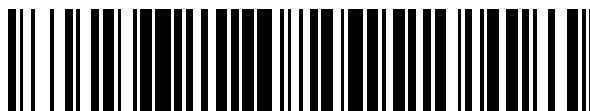


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 130**

51 Int. Cl.:
C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/12 (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08804431 .8**
96 Fecha de presentación: **19.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268846**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Un método para mejorar la hidrofiliidad estable de un sustrato mediante deposición por plasma a presión atmosférica**

30 Prioridad:
19.09.2007 EP 07116708

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2012

73 Titular/es:
**Vlaamse Instelling voor Technologisch
Onderzoek (VITO)
Boeretang 200
2400 Mol**

72 Inventor/es:
**DUBREUIL, Marjorie y
VANGENEUGDEN, Dirk**

74 Agente/Representante:
Riera Blanco, Juan Carlos

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

ES 2 387 130 T3

DESCRIPCIÓN

**"UN MÉTODO PARA MEJORAR LA HIDROFILICIDAD ESTABLE DE UN SUSTRATO
MEDIANTE DEPOSICIÓN POR PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA"**

Campo de la invención

5 **[0001]** La presente invención se refiere a la deposición de recubrimientos hidrofílicos estables basada en la deposición por plasma a presión atmosférica.

Estado de la técnica

10 **[0002]** Desde un punto de vista industrial, existe un creciente interés por controlar la funcionalidad de la superficie y las propiedades de la superficie de todo tipo de sustratos. Cada vez resulta más necesario controlar, por ejemplo, las propiedades de adhesión y de liberación de
15 sustratos diferentes, más específicamente de sustratos de polímero. Estas propiedades se vinculan al carácter hidrofóbico o hidrófilo de la superficie.

20 **[0003]** Un método utilizado comúnmente para la modificación de las propiedades de la superficie, es el uso de deposición química en húmedo de recubrimientos en un sustrato determinado. Sin embargo, se deben utilizar solventes, lo que supone un incremento de los costos y problemas ambientales y de salud.

25 **[0004]** Un método para la modificación de la superficie de polímeros utilizado ampliamente, es el tratamiento corona a

presión atmosférica. Las desventajas de este método son que produce cambios no homogéneos en la superficie y que los cambios no son estables en el tiempo. El tratamiento corona se puede combinar con una deposición química en húmedo.

5 **[0005]** La patente WO2005/089957 describe el uso de plasma a presión atmosférica para el pre-tratamiento de un sustrato determinado, después del cual se aplica una solución reactiva que contiene solvente para formar un recubrimiento estable después de extraer el solvente.

10 **[0006]** Otro método utilizado comúnmente para la modificación de propiedades de la superficie de un sustrato y/o para producir recubrimientos en un sustrato, es someter el sustrato a un tratamiento de plasma a baja presión. En particular, se sabe que se utiliza un precursor polimerizable
15 (también llamado monómero) como material formador de recubrimiento, y que se introduce dicho precursor en una descarga de plasma, donde ocurre la polimerización para formar un recubrimiento de polímero en el sustrato.

[0007] La patente WO00/32248 describe la mejora de las
20 propiedades de la superficie de polímeros para aplicaciones médicas utilizando plasma a baja presión en presencia de diversos precursores gaseosos o hidrocarburos.

[0008] La patente US2004258931 describe el entrecruzamiento del plasma a baja presión de un monómero con doble enlace en
25 una capa polimérica hidrófila depositada en el sustrato para mejorar la hidrofiliidad de los dispositivos médicos.

[0009] La patente WO95/04609 describe la deposición de un recubrimiento hidrófilo en una lente mediante tecnología de plasma a baja presión utilizando un gas portador que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un compuesto orgánico funcional.

[0010] Sin embargo, el plasma a baja presión presenta la desventaja de que requiere reactores muy costosos y, por lo tanto, grandes inversiones para industrializar el proceso. Además, los procesos de plasma a baja presión son generalmente procesos por lotes que no se pueden integrar en las plantas de producción continua existentes.

[0011] Los desarrollos recientes en el campo de la tecnología del plasma atmosférico están creando nuevas perspectivas más allá del estado de la técnica actual en el pre-tratamiento corona de materiales. Mediante el control de la atmósfera de gas y de las condiciones eléctricas, se puede aumentar significativamente la eficiencia del tratamiento de plasma de la superficie. Además, mediante la adición de precursores químicos reactivos a la descarga de plasma, se puede controlar la química de la superficie y se pueden depositar recubrimientos funcionales finos. En el documento *"Production and deposition of adsorbent films by plasma polymerization on low cost micromachined non-planar microchannels for preconcentration of organic compound in air"* (Producción y deposición de capa adsorbentes mediante polimerización de plasma en microcanales no planos

micromaquinados de bajo costo para la pre-concentración de un compuesto orgánico en aire), Lima y col., *Sensors and Actuators*, vol. 108, n.º 1-2 (2005), se describe una deposición por plasma de acetato de etilo que produce una capa
5 hidrófila.

[0012] Se puede emplear un injerto de plasma para mejorar la hidrofilicidad de la superficie de los polímeros. Usualmente, se lleva a cabo exponiendo primero un polímero a un plasma, por ejemplo, argón, helio o nitrógeno durante un
10 período breve (algunos segundos). El proceso introduce muchos radicales en la superficie del polímero. Posteriormente, el polímero se pone en contacto con el vapor de un monómero o con aire. Sin embargo, en este caso, las propiedades mejoradas no son estables en el tiempo y el sustrato tiende a volver a su
15 estado original.

Objetivos de la invención

[0013] El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para mejorar de forma permanente la hidrofilicidad
20 de un sustrato determinado utilizando una descarga de plasma a presión atmosférica.

Resumen de la invención

[0014] La invención se refiere a un método que se describe en las reivindicaciones adjuntas. Dicho método comprende las etapas de:

- 5 - proporcionar un sustrato,
- producir una descarga de plasma a presión atmosférica en presencia de un gas,
- exponer, al menos parcialmente, el sustrato a dicha descarga de plasma a presión atmosférica,
- 10 - introducir un aerosol líquido o un vapor de material formador de recubrimiento en dicha descarga de plasma a presión atmosférica, formando así un recubrimiento en el sustrato,

 con la característica de que dicho material formador de
15 recubrimiento consiste en un derivado de acetato que no es polimerizable mediante polimerización por crecimiento de cadena clásica; en otras palabras, un derivado saturado de acetato; en otras palabras, un derivado de acetato que no tiene enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono, o
20 de una mezcla de tales derivados de acetato.

[0015] De acuerdo con la realización preferida, el material formador de recubrimiento comprende o consiste en acetato de etilo.

[0016] Se puede pre-tratar el sustrato mediante dicha
25 descarga de plasma, antes de la introducción del material formador de recubrimiento. Dicha descarga de plasma puede ser

una descarga de barrera dieléctrica (DBD). Preferentemente, dicha descarga ocurre entre dos electrodos paralelos, de los cuales al menos uno está cubierto por una capa dieléctrica y donde la separación entre dichas capas dieléctricas o entre una capa dieléctrica y un electrodo es inferior o igual a 5 mm.

[0017] Dicho gas forma la atmósfera en la cual ocurre la descarga de plasma. El gas se suministra preferentemente en forma de un flujo de gas. Dicho gas se puede seleccionar del grupo que comprende He, Ar, N₂, CO₂, O₂, N₂O, H₂ o una mezcla de dos o más de estos. De acuerdo con una realización preferida, el gas es N₂. De acuerdo con otra realización preferida, la potencia del plasma es de entre 0,4 W/cm² y 1 W/cm², preferentemente en combinación con una frecuencia de entre 1 kHz y 40 kHz y un flujo de gas entre 10 slm y 60 slm.

[0018] El uso de derivados de acetato saturados como precursores, por ejemplo, el acetato de etilo, ofrece las ventajas, con relación a otros precursores, de que son compuestos orgánicos seguros, de bajo costo y comúnmente disponibles. De esta forma, la presente invención proporciona una mejora drástica y estable de la hidrofiliidad, por ejemplo, de los sustratos poliméricos, con una muy buena resistencia al envejecimiento del sustrato recubierto. Esta mejora estable de la hidrofiliidad se puede utilizar para mejorar las propiedades de adhesión del sustrato para una determinada aplicación. A través del método de la invención,

es posible mejorar de forma permanente la hidrofiliicidad de un sustrato determinado.

Breve descripción de los dibujos

5 **[0019]** La figura 1 representa una vista esquemática de la instalación preferida para llevar a cabo el método de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la
10 invención

[0020] Las realizaciones de la presente invención se describirán en detalle con referencia a las figuras adjuntas, pero la invención no se verá limitada a estas sino solamente por las reivindicaciones. Los dibujos descritos son solamente
15 esquemáticos y no pretenden limitar la invención. En los dibujos, es posible que el tamaño de algunos de los elementos sea exagerado y que no se hayan dibujado a escala porque tienen fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no corresponden necesariamente a las reducciones
20 reales para la práctica de la invención. Los entendidos en la materia podrán apreciar numerosas variaciones y modificaciones de esta invención que están comprendidas en su alcance. En consecuencia, no se debe considerar que la descripción de las realizaciones preferidas limite el alcance de la presente
25 invención.

[0021] Además, los términos "primero", "segundo" y similares se utilizan en la descripción y en las reivindicaciones para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Se entenderá que estos términos son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas aquí pueden funcionar en secuencias diferentes de las que se describen o se ilustran aquí.

[0022] Además, los términos "superior", "inferior", "izquierda", "derecha", "sobre", "debajo" y similares se utilizan en la descripción y en las reivindicaciones para fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Estos términos son intercambiables en circunstancias apropiadas y las realizaciones de la invención descritas aquí pueden funcionar en orientaciones diferentes de las que se describen o se ilustran aquí. Por ejemplo, "izquierda" y "derecha" de un elemento indica que se encuentran en lados opuestos de este elemento.

[0023] Cabe señalar que no se debe interpretar el término "que comprende" como limitado a los medios mencionados más adelante y no excluye otros elementos o etapas. Por lo tanto, no debe limitarse el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende los medios A y B" a dispositivos que consisten solamente en los componentes A y B. Esto significa que con

respecto a la presente invención, A y B son componentes importantes del dispositivo.

[0024] Cuando se proporcionan valores numéricos con respecto a las limitaciones de una cantidad o el resultado de una medición, para la evaluación de esos valores, se deben tener en cuenta las variaciones debidas a las impurezas, los métodos utilizados para determinar las mediciones, el error humano, la varianza estadística, etc.

[0025] Cuando se define un intervalo de valores numéricos que va de un límite inferior a un límite superior, se debe considerar que el intervalo incluye dicho límite inferior y dicho límite superior, a menos que se indique lo contrario.

[0026] La figura 1 es una representación esquemática de una posible instalación para llevar a cabo el método de la invención. El sustrato 1 se coloca en el electrodo 2 inferior (conectado a tierra), de una instalación de plasma DBD, que además comprende un electrodo 3 superior de alto voltaje. Al menos uno de dichos electrodos está cubierto con una barrera dieléctrica 4. En el caso de la figura 1, ambos electrodos están cubiertos por una dieléctrica y el sustrato se coloca en la dieléctrica que cubre el electrodo inferior. De acuerdo con la realización preferida del método, la anchura de la separación entre los electrodos (es decir, entre las capas dieléctricas o entre una capa dieléctrica y un electrodo) es inferior o igual a 5 mm, preferentemente es de 2 mm. Si es necesario, se realiza una etapa de pre-tratamiento de

activación, preferentemente bajo una atmósfera de nitrógeno, pero se pueden utilizar otros gases, por ejemplo helio, argón, dióxido de carbono, oxígeno, hidrógeno, N_2O o mezclas de estos. Durante la etapa de pre-tratamiento, la frecuencia se encuentra preferentemente entre 1 y 100 kHz, más preferentemente entre 1 y 50 kHz, y mejor aún si es inferior a 40 kHz, y el flujo de gas es de entre 5 y 100 slm (litros estándar por minuto), más preferentemente entre 10 y 60 slm.

[0027] Cuando no se aplica la etapa de pre-tratamiento, se introduce el material formador de recubrimiento de manera esencialmente simultánea a la etapa de exposición al menos parcial del sustrato a dicha descarga de plasma a presión atmosférica.

[0028] Para la etapa de tratamiento (es decir, de recubrimiento), la frecuencia se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 1 y 100 kHz, más preferentemente entre 1 y 50 kHz, y mejor aún si es inferior a 40 kHz. El flujo de gas (por ejemplo nitrógeno) se encuentra en el intervalo de 5 y 100 slm, más preferentemente entre 10 y 60 slm. Preferentemente, la potencia es igual o inferior a 10 W/cm^2 , más preferentemente igual o inferior a 2 W/cm^2 , y mejor aún si se encuentra entre $0,4$ y 1 W/cm^2 . Se ha observado que dentro de este último intervalo de potencia de $0,4$ a 1 W/cm^2 , la hidrofiliicidad aumenta cuando aumenta la potencia. El material formador de recubrimiento 5 se inyecta en forma de un aerosol líquido 6. Alternativamente, se puede introducir el material

formador de recubrimiento en forma de un vapor. El método de introducción del vapor se puede realizar de acuerdo con cualquier técnica. El método de la invención puede producir un sustrato recubierto que tiene un ángulo de contacto con el agua inferior a 30° , más preferentemente inferior a 10° . De acuerdo con una realización específica, el ángulo de contacto es de 10° . Se pueden obtener estos resultados manteniendo la potencia del plasma durante la etapa de deposición entre $0,4 \text{ W/cm}^2$ y 1 W/cm^2 .

10 **[0029]** El material formador de recubrimiento consiste en un derivado de acetato no polimerizable, más preferentemente acetato de etilo o una mezcla de dichos derivados de acetato no polimerizables. Un precursor "no polimerizable" es un precursor que no se puede polimerizar por crecimiento de

15 cadena. El crecimiento de cadena (también denominado crecimiento por fases) es la forma clásica de formar polímeros: monómeros insaturados, es decir, monómeros que tienen enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono que se conectan con otros monómeros para formar una cadena de

20 repetición. Este mecanismo es posible por la presencia de los enlaces dobles o triples. Por este motivo, los derivados de acetato "no polimerizables" de la invención también se pueden denominar "derivados de acetato saturados" o "derivados de acetato que no tienen enlaces dobles o triples entre los

25 átomos de carbono". Además del acetato de etilo, otros ejemplos de derivados saturados de acetato son: acetato de

bornilo, acetato de 2-etoxietilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de 2-metoxietilo, acetato de 2-pentilo, acetato de 3-octilo, acetato de 4-bromobutilo, pero esta no es una lista exhaustiva.

5 **[0030]** El método se puede realizar en diversos tipos de instalaciones. De acuerdo con una realización, las etapas de tratamiento de plasma y de recubrimiento se realizan en una instalación de plasma adecuada, por ejemplo, una instalación como se describe en WO2005/095007 (incluida como referencia).

10 **[0031]** Ejemplos de sustratos que se pueden someter al tratamiento de superficie descrito en la invención pueden ser plásticos, como, entre otros, copolímeros de polietileno, de polipropileno o de poliolefina, o copolímeros olefínicos cíclicos, poliestireno y derivados de poliestireno, 15 policarbonato, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, resinas acrílicas, cloruro de polivinilo, poliamida, polisulfona, fluoruro de polivinilideno o sus copolímeros, poli(tetrafluoroetileno) y sus copolímeros, cloruro de polivinilideno y sus copolímeros, celulosa, ácido 20 poliláctico, policaprolactona, policaprolactama, polietilenglicol, metales, vidrio, cerámicas, papel, materiales compuestos, textiles, madera.

[0032] De acuerdo con una realización preferida, el método de la invención se aplica en presencia de gas nitrógeno. Se ha 25 observado que el acetato de etilo, depositado en un flujo de gas nitrógeno, produce la creación de funciones amida en la

superficie recubierta. Esta cantidad de funciones amida aumenta con el tiempo de reacción del plasma.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

[0033] El tratamiento de plasma se realiza en una instalación de plasma DBD de placas paralelas especialmente diseñada a presión atmosférica utilizando una frecuencia de descarga de 1,5 kHz. Se coloca una lámina de tereftalato de polietileno de 20x30 cm² en el electrodo inferior de la instalación. La etapa de activación se realiza en nitrógeno a un flujo de 40 slm durante 13 segundos a una potencia de 0,8 W/cm². El acetato de etilo se inyecta en forma de aerosol en la zona de plasma con un flujo de nitrógeno de 20 slm. La deposición del recubrimiento se realiza durante 30 segundos.

[0034] El ángulo de contacto con agua del sustrato sin tratar es de 67°. Luego del tratamiento con acetato de etilo en una descarga de plasma atmosférica, el ángulo de contacto con agua es de 10° y permanece en este nivel durante varios meses.

Ejemplo 2

[0035] El tratamiento de plasma se realiza en una instalación de plasma DBD de placas paralelas especialmente diseñada a presión atmosférica utilizando una frecuencia de descarga de 40 kHz. Se coloca una lámina de polipropileno de

20x30 cm² en el electrodo inferior de la instalación. El tratamiento se realiza en nitrógeno a un flujo de 20 slm, donde se inyecta el acetato de etilo en forma de aerosol en la zona de plasma. El tratamiento de plasma se realiza durante 13
5 segundos a una potencia de 0,8 W/cm².

[0036] El ángulo de contacto con agua del sustrato no tratado es de 98°. Luego del tratamiento con acetato de etilo en una descarga de plasma atmosférica, el ángulo de contacto con agua es de 10° y permanece estable durante varios meses.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para aplicar un recubrimiento hidrófilo en un sustrato, el cual método comprende las etapas de:

- proporcionar un sustrato (1),

5 - producir una descarga de plasma a presión atmosférica en presencia de un gas,

- exponer, al menos parcialmente, el sustrato a dicha descarga de plasma a presión atmosférica,

10 - introducir un aerosol líquido (6) o un vapor del material formador de recubrimiento en dicha descarga de plasma a presión atmosférica, formando así un recubrimiento en el sustrato,

15 con la característica de que dicho material formador de recubrimiento consiste en un derivado saturado de acetato o una mezcla de derivados de acetato saturados.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho material formador de recubrimiento comprende acetato de etilo.

20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho material formador de recubrimiento es acetato de etilo.

25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se pre-trata dicho sustrato con dicha descarga de plasma antes de la introducción del material formador de recubrimiento.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicha descarga de plasma es una descarga de barrera dieléctrica.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, dicha
5 descarga ocurriendo entre dos electrodos paralelos, de los cuales al menos uno está cubierto por una capa dieléctrica, y en el cual la separación entre dichas capas dieléctricas o entre una capa dieléctrica y un electrodo es inferior o igual a 5 mm.

10 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicho gas es seleccionado del grupo que comprende He, Ar, N₂, CO₂, O₂, N₂O, H₂ o una mezcla de dos o más de estos.

8. El método de acuerdo con cualquiera de las
15 reivindicaciones 1 a 7, en el cual dicho gas es N₂.

9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual dicha descarga de plasma se produce a una potencia de entre 0,4 W/cm² y 1 W/cm².

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el
20 cual dicha descarga de plasma se produce en las siguientes condiciones:

- Frecuencia de entre 1 kHz y 40 kHz
- Flujo de gas entre 10 slm y 60 slm

