda capa 12 que actúa a modo de refuerzo, con el fin de formar una capa de revestimiento sobre su superficie;
- se hace evaporar los componentes volátiles de la extensión con el fin de promocionar la reacción de reticulación de la superficie extendida;
- 65 - se seca el revestimiento con el fin de retirar la humedad residual para producir el artículo laminado.

Resulta evidente que una o varias capas adicionales de polímero pueden ser aplicadas de modo similar o secadas con el fin de alcanzar los espesores deseados.

5 La solución del polímero se puede aplicar al refuerzo de membrana microporosa hidrófoba mediante técnicas estándares de extensión que son conocidas en la técnica anterior, por ejemplo la extensión mediante rodillos o la extensión por pulverización.

10 Una variación a la configuración básica del artículo multicapa 10 compuesto por dos capas individuales se ilustra en la figura 2.

En esta variación, el artículo multicapa según la invención, designado en general con el número de referencia 100, está compuesto por una primera capa 111 de material permeable al vapor, microporoso y higroscópico, que está delimitado a modo de sándwich por dos capas segundas 112 que son estancas al agua y permeables al vapor.

15 Resulta evidente que la primera capa 111 y las segundas capas 112 respectivamente presentan las mismas características descritas anteriormente por la primera capa 11 y la segunda capa 12.

20 Además, resulta evidente que otras variaciones pueden comprender la superposición de una o más de dichas capas primera o segunda, combinadas según las necesidades.

Asimismo se puede proporcionar una segunda capa 12 (ó 112) mediante la extensión de un fluoropolímero sobre una primera capa microporosa 11 (ó 111) o facultativamente, de un polisiloxano.

25 Por ejemplo, un fluoropolímero de este tipo es el que se conoce comercialmente por el nombre comercial Zonyl<sup>®</sup> y fabricado por DuPont.

Asimismo se puede proporcionar la segunda capa 12 (ó 112) mediante la sumersión de la primera capa 11 (ó 111) en un baño de un fluoropolímero (por ejemplo Zonyl<sup>®</sup>) o de un polisiloxano.

30 Una segunda forma de realización (véase la figura 3) de un artículo multicapa según la invención, designada en general con el número de referencia 200, comprende una primera capa 211 tal y como la que se ha descrito en los ejemplos anteriores, y comprende, a modo de su segunda capa, designada en este caso con el número de referencia 212, una película obtenida mediante un tratamiento de deposición por plasma.

35 La idea de la película mediante la deposición por plasma surge del descubrimiento empírico sorprendente de que un vapor de un compuesto orgánico de siloxano se puede utilizar para producir una capa extra delgada sobre un material de refuerzo microporoso, mediante la polimerización de "plasma fría" en un vacío elevado a temperatura ambiente, lo que proporciona características de estanqueidad al agua sin alterar las características generales, y particularmente las características del material de refuerzo.

40 De hecho, se puede proporcionar una capa hidrófoba estanca al agua y respirable mediante la polimerización por plasma, por ejemplo, de un monómero a base de siloxano, mediante la deposición de una capa de polímero (polisiloxano) sobre un material de refuerzo microporoso (por ejemplo de polietileno o poliestireno).

45 Asimismo se puede realiza dicha deposición, por ejemplo, con fluoropolímeros oleófilos y hidrófilos, tales como los que son producidos por DuPont y registrados bajo el nombre comercial Zonyl<sup>®</sup>.

50 La plasma está dividida entre la caliente y la fría, según las temperaturas alcanzadas; asimismo la plasma está dividida entre la plasma a presión ambiente y la plasma al vacío.

En un proceso de plasma fría para obtener una película según la presente invención, un compuesto precursor gaseoso o vaporizado se introduce en una cámara de reacción a una presión muy baja (en condiciones de vacío).

55 Se genera una condición de plasma habilitando el precursor en el interior de la cámara de reacción mediante la generación de un campo eléctrico.

El resultado es una capa sumamente delgada del polímero, que se adhiere a, y se deposita sobre, toda la superficie de cualquier material de substrato que se introduce en la cámara de reacción.

60 El proceso de polimerización de plasma se inicia y se lleva a cabo mediante un campo eléctrico para conseguir desintegrar el precursor de la capa de deposición en el interior de la cámara de reacción.

65 Una vez producida la desintegración, se forman unos iones y especies reactivos que empiezan y producen las reacciones atómicas y moleculares que finalmente forman películas delgadas.

Las capas generadas por la polimerización de plasma pueden utilizar distintas configuraciones de campos eléctricos

y diferentes parámetros de reacción.

5 Se controla el espesor de la capa mediante la selección del material polimerizable inicial y las condiciones de la reacción, tales como el tiempo de deposición del monómero, el tiempo de tratamiento, la frecuencia eléctrica a la que se lleva a cabo la reacción, y la energía que se utiliza.

En la presente invención, la polimerización de plasma se lleva a cabo al vacío.

10 El intervalo de presión típico está comprendido entre  $10^{-1}$  y  $10^{-5}$  mbar.

Se hace reaccionar al precursor en su estado puro mediante el uso de un gas inerte polimerizable, tal como por ejemplo, el argón; dicho gas inerte se utiliza tanto como agente de dilución inerte como gas portador que contribuye a la polimerización del precursor.

15 Otros gases que se pueden utilizar incluyen cualquiera de entre oxígeno, helio, nitrógeno, neón, xenón y amoníaco.

El precursor debe presentar una presión de vapor suficiente para poder vaporizar en un vacío moderado.

20 El proceso de deposición empieza con rellenar el material de refuerzo a revestir (en este caso, la primera capa 212) en la cámara de reacción y entonces llevar la cámara a la presión de vacío deseada.

Una vez alcanzada la presión de vacío, puede empezar la reacción de la polimerización de plasma o una reacción previa al tratamiento.

25 La reacción de polimerización de plasma ocurre mediante la producción de la descarga que genera la plasma y la inyección del monómero de precursor vaporizado en la cámara de reacción.

30 Se requiere una reacción previa al tratamiento cuando debe limpiarse la superficie de la primera capa al someterla a un gas inerte tal como el argón o el nitrógeno, con el fin de limpiar la superficie o promocionar la adhesión de la película de polímero.

Durante la descarga que genera la plasma, la colisión del monómero con los iones y los electrones de la plasma permite la polimerización de dicho monómero.

35 El polímero resultante se deposita sobre las superficies expuestas en el interior de la cámara.

Las propiedades de la película no son solamente una función de la estructura del monómero, sino asimismo una función de la frecuencia de la descarga, de la energía que se utiliza, del caudal del monómero y, de la presión.

40 La porosidad, la morfología y la permeabilidad superficiales pueden variar según las condiciones de la reacción.

El proceso de deposición termina cuando se alcanza el espesor deseado del material depositado.

45 Debido al hecho de que la primera capa 212 está realizada en material aislante (polietileno, por ejemplo, es uno de los materiales aislantes más conocidos), con el fin de mantener las condiciones de plasma, resulta necesario aplicar al proceso un generador de radiofrecuencia para hacer oscilar el campo eléctrico con una frecuencia sustancialmente del orden de 13,56 MHz. Con una potencia aplicada de campo eléctrico sustancialmente equivalente a 50 a 700 vatios y un nivel de vacío comprendido entre  $10^{-1}$  y  $10^{-5}$  mbar.

50 En cuanto a la duración del tratamiento, se ha observado que para un precursor tal como un monómero de siloxano, el tiempo óptimo está comprendido sustancialmente entre 160 y 600 segundos; en particular, se ha identificado una duración óptima de sustancialmente 420 segundos.

55 Una variación de la configuración básica del artículo multicapa 200 compuesto por dos capas individuales se ilustra en la figura 4.

60 En esta variación, el artículo multicapa según la invención, que se designa en general con el número de referencia 300, está compuesto por una primera capa 311 de material microporoso permeable al vapor y higroscópico, que está delimitado a modo de sándwich por dos segundas capas 312, que son estancas al agua y permeables al vapor.

Resulta evidente que la primera capa 311 y las segundas capas 312 respectivamente presentan las mismas características que se ha descrito anteriormente para la primera capa 211 y la segunda capa 212.

65 Además, resulta evidente que otras variaciones pueden comprender unas superposiciones de una o varias de las capas primera y segundas, combinadas según las necesidades.

En la práctica, se ha observado que la invención así descrita soluciona los problemas observados en los tipos conocidos de artículos multicapas estancos al agua y permeables al vapor.

5 De hecho se ha proporcionado un artículo multicapa que asocia una primera capa microporosa y higroscópica con una segunda capa hidrófoba, impidiendo dichas capas que cualquier fase líquida fluya hacia el interior a la vez que permite la transferencia de vapor de agua y otros componentes volátiles.

10 El relleno a base de silicio que se prevé en el interior de la primera capa para generar la estructura microporosa consiste en un material sumamente higroscópico que presenta una gran tendencia de absorber agua: como consecuencia, la primera capa no resulta adecuada para su uso individualmente como capa estanca al agua, sino que resulta muy útil en llevar la transpiración y la humedad alejándolas del cuerpo (el tronco y las piernas en el caso de ropa, y los pies en el caso del calzado).

15 Además, dado que la primera capa higroscópica y la segunda capa hidrófoba son ambas más resistentes estructuralmente que las membranas que se utilizan actualmente y son más gruesas, se pueden utilizar en combinación, sin refuerzos que reducen su permeabilidad al vapor o al aire.

20 En este sentido, dado que el artículo multicapa (10, 100, 200, 300 y así sucesivamente) presenta características estructurales, se puede utilizar a modo de estructura de soporte para un calzado; por ejemplo, en combinación con una banda de rodadura que presenta aberturas orientadas hacia arriba, el artículo multicapa se puede utilizar a modo de elemento de soporte para una suela respirable y estanca al agua.

25 Las capas de este tipo pueden ser acopladas, según las necesidades, mediante la aplicación de unos puntos adhesivos para evitar crear una capa compacta, o utilizando tecnologías de alta frecuencia o ultrasonidos, lo que evita la sustracción de superficie respirable, o mediante la extensión o el laminado de una capa sobre la otra.

30 En este sentido, dado que la primera capa es la que alcanza unos espesores mayores sin comprometer la permeabilidad al vapor y al aire, utilizándola a modo de refuerzo para la deposición por plasma de una película estanca al agua y respirable, se puede conseguir el mismo propósito y objetivos mencionados anteriormente al formar una pareja de dos capas mediante la extensión, el laminado o la unión adhesiva.

35 Debería notarse que el uso de la deposición por plasma soluciona los problemas de la conformidad y la adhesión de la primera capa sobre la segunda capa, dado que el polímero depositado por plasma se adhiere a la capa de refuerzo durante un tiempo más largo que, por ejemplo, una operación de extensión convencional.

40 Además, dado que la película estanca al agua se deposita en condiciones de vacío parciales, y dado que el material de refuerzo se puede limpiar en la cámara de reacción anteriormente con argón de grado elevado de pureza, se evita totalmente cualquiera impureza que podría causar fracturas, discontinuidades, distorsiones de la película estanca al agua depositada.

45 La invención así concebida resulta susceptible de numerosas modificaciones y variaciones, todas ellas comprendidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas; todos los detalles pueden ser sustituidos además por otros elementos técnicamente equivalentes.

En la práctica, los materiales empleados, siempre que son compatibles con el uso específico, así como las dimensiones, pueden ser cualesquiera según las necesidades y la técnica anterior.

Las divulgaciones de la solicitud de patente italiana nº PD2003A000314 de la cual la presente solicitud reivindica prioridad, se incorporan a la presente memoria como referencia.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Artículo multicapa estanco al agua y permeable al vapor (10, 100, 200, 300), que comprende por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) realizada en un material permeable al vapor y microporoso y por lo menos parcialmente higroscópico o que puede adoptar características higroscópicas con el tiempo, y por lo menos una segunda capa (12, 112, 212, 312) estanca al agua y permeable al vapor y acoplada a dicha primera capa para formar dicho artículo multicapa.
- 10 2. Artículo multicapa según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) comprende una base de poliolefina y partículas de relleno.
- 15 3. Artículo multicapa según la reivindicación 2, caracterizado porque el peso molecular de dicha poliolefina es por lo menos 500.000 g/mol.
- 20 4. Artículo multicapa según la reivindicación 3, caracterizado porque el peso molecular de dicha poliolefina está comprendido preferentemente entre  $4 \times 10^6$  g/mol y  $7 \times 10^6$  g/mol.
- 25 5. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque dicha poliolefina está constituida por polipropileno o polietileno isotáctico.
- 30 6. Artículo multicapa según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque dicho relleno consiste preferentemente en dióxido de silicio SiO<sub>2</sub>.
- 35 7. Artículo multicapa según la reivindicación 6, caracterizado porque el diámetro medio de las partículas de relleno de dióxido de silicio SiO<sub>2</sub> está comprendido sustancialmente entre 0,01 μm y 20 μm, mientras que la zona superficial media de dichos rellenos está comprendida sustancialmente entre 30 m<sup>2</sup>/g y 950 m<sup>2</sup>/g.
- 40 8. Artículo multicapa según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el área superficial media de dichas partículas de relleno es preferentemente de por lo menos 100 m<sup>2</sup>/g.
- 45 9. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) de material microporoso presenta un tamaño de poro de menos de 1 μm de diámetro.
- 50 10. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque preferentemente más del 50% de los poros de dicha por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) de material microporoso presentan un diámetro inferior 0,5 μm.
- 55 11. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la porosidad de dicha por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) de material microporoso es preferentemente por lo menos del 50%.
- 60 12. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) de material microporoso presenta un espesor comprendido entre 200 μm y 1,5 cm.
- 65 13. Artículo multicapa según la reivindicación 12, caracterizado porque dicha por lo menos una primera capa (11, 111, 211, 311) de material microporoso presenta un espesor comprendido preferentemente entre 200 μm y 600 μm.
14. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha por lo menos una segunda capa estanca al agua y permeable al vapor (12, 112) está constituida por un material microporoso y hidrófobo a base de polipropileno.
15. Artículo multicapa según la reivindicación 14, caracterizado porque el polipropileno de dicho material microporoso hidrófobo consiste en un homopolímero isotáctico.
16. Artículo multicapa según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha por lo menos una segunda capa (12, 112) está compuesta por un polímero a base de fluoropolímero o polisiloxano, dicha por lo menos una segunda capa (12, 112) adhiriendo a dicha primera capa (11, 111) mediante la extensión o sumersión de dicha primera capa (11, 111) en un baño de dicho polímero.
17. Artículo multicapa según la reivindicación 16, caracterizado porque por lo menos una segunda capa (12, 112) es hidrófoba.
18. Procedimiento para la fabricación de un artículo multicapa según una de las reivindicaciones anteriores, que consiste en:



- preparar una solución o dispersión de la mezcla polimérica básica para dicha primera capa (11, 111) en un líquido orgánico volátil con una tensión superficial baja, para producir una solución de extensión que presente cierta viscosidad;
  - aplicar dicha solución extendiéndola sobre la superficie de dicha segunda capa (12, 112) que actúa a modo de refuerzo, con el fin de formar una capa de revestimiento sobre su superficie;
  - hacer evaporar los componentes volátiles de la extensión con el fin de favorecer la reacción de reticulación de la superficie extendida;
  - secar el revestimiento con el fin de eliminar la humedad residual.
19. Procedimiento para la producción de un artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 15, que consiste en acoplar dicha primera capa (11, 111) y dicha segunda capa (12, 112) mediante el laminado de una de dichas capas sobre la otra.
20. Procedimiento para la producción de un artículo multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 15, que consiste en acoplar dicha primera capa (11, 111) en forma de lámina a dicha segunda capa (12, 112), asimismo en forma de lámina, aplicando puntos adhesivos o utilizando ultrasonidos o soldadura de alta frecuencia.
21. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicha por lo menos una segunda capa (212, 312) está constituida por una película obtenida mediante un tratamiento de deposición por plasma.
22. Artículo multicapa según la reivindicación 21, caracterizado porque se obtiene dicho tratamiento de deposición por plasma trabajando en condiciones de plasma frío con vacío elevado.
23. Artículo multicapa según la reivindicación 21 ó 22, caracterizado porque dicho tratamiento de deposición por plasma se obtiene utilizando un generador de radiofrecuencias de modo que el campo eléctrico en el tratamiento oscile con una frecuencia comprendida sustancialmente entre 13 MHz y 14 MHz.
24. Artículo multicapa según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho tratamiento de deposición por plasma se obtiene utilizando un generador de radiofrecuencias de modo que el campo eléctrico en el tratamiento oscile con una frecuencia preferentemente del orden de 13,56 MHz.
25. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 21 a 24, caracterizado porque dicho tratamiento de deposición por plasma se obtiene utilizando una potencia aplicada del campo eléctrico en el tratamiento, que está comprendida sustancialmente entre 50 vatios y 700 vatios.
26. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 21 a 25, caracterizado porque la duración de dicho tratamiento de deposición de plasma para un monómero a base de siloxano está comprendida entre 160 y 600 segundos.
27. Artículo multicapa según la reivindicación 26, caracterizado porque la duración de dicho tratamiento de deposición por plasma para un monómero a base de siloxano es sustancialmente equivalente a 420 segundos.
28. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 21 a 27, caracterizado porque el nivel de vacío en dicho tratamiento de deposición por plasma está comprendido sustancialmente entre  $10^{-1}$  mbar y  $10^{-5}$  mbar.
29. Artículo multicapa según la reivindicación 21, caracterizado porque dicho tratamiento de deposición por plasma se obtiene trabajando en condiciones de plasma frío con vacío elevado y utilizando un generador de radiofrecuencias, de modo que el campo eléctrico en el tratamiento oscile con una frecuencia del orden de 13,75 MHz, con una potencia aplicada de campo eléctrico de 300 a 500 vatios, y un nivel de vacío comprendido entre  $10^{-1}$  y  $10^{-5}$  mbar.
30. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 21 a 29, caracterizado porque el material del precursor de la deposición por plasma consiste en un monómero a base de siloxano.
31. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 21 a 30, caracterizado porque el material del precursor de la deposición por plasma consiste en un fluoropolímero oleófilo e hidrófilo.
32. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 21 a 30, caracterizado porque el material de dicha por lo menos una segunda capa (212, 312) consiste en un polisiloxano.
33. Artículo multicapa según una o varias de las reivindicaciones 21 a 29, caracterizado porque el material de dicha

por lo menos una segunda capa (212, 312) consiste en un fluoropolímero oleóforo y hidrófobo.

34. Procedimiento para la producción de un artículo multicapa según una de las reivindicaciones anteriores 20 a 31, que comprende las siguientes etapas:

5

- cargar dicha primera capa (211, 311) que va a ser revestida en una cámara de reacción;
- llevar dicha cámara de reacción a una presión de vacío prefijada;
- iniciar la descarga eléctrica que genera el plasma;
- inyectar el monómero precursor vaporizado en dicha cámara de reacción;

10

- esperar un tiempo de deposición prefijado.

35. Procedimiento de producción según la reivindicación 33, caracterizado porque comprende una etapa de pretratamiento que consiste en la limpieza superficial de dicha primera capa (211, 311) al someterla a un gas inerte que se inyecta en dicha cámara de reacción.

