

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 274**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

C09D 171/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

C08J 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08012949 .7**

96 Fecha de presentación: **17.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2145917**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **Recubrimiento de polímeros que contienen un complejo de un fluoropolíeter iónico y un agente contraiónico**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
**W.L. GORE & ASSOCIATES GMBH (100.0%)
HERMANN-OBERTH-STRASSE 22
85640 PUTZBRUNN, DE**

72 Inventor/es:
**BÜRGER, WOLFGANG y
STEFFL, RUDOLF**

74 Agente/Representante:
DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 389 274 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

Recubrimiento de polímeros que contienen un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico

La invención se refiere a un artículo que comprende un sustrato y un recubrimiento sobre éste, que contiene un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico. La invención se refiere además a un proceso para la producción de dicho recubrimiento y al uso de una mezcla de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico para la preparación de un recubrimiento.

Al día de hoy los polímeros se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, que incluyen prendas de vestir, filtros y membranas en diferentes campos de la tecnología. Las diferentes aplicaciones requieren progresivamente propiedades que no son inherentes a los polímeros y por lo tanto sólo pueden ser proporcionadas mediante una funcionalización, en particular de la superficie del polímero.

Una forma de funcionalizar las superficies poliméricas es recubrir la superficie con una capa (generalmente delgada) de un agente de funcionalización. Al proceder de este modo, se pueden impartir a los polímeros propiedades tales como estanqueidad al agua, resistencia a productos químicos, retraso del fuego y similares. Sin embargo, hasta ahora la mayoría de los conceptos y recubrimientos se han centrado en la mejora de una propiedad específica, pero no permiten impartir una variedad de propiedades deseables al sustrato, ni ponerlas a punto y equilibrarlas.

Por ejemplo, aplicar un recubrimiento de poliéster o de poliuretano como capa sobre la superficie externa de un sustrato de politetrafluoretileno expandido (ePTFE) mejora la resistencia frente a productos químicos como los contenidos en cremas solares, sudor, grasas corporales, maquillaje y similares (US 4,194,041 y US 6,074,738). Sin embargo, dichos recubrimientos no se pueden utilizar en general para la optimización de otras propiedades importantes como retraso del fuego, hidrofiliencia o similares. Además, se han aplicado recubrimientos a base de perfluoropoliéteres no iónicos para modificar la oleofobicidad de sustratos microporosos de polímeros, como se da a conocer en EP 615 779.

Es otro requisito para un agente de recubrimiento que tenga una buena adherencia al sustrato para funcionalizarlo permanentemente y que no afecte adversamente, o lo haga sólo en bajo grado, las propiedades inherentes deseadas del polímero. Por ejemplo, en el caso de una membrana de politetrafluoretileno (PTFE) microporoso utilizada para la filtración, el recubrimiento no debe ser fácilmente arrastrado por lavado y no debe afectar el flujo de líquido a través de los poros.

Además, basado en el carácter inerte y la baja energía superficial de muchos sustratos, especialmente los sustratos de polímeros fluorados, se sabe que es muy difícil recubrir las superficies de esos sustratos, p. ej. ePTFE microporoso, con especies iónicas o cargadas. La adherencia deficiente de esos sustratos a las especies iónicas o cargadas conduce al fracaso en muchas aplicaciones industriales. Esto significa que sin ningún tratamiento químico de superficie como ataque químico, radiación, tratamiento con láser, activación con plasma y/o pretratamiento con CO₂ supercrítico, generalmente no hay forma de cubrir directa y permanentemente estas superficies con poliiones tales como polímeros intrínsecamente conductores, iones metálicos, iones orgánicos, partículas cargadas, sales y otros. Sin embargo, se podría esperar que particularmente esos compuestos impartieran propiedades especiales si se cubriera con ellos un sustrato.

Aún más, esos métodos dedicados directamente a la modificación de la superficie como ataque químico, tratamiento con plasma o corona, irradiación, etc., que se desarrollaron para mejorar su capacidad de adherencia, son destructivos para el sustrato y se asocian a la desfluoración de la superficie y el debilitamiento de la resistencia mecánica del sustrato de fluoropolímero. Si el sustrato es delgado, la resistencia mecánica del sustrato puede incluso disminuir hasta tal punto que el sustrato no se pueda mantener en condiciones de modificación de la superficie.

Los documentos US 6,638,622, US 6,940,692 y US 6,916,955 describen un proceso para sintetizar sales de sodio de un perfluoropoliéter que contiene grupos ácido carboxílico y la aplicación de esas sales como recubrimiento para proteger de la corrosión los discos de grabación magnética y las cabezas de grabación magnética. Estos recubrimientos fueron diseñados especialmente para proporcionar una muy buena adherencia a superficies metálicas y de óxidos metálicos con su alta energía superficial. Los recubrimientos tienen un espesor máximo de 10 nm y proporcionan a la superficie propiedades extremadamente repelentes del agua, de modo semejante a una superficie densa recubierta con PTFE .

El documento US 5,716,680 describe un proceso para formar un recubrimiento delgado y adherente de un ionómero de perfluorocarbono sobre un sustrato de polímero que suele estar en forma de polvo, en forma fibrosa o en una mezcla de formas en polvo y fibrosa. El recubrimiento se forma a partir de una dispersión coloidal del ionómero de perfluorocarbono en un medio líquido que consiste esencialmente en agua y está sustancialmente exento de solventes orgánicos, que comprende añadir a) la dispersión coloidal y b) una sal o un ácido fuertemente ionizante a

un recipiente que contenga el sustrato de polímero, y someter la dispersión, la sal o el ácido y el material de polímero a condiciones de alto cizallamiento mediante lo cual se forma un recubrimiento durable y delgado del ionómero de perfluorocarbono sobre el sustrato de polímero.

5 Un objetivo de la invención es proporcionar artículos que contengan sustratos de polímeros y un recubrimiento que permita impartir una amplia variedad de propiedades al sustrato y permita adaptar esas propiedades. Simultáneamente, el recubrimiento debería tener una buena adherencia al sustrato, prepararse y aplicarse fácilmente, y ser uniforme y homogéneamente distribuible sobre el sustrato.

10 Otro objetivo es proporcionar recubrimientos que contengan especies iónicas o cargadas sobre sustratos normalmente difíciles de recubrir con esas sustancias.

En la actualidad se ha descubierto sorprendentemente que esos objetivos se pueden lograr mediante el recubrimiento de un sustrato de polímero con una composición que comprenda dos componentes, un fluoropoliéter iónico, es decir un fluoropoliéter que contiene grupos iónicos y un agente contraiónico que tenga cargas iónicas opuestas a las de los grupos iónicos del fluoropoliéter, en forma de un complejo.

15 La presente invención proporciona por consiguiente un artículo compuesto por un sustrato de polímero y un recubrimiento sobre éste que contiene un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico.

20 El concepto de recubrimiento de la presente invención, que incluye los dos componentes fluoropoliéter iónico y agente contraiónico, proporciona por una parte excelentes propiedades de formación de película y adherencia del recubrimiento a un sustrato de polímero, basadas principalmente en las propiedades del complejo de fluoropoliéter iónico presente en el recubrimiento. Por otra parte, el concepto permite simultáneamente la mejora y adaptación de una diversidad de propiedades diferentes del sustrato, porque se puede utilizar una amplia gama de agentes contraiónicos para la formación de complejos, y se puede variar su proporción con respecto a los grupos iónicos del fluoropoliéter. En cualquier caso, son los efectos sinérgicos de la interacción entre el sustrato y el complejo contenido en el recubrimiento lo que hace único al artículo de la invención. El artículo de conformidad con la invención permite proporcionar propiedades mejoradas. Se ha descubierto sorprendentemente que se puede mejorar y adaptar una enorme diversidad de propiedades diferentes del sustrato aplicando la presente invención.

25 Como ejemplos de las propiedades de un sustrato de polímero que se pueden mejorar y poner a punto se pueden mencionar la protección contra el calor y las llamas, propiedades antiestáticas, hidrofiliidad, hidrofobicidad, oleofobicidad y propiedades antimicrobianas.

35 Cuando se utilizan sustratos de polímeros (micro)porosos como, por ejemplo, PTFE expandido (ePTFE) las propiedades de flujo se pueden adaptar para proporcionar un equilibrio único entre el índice de aceite y al mismo tiempo la humectabilidad por electrolitos como el agua.

40 Además, para recubrimientos de la superficie interna de los poros de los sustratos (micro)porosos es ventajoso que los recubrimientos de la invención se formen suave y uniformemente para que no se bloqueen los poros. Esta ventaja se da sobre todo en comparación con los conceptos del estado anterior de la técnica que utilizaron partículas pequeñas con el fin de modificar las propiedades del sustrato. La ventaja de la invención está representada por una elevada velocidad de flujo continuo para el aire y los líquidos para materiales porosos. Para recubrimientos monolíticos, es decir, capas sobre la superficie externa de un sustrato, la ausencia de partículas permite la formación de recubrimientos ultradelgados.

45 Aún más, la combinación de un agente contraiónico y un fluoropoliéter iónico y la formación de un complejo entre esos componentes, produce recubrimientos insolubles, durables, especialmente como una capa delgada en la superficie de los fluoropolímeros. Esto, a su vez, significa que la invención permite la unión duradera de especies iónicas a las superficies de fluoropolímeros.

50 Como no es necesario ningún pretratamiento del sustrato antes del recubrimiento, la invención permite que se logre la funcionalización del sustrato de manera no degradante. Por lo tanto, se pueden conseguir membranas muy delgadas con funcionalidades adicionales sin pérdida de propiedades mecánicas.

55 Los artículos de la invención, por otra parte, pueden ser dotados de mejor velocidad de transmisión de vapor de agua (MVTR) y, al mismo tiempo, impermeabilidad al agua, excelente resistencia a los productos químicos, excelente resistencia a la degradación UV y estabilidad mecánica. Los artículos pueden tener además un mejor equilibrio entre permeabilidad y valores de MVTR.

60 Los artículos según la invención se pueden usar en prendas de vestir como prendas para protección, confort y funcionalidad, en estructuras textiles, en laminados, en elementos filtrantes como para filtración o microfiltración de líquidos y/o gases, en elementos de ventilación como para ventilación de recipientes y contenedores, en sensores,

en dispositivos de diagnóstico, en recintos protectores y en elementos de separación.

El sustrato de polímero utilizado en el artículo de la invención puede ser cualquier tipo de polímero, tales como polímeros sintéticos o naturales y/o combinaciones de polímeros sintéticos y/o naturales.

5 El sustrato puede ser una membrana, un tejido o un laminado. El sustrato puede ser un tejido, tela sin tejer, fieltro o malla. El sustrato también puede ser de fibras como monofilamentos, multifilamentos o hilos, incluidos hilos y fibras microdenier.

10 Se sabe que los sustratos de polímeros tienen baja energía superficial, en contraste por ejemplo con los metales u óxidos metálicos. El sustrato de polímero del artículo de la invención, en una realización, tiene una energía superficial de 100 mN/m o menos, y en otra realización, tiene una energía superficial de 40 mN/m o menos.

15 El sustrato sobre el cual está presente el recubrimiento, en una realización, tiene un espesor de 1 a 1000 micrómetros, en otra realización, tiene un espesor de 3 a 500 micrómetros, y todavía en otra realización, tiene un espesor de 5 a 100 micrómetros. Se pueden aplicar más capas de láminas del mismo material o de un material diferente al sustrato recubierto.

20 En una realización, el sustrato es un fluoropolímero, es decir, un polímero que contiene átomos de flúor, y en otra realización, el sustrato es una fluoropoliolefina.

El sustrato puede incluir cargas.

25 El fluoropolímero puede ser parcialmente fluorado o completamente fluorado, es decir, perfluorado.

En una realización, el sustrato comprende, o consiste en politetrafluoretileno (PTFE), un PTFE modificado, un fluorotermoplástico o un fluoroelastómero o cualquier combinación de esos materiales. La expresión "PTFE modificado" según se usa en este documento pretende indicar un tipo de copolímero de tetrafluoroetileno en el cual aparte de las unidades monoméricas de tetrafluoroetileno están presentes además unidades co-monoméricas perfluoradas, fluoradas o no fluoradas.

30 En una segunda realización, el sustrato consiste en politetrafluoretileno (PTFE), un PTFE modificado, un fluorotermoplástico o un fluoroelastómero o cualquier combinación de esos materiales.

35 En otra realización, el sustrato contiene PTFE, y aún en otra realización, el sustrato consiste en PTFE.

El sustrato puede ser además un sustrato poroso, por ejemplo PTFE poroso.

40 El término "poroso", según se utiliza en este documento, se refiere a un material que tiene huecos en toda la estructura interna que forma un camino de aire continuo e interconectado de una superficie a la otra.

El sustrato puede ser un sustrato microporoso. Esto significa que los huecos del sustrato son muy pequeños y habitualmente denominados "microscópicos".

45 Un tamaño de poro adecuado de los huecos en el sustrato microporoso está en el rango de 0,01 a 15 micrómetros determinado por medición del tamaño del poro a flujo medio.

En una realización, el sustrato contiene PTFE expandido (ePTFE, EPTFE).

50 En otra realización, el sustrato consiste en PTFE expandido.

El PTFE puede ser expandido (es decir estirado) en una o más direcciones para obtener el fluoropolímero poroso. El fluoropolímero poroso puede tener forma de cinta, tubo, fibra, lámina o membrana. La microestructura del fluoropolímero poroso puede incluir nodos y fibrillas, sólo fibrillas, sólo hebras o atados de fibrillas, o nodos estirados interconectados por fibrillas.

55 Las membranas fluoropoliméricas adecuadas incluyen membranas de politetrafluoroetileno estiradas uni o biaxialmente.

60 Un material de politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) adecuado consiste, por ejemplo, en las películas de ePTFE sin tejer dadas a conocer por Bowman en US 4,598,011, por Branca en WO 96/07529, por Bacino en la patente de los Estados Unidos Nº 5,476,589, por Gore en US 4,194,041 y por Gore en US 3,953,566, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia. Las películas de ePTFE descritas en este documento son delgadas, fuertes, químicamente inertes e intrínsecamente pueden tener una velocidad de flujo continuo alta para aire o líquidos.

Los fluoropolímeros adecuados para hacer películas de ePTFE incluyen PTFE y copolímeros de tetrafluoroetileno como FEP, PFA, THV, etc.

5 La combinación del tamaño de poro a flujo medio y el espesor determina la velocidad de flujo a través de las membranas. Para microfiltración, se requiere un flujo aceptable con una buena retención de partículas. Un tamaño de poro de ePTFE pequeño y estrecho está acompañado de presiones de entrada de agua altas. Un tamaño de poro de ePTFE más abierto disminuiría la resistencia de una membrana de ePTFE contra la entrada de agua. Por esas razones prácticas, un tamaño de poro a flujo medio de ePTFE inferior a 0,3 micrómetros se considera bueno.

10 La expresión "fluoropoliéter iónico" pretende indicar un polímero elaborado a partir de unidades monoméricas olefínicas parcialmente fluoradas o perfluoradas unidas por átomos de O y unidades que contienen grupos iónicos, es decir grupos que tienen una carga eléctrica. En las moléculas de fluoropoliéter iónico, pueden estar presentes uno o más grupos iónicos de la misma o de diferente naturaleza.

15 Los fluoropoliéteres iónicos en general son térmicamente estables, sustancialmente insolubles en agua y los solventes más comunes, y no se pueden lixiviar después de aplicar como recubrimiento.

También es posible tener un recubrimiento lubricante, como el requerido por muchos dispositivos y fibras. Los recubrimientos lubricantes se pueden obtener mediante el uso de ciertos complejos de fluoropoliéter iónico con viscosidad e hidrofiliidad ajustadas.

20 Por ejemplo, las unidades monoméricas olefínicas de fluoropoliéter pueden comprender --O-(CF₂-CF₂)- y/o -O-(CFH-CF₂)- y/o -O-(CH₂-CF₂)- y/o -O-(CH₂-CHF)- y/o -O-(CF(CH₃)-CF₂)- y/o -O-(C(CH₃)₂-CF₂)- y/o -O-(CH₂-CH(CH₃))- y/o -O-(CF(CF₃)-CF₂)- y/o -O-(C(CF₃)₂-CF₂)- y/o -O-(CF₂-CH(CF₃))-.

25 Los grupos iónicos pueden ser grupos aniónicos, como -SO₃⁻, -COO⁻, -OPO₃²⁻ y/o combinaciones de grupos aniónicos y catiónicos, como -SO₃⁻, -COO⁻, -OPO₃²⁻, con -NH₃⁺, -NR₂H⁺ o -NR₂H⁺.

30 En una realización, los grupos iónicos son grupos aniónicos, y en otra realización, los grupos se seleccionan entre los grupos carboxílico, fosfórico, sulfónico y sus mezclas.

35 Los precursores de los fluoropoliéteres iónicos son compuestos tales que se pueden transformar en fluoropoliéteres que tengan grupos iónicos por reacciones químicas sencillas. Por ejemplo, el precursor de un fluoropoliéter iónico que contenga grupos -CO₂⁻ como grupos iónicos puede ser el mismo compuesto con grupos -CO₂H no iónicos, que luego se pueden convertir en los correspondientes grupos -CO₂⁻ aniónicos por reacción del precursor con el agente contraiónico o su precursor, por ejemplo, por reacción con acetato de magnesio y calentamiento para evaporar el ácido acético.

40 En el fluoropoliéter iónico están presentes átomos de flúor que están unidos covalentemente a átomos de carbono en el polímero principal o en las cadenas laterales (ramificaciones). El término "polímero" incluye copolímeros, como por ejemplo copolímeros bloque, injertados, aleatorios y alternantes así como terpolímeros, incluidos además sus derivados, combinaciones y mezclas. Además, a menos que se limite específicamente, el término "polímero" incluirá todas las configuraciones geométricas de la molécula incluidas las estructuras lineal, en bloque, injertada, aleatoria, alternante, ramificada y sus combinaciones.

45 En una realización, el fluoropoliéter iónico tiene un alto contenido de flúor, por ejemplo >50 átomo % con respecto a los átomos que no son de carbono, para mejorar la compatibilidad con el sustrato de polímero, especialmente con los sustratos fluorados como PTFE.

50 La relación flúor/hidrógeno, en la relación F/H siguiente, del fluoropoliéter iónico puede ser mayor que 1, en otra realización, es mayor que 2, y aún en otra realización es mayor que 3, puesto que la compatibilidad con los sustratos, en particular los fluoropolímeros, mejora y la solubilidad en agua se mantiene en un nivel bajo. Además, se aumenta la durabilidad del recubrimiento.

55 La relación F/H determina, por ejemplo, el grado de hinchamiento en condiciones húmedas o mojadas. Cuanto menor es la relación F/H, mayor es el grado de hinchamiento en condiciones húmedas.

Los fluoropoliéteres iónicos pueden ser perfluorados, en particular en el caso de sustratos fluorados como PTFE o sustratos de ePTFE.

60 Los poliéteres perfluorados iónicos tienen habitualmente unidades monoméricas olefínicas seleccionadas entre cualquiera de las siguientes o sus combinaciones: -CF₂-O-; -(CF₂CF₂)-O-; -(CF(CF₃))-O-; -(CF₂CF₂CF₂)-O-; -(CF₂CF(CF₃))-O-; y -(CF(CF₃)CF₂)-O-. Algunos tipos nuevos de poliéteres perfluorados también pueden contener unidades repetitivas (por ej. (C(CF₃)₂)-O-), o semejantes con más de tres átomos de carbono: por ej. -(C₄F₈)-O-; o

-(C₆F₁₂)-O-

5 En una realización, el fluoropoliéter iónico se selecciona del grupo de perfluoropolialquiléteres iónicos, es decir perfluoropolialquiléteres con uno o más grupos iónicos en la molécula. Perfluoropolialquiléteres se abrevia en general como "PFPE". Otros términos sinónimos utilizados frecuentemente incluyen, "aceite PFPE", "líquido PFPE" y "PFPAE".

10 En esta técnica, se conocen PFPE que tienen sólo grupos neutros, no iónicos, especialmente grupos terminales no iónicos.

15 Una descripción general de dichos poliéteres perfluorados se encuentra en el libro "Modern Fluoropolymers", editado por John Scheirs, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons (Chichester, Nueva York, Wienheim, Brisbane, Singapur, Toronto), 1997, capítulo 24: Perfluoropolyethers (Synthesis, Characterization and Applications), que se incorpora aquí por referencia.

No obstante, los fluoropoliéteres iónicos, incluidos los PFPE iónicos como los utilizados en la presente invención, difieren de dicho PFPE neutro en que contienen grupos iónicos.

20 La molécula de fluoropoliéter iónico contiene normalmente dos grupos terminales en extremos opuestos del esqueleto de la estructura del fluoropoliéter iónico.

Típicamente, los grupos iónicos presentes en la molécula de fluoropoliéter iónico constituyen, o están unidos a, esos grupos terminales.

25 Por lo tanto, el fluoropoliéter iónico puede haber sido obtenido modificando un fluoropoliéter no iónico mediante reacciones de grupos terminales. Dichos compuestos se pueden adquirir en el comercio, por ejemplo, los compuestos que se venden con el nombre comercial Fluorolink ® (Solvay Solexis).

Son realizaciones de fluoropoliéteres iónicos o sus precursores:

30 (a) un perfluoropoliéter (PFPE), donde dicho PFPE contiene grupos terminales seleccionados entre los siguientes:



donde:

35 R₁ = H, F, Cl, Br o I;
R₂ = H, F, Cl, Br o I;
X = COOH, SO₂OH o OPO(OH)₂,
n = 0 ó 1; y
m = 0 - 10.

40 Sin embargo, también puede haber grupos próximos a los grupos terminales como los que contienen

45 -CFH-,
-(CH₂)_n- con n = 1 a 10,
-(OCH₂)_n- con n = 1 a 10 o
-(OCH₂CH₂)_n- con n = 1 a 10.

Si el fluoropoliéter iónico contiene grupos terminales no iónicos, normalmente esos son grupos como, -OCF₃, -OC₂F₅ y -OC₃F₇.

50 Sin embargo, los grupos terminales no iónicos también se pueden seleccionar entre los siguientes:

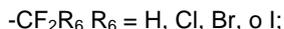


donde:

55 R₁ = H, F, Cl, Br o I;
R₂ = H, F, Cl, Br o I;
R₃ = H, F, Cl, Br o I;
R₄ = H, F, Cl, Br o I;
R₅ = H, F, Cl, Br, I, alquilo o arilo;
60 n = 0 ó 1; y
m = 0 - 10.

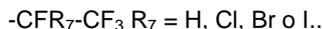
Además, también puede haber grupos terminales no perfluorados como los que contienen radicales H, Cl, Br o I.

Los ejemplos de grupos terminales no perfluorados comprenden estructuras como:



6

5



Los grupos terminales de acuerdo con la fórmula $-(\text{O})_n-(\text{CR}_1\text{R}_2)_m-\text{CR}_3\text{R}_4\text{R}_5$ también se pueden seleccionar de cualquier combinación de los siguientes:

- 10 $-\text{OCF}_3$; $-\text{OC}_2\text{F}_5$; $-\text{OC}_3\text{F}_7$; $-\text{OC}_4\text{F}_9$; $-\text{OC}_5\text{F}_{11}$; $-\text{OC}_6\text{F}_{13}$; $-\text{OC}_7\text{F}_{15}$; $-\text{OC}_8\text{F}_{17}$; $-\text{OC}_9\text{F}_{19}$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{21}$;
 $-\text{OCF}_2\text{H}$; $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$; $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{H}$; $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{H}$; $-\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{H}$; $-\text{OC}_6\text{F}_{12}\text{H}$; $-\text{OC}_7\text{F}_{14}\text{H}$; $-\text{OC}_8\text{F}_{16}\text{H}$; $-\text{OC}_9\text{F}_{18}\text{H}$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{20}\text{H}$;
 $-\text{OCF}_2\text{Cl}$; $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{Cl}$; $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{Cl}$; $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{Cl}$; $-\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{Cl}$; $-\text{OC}_6\text{F}_{12}\text{Cl}$; $-\text{OC}_7\text{F}_{14}\text{Cl}$; $-\text{OC}_8\text{F}_{16}\text{Cl}$; $-\text{OC}_9\text{F}_{18}\text{Cl}$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{20}\text{Cl}$;
 $-\text{OCF}_2\text{Br}$; $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{Br}$; $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{Br}$; $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{Br}$; $-\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{Br}$; $-\text{OC}_6\text{F}_{12}\text{Br}$; $-\text{OC}_7\text{F}_{14}\text{Br}$; $-\text{OC}_8\text{F}_{16}\text{Br}$; $-\text{OC}_9\text{F}_{18}\text{Br}$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{20}\text{Br}$;
 $-\text{OCF}_2\text{I}$; $-\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$; $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{I}$; $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{I}$; $-\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{I}$; $-\text{OC}_6\text{F}_{12}\text{I}$; $-\text{OC}_7\text{F}_{14}\text{I}$; $-\text{OC}_8\text{F}_{16}\text{I}$; $-\text{OC}_9\text{F}_{18}\text{I}$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{20}\text{I}$;
15 $-\text{OCF}_1\text{H}_2$; $-\text{OC}_2\text{F}_3\text{H}_2$; $-\text{OC}_3\text{F}_5\text{H}_2$; $-\text{OC}_4\text{F}_7\text{H}_2$; $-\text{OC}_5\text{F}_9\text{H}_2$; $-\text{OC}_6\text{F}_{11}\text{H}_2$; $-\text{OC}_7\text{F}_{13}\text{H}_2$; $-\text{OC}_8\text{F}_{15}\text{H}_2$; $-\text{OC}_9\text{F}_{17}\text{H}_2$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{19}\text{H}_2$;
 $-\text{OCFCl}_2$; $-\text{OC}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_3\text{F}_5\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_4\text{F}_7\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_5\text{F}_9\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_6\text{F}_{11}\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_7\text{F}_{13}\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_8\text{F}_{15}\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_9\text{F}_{17}\text{Cl}_2$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{19}\text{Cl}_2$;
 $-\text{OCF}_1\text{Br}_2$; $-\text{OC}_2\text{F}_3\text{Br}_2$; $-\text{OC}_3\text{F}_5\text{Br}_2$; $-\text{OC}_4\text{F}_7\text{Br}_2$; $-\text{OC}_5\text{F}_9\text{Br}_2$; $-\text{OC}_6\text{F}_{11}\text{Br}_2$; $-\text{OC}_7\text{F}_{13}\text{Br}_2$; $-\text{OC}_8\text{F}_{15}\text{Br}_2$; $-\text{OC}_9\text{F}_{17}\text{Br}_2$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{19}\text{Br}_2$;
20 $-\text{OCF}_1\text{I}_2$; $-\text{OC}_2\text{F}_3\text{I}_2$; $-\text{OC}_3\text{F}_5\text{I}_2$; $-\text{OC}_4\text{F}_7\text{I}_2$; $-\text{OC}_5\text{F}_9\text{I}_2$; $-\text{OC}_6\text{F}_{11}\text{I}_2$; $-\text{OC}_7\text{F}_{13}\text{I}_2$; $-\text{OC}_8\text{F}_{15}\text{I}_2$; $-\text{OC}_9\text{F}_{17}\text{I}_2$; $-\text{OC}_{10}\text{F}_{19}\text{I}_2$;
 $-\text{CF}_3$; $-\text{C}_2\text{F}_5$; $-\text{C}_3\text{F}_7$; $-\text{C}_4\text{F}_9$; $-\text{C}_5\text{F}_{11}$; $-\text{C}_6\text{F}_{13}$; $-\text{C}_7\text{F}_{15}$; $-\text{C}_8\text{F}_{17}$; $-\text{C}_9\text{F}_{19}$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{21}$;
 $-\text{CF}_2\text{H}$; $-\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$; $-\text{C}_3\text{F}_6\text{H}$; $-\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$; $-\text{C}_5\text{F}_{10}\text{H}$; $-\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}$; $-\text{C}_7\text{F}_{14}\text{H}$; $-\text{C}_8\text{F}_{16}\text{H}$; $-\text{C}_9\text{F}_{18}\text{H}$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{H}$;
 $-\text{CF}_2\text{Cl}$; $-\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$; $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$; $-\text{C}_4\text{F}_8\text{Cl}$; $-\text{C}_5\text{F}_{10}\text{Cl}$; $-\text{C}_6\text{F}_{12}\text{Cl}$; $-\text{C}_7\text{F}_{14}\text{Cl}$; $-\text{C}_8\text{F}_{16}\text{Cl}$; $-\text{C}_9\text{F}_{18}\text{Cl}$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{Cl}$;
 $-\text{CF}_2\text{Br}$; $-\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}$; $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Br}$; $-\text{C}_4\text{F}_8\text{Br}$; $-\text{C}_5\text{F}_{10}\text{Br}$; $-\text{C}_6\text{F}_{12}\text{Br}$; $-\text{C}_7\text{F}_{14}\text{Br}$; $-\text{C}_8\text{F}_{16}\text{Br}$; $-\text{C}_9\text{F}_{18}\text{Br}$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{Br}$;
25 $-\text{CF}_2\text{I}$; $-\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$; $-\text{C}_3\text{F}_6\text{I}$; $-\text{C}_4\text{F}_8\text{I}$; $-\text{C}_5\text{F}_{10}\text{I}$; $-\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}$; $-\text{C}_7\text{F}_{14}\text{I}$; $-\text{C}_8\text{F}_{16}\text{I}$; $-\text{C}_9\text{F}_{18}\text{I}$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{I}$;
 $-\text{CF}_1\text{H}_2$; $-\text{C}_2\text{F}_3\text{H}_2$; $-\text{C}_3\text{F}_5\text{H}_2$; $-\text{C}_4\text{F}_7\text{H}_2$; $-\text{C}_5\text{F}_9\text{H}_2$; $-\text{C}_6\text{F}_{11}\text{H}_2$; $-\text{C}_7\text{F}_{13}\text{H}_2$; $-\text{C}_8\text{F}_{15}\text{H}_2$; $-\text{C}_9\text{F}_{17}\text{H}_2$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{H}_2$;
 $-\text{CFCl}_2$; $-\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$; $-\text{C}_3\text{F}_5\text{Cl}_2$; $-\text{C}_4\text{F}_7\text{Cl}_2$; $-\text{C}_5\text{F}_9\text{Cl}_2$; $-\text{C}_6\text{F}_{11}\text{Cl}_2$; $-\text{C}_7\text{F}_{13}\text{Cl}_2$; $-\text{C}_8\text{F}_{15}\text{Cl}_2$; $-\text{C}_9\text{F}_{17}\text{Cl}_2$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{Cl}_2$;
 $-\text{CF}_1\text{Br}_2$; $-\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}_2$; $-\text{C}_3\text{F}_5\text{Br}_2$; $-\text{C}_4\text{F}_7\text{Br}_2$; $-\text{C}_5\text{F}_9\text{Br}_2$; $-\text{C}_6\text{F}_{11}\text{Br}_2$; $-\text{C}_7\text{F}_{13}\text{Br}_2$; $-\text{C}_8\text{F}_{15}\text{Br}_2$; $-\text{C}_9\text{F}_{17}\text{Br}_2$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{Br}_2$; y
30 $-\text{CF}_1\text{I}_2$; $-\text{C}_2\text{F}_3\text{I}_2$; $-\text{C}_3\text{F}_5\text{I}_2$; $-\text{C}_4\text{F}_7\text{I}_2$; $-\text{C}_5\text{F}_9\text{I}_2$; $-\text{C}_6\text{F}_{11}\text{I}_2$; $-\text{C}_7\text{F}_{13}\text{I}_2$; $-\text{C}_8\text{F}_{15}\text{I}_2$; $-\text{C}_9\text{F}_{17}\text{I}_2$; $-\text{C}_{10}\text{F}_{19}\text{I}_2$.

Los fluoropolímeros iónicos comerciales adecuados para la presente invención son, por ejemplo, conocidos también con los nombres comerciales Fomblin®, (Solvay Solexis), Fluorolink® (Solvay Solexis), Krytox® (DuPont) y Demnum® (Daikin Kogyo Co. Ltd). Esos compuestos están disponibles en forma sustancialmente pura y también a veces se suministran como una microemulsión en agua, como Fomblin® FE 20C o Fomblin® FE 20 EG.

35

Las estructuras adecuadas de fluoropolímeros iónicos comerciales son como se indica a continuación:

Fluorolink® C y Fluorolink® C 10:

$\text{HOOC}-\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{OCF}_2)_m-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COOH}$ donde $m+n = 8$ a 45 y $m/n = 20$ a 1000

Fluorolink® F 10:

40 $\text{PO}(\text{OH})_{3-y}(\text{EtO})_x\text{CH}_2-\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{OCF}_2)_m-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}_2(\text{EtO})_x\text{PO}(\text{OH})_{3-y}$

donde $m+n = 8$ a 45 y $m/n = 20$ a 1000,

Krytox® 157 FSL



45

donde $n = 14$ ($M_n = 2\,500$), incluido Krytox® 157 FSM ($M_n = 3500-4000$) y Krytox® 157 FSH ($M_n = 7000-7500$), Demnum® SH

$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{COOH}$ (peso molecular 3500).

50

El componente que contiene un fluoropolímero iónico o uno de sus precursores puede ser un líquido viscoso a 60 °C con viscosidades que varían entre aproximadamente 5 mPa y aproximadamente 1 000 000 mPa, aproximadamente 10 mPa y aproximadamente 500 000 mPa o preferentemente entre aproximadamente 30 mPa y aproximadamente 50 000 mPa.

55

Los fluoropolímeros iónicos pueden ser insolubles en agua.

El peso equivalente de un fluoropolímero iónico se define como el peso molecular del fluoropolímero iónico dividido por el número de grupos iónicos presentes en el fluoropolímero.

60

El peso equivalente del fluoropolímero iónico en una realización varía entre 400 y 15 000 g/mol, en otra realización varía entre 500 y 10 000 g/mol, y aún en otra realización varía entre 700 y 8000 g/mol.

Si el peso equivalente es demasiado bajo, la solubilidad en agua puede ser demasiado alta. Si el peso equivalente

es demasiado alto las propiedades de procesamiento se deteriorarán.

El término “agente contraiónico” pretende indicar cualquier compuesto que tenga una carga iónica opuesta a la carga de los grupos iónicos del fluoropoliéster, exceptuando a H^+ y Na^+ .

El agente contraiónico y el fluoropoliéster iónico, después de mezclarse, forman un complejo en el cual la carga electrónica presente en los grupos iónicos del fluoropoliéster está equilibrada, al menos en parte, por la carga electrónica presente en el agente contraiónico, como se explica detalladamente a continuación. Dichos complejos, es decir la carga del fluoropoliéster iónico equilibrada con el agente contraiónico, estarán generalmente de manera que se forme una red de moléculas de fluoropoliéster iónico y especies de agente contraiónico que se extienda en todo el recubrimiento, de modo que el recubrimiento se pueda considerar como “entrecruzado”.

No obstante, con H^+ la formación de un complejo de ese tipo no es posible o no lo es en medida suficiente. Es bien sabido que los ácidos carboxílicos orgánicos existen fundamentalmente en forma dimérica con unión por hidrógeno. De manera similar, con Na^+ , el grado de formación del complejo es insuficiente, lo que nos lleva a preguntarnos acerca de la estabilidad y la durabilidad del recubrimiento sobre los sustratos de polímeros.

Con los sustratos metálicos y de óxidos metálicos, los agentes contraiónicos Na^+ producen superficies muy hidrófobas donde la porción del fluoropoliéster se extiende libremente hacia afuera y el extremo Na^+ está evidentemente sobre la superficie (US 6,638,622). Es probable que este comportamiento con superficies metálicas o de óxidos metálicos sea estable para asociarse con Na^+ . Pero con sustratos de polímeros el extremo Na^+ queda expuesto y la limitada formación del complejo no funciona para esta invención.

El agente contraiónico puede ser un ión metálico, como un ión metálico monovalente, bivalente, trivalente, tetravalente, polivalente, o un ión no metálico que tenga una o más cargas, como especies orgánicas cargadas que incluyen iones amonio, policationes orgánicas e iones de polímeros, como polímeros intrínsecamente conductores, o puede ser una mezcla de dos o más de esos iones. El agente contraiónico también puede ser un zwitterión, es decir un compuesto que tenga tanto cargas positivas como negativas.

El agente contraiónico se puede seleccionar de los grupos de iones orgánicos o iones metálicos no alcalinos.

En una realización, el agente contraiónico incluye un ión metálico, excluido el Na^+ , que tenga una carga de +1, +2, +3 o +4, como los que se encuentran en los cationes de metales alcalinos, cationes de metales alcalinotérreos, iones de metales de transición y cationes de metales lantánidos.

En la realización en la que el agente contraiónico contiene iones metálicos, éstos se pueden seleccionar entre los cationes de metales alcalinotérreos, Al^{3+} , iones de metales de transición y cationes de metales lantánidos.

Los ejemplos de iones metálicos adecuados incluyen Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} y Co^{2+} .

Cuando se desea que el artículo recubierto tenga propiedades antimicrobianas, el agente contraiónico puede incluir iones que tengan actividad antimicrobiana.

En otra realización del artículo antimicrobiano, el agente contraiónico puede consistir en iones que tengan actividad antimicrobiana.

La expresión “actividad antimicrobiana” según se usa en este documento pretende indicar cualquier actividad que elimine microorganismos como bacterias, hongos, virus, etc.

Por ejemplo, los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden los iones Ag , Au , Pt , Pd , Ir y Cu , Sn , Bi y Zn , especies orgánicas cargadas, un zwitterión o un policatione como especies catiónicas orgánicas, por ejemplo polielectrolitos catiónicos, cationes de amonio cuaternario N-alquilados y sus derivados, polímeros de 4-vinilpiridina N-alquilada, etilenimina cuaternizada, derivados de ácido acrílico cuaternizado y sus copolímeros.

Los monómeros adecuados para especies orgánicas cargadas, un zwitterión o un policatione, comprenden monómeros catiónicos como sales de amonio cuaternario de acrilamida, metilacrilamida, acrilato, metacrilato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiperidina, 4-vinilpiperidina, vinilamina o dialilamina, sustituidas.

Los policationes preferidos son poli(4-vinilpiridina) incluidas poli(4-vinilpiridina) alquilada, polietilenimina (PEI) y PEI sustituida con alquilo, poli(dialildimetilamonio) (PDADMA), poli(clorhidrato de alilamina), polivinilamina, y sus copolímeros y mezclas.

En otro aspecto, los policationes pueden incluir al menos un ion de amina cuaternaria.

El uso de policationes como agentes contraiónicos es adecuado para mejorar las propiedades antimicrobianas del recubrimiento, especialmente en las membranas, papel y tejidos y en el campo de ajuste de la permeabilidad así como para la modificación de la superficie para unir especies activas.

5 En una realización, los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag, Au, Pt, Pd, Ir y Cu, Sn Bi y/o Zn, en otra realización los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag, Cu y/o Zn, y aún en otra realización los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag.

10 En la realización en la que los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden o consisten en iones Ag (Ag^+), los recubrimientos se pueden preparar por incorporación de acetato de plata, carbonato de plata, nitrato de plata, lactato de plata, citrato y óxidos de plata así como sus mezclas y derivados, como precursores de Ag^+ en la mezcla para preparar el recubrimiento.

15 También es posible y puede ser ventajoso para una efectividad específica, usar la combinación de los iones mencionados antes que tienen actividad antimicrobiana, como combinaciones de plata y cobre, plata y zinc, plata y polielectrolitos catiónicos.

20 En las realizaciones en las que los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag, Au, Pt, Pd, Ir y Cu, Sn, Bi y/o Zn, los iones que tienen actividad antimicrobiana pueden comprender opcionalmente otras especies orgánicas cargadas, un zwitterión o un polication como especies catiónicas orgánicas, por ejemplo polielectrolitos catiónicos y cationes de amonio cuaternario N-alquilados y derivados, polímeros de 4-vinilpiridina N-alquilada, etilenimina cuaternizada, derivados del ácido acrílico cuaternizado y sus copolímeros.

25 Cuando el recubrimiento funcional deba soportar ambientes agresivos como agua o solventes orgánicos, el agente contraiónico puede consistir en iones metálicos multivalentes porque se sabe que forman redes iónicas multidimensionales que se puede esperar que sean particularmente estables.

30 En otra realización del artículo de la invención, el agente contraiónico incluye o consiste en nanopartículas cargadas superficialmente.

Aún en otra realización, el agente contraiónico consiste en nanopartículas cargadas superficialmente.

35 Las múltiples cargas presentes en las nanopartículas cargadas superficialmente forman un complejo con múltiples puntos de interacción con el fluoropolímero iónico, que producen un recubrimiento estable.

Los ejemplos de dichas nanopartículas incluyen nanopartículas de sales orgánicas coloidales, polímeros orgánicos coloidales, poliestirenosulfonato, colorantes y tintes, y polímeros intrínsecamente conductores, ICP.

40 A las nanopartículas sin carga se las puede dotar de cargas superficiales recubriéndolas con polielectrolitos como polielectrolitos catiónicos, por ejemplo polietilenimina (PEI).

45 Si las nanopartículas contienen grupos funcionales superficiales tratándolas, por ejemplo, con compuestos orgánicos como ácidos carboxílicos, sulfatos, fosfatos, silanos, dioles y polioles, se puede usar, por ejemplo, un polielectrolito catiónico para formar un puente entre las nanopartículas y un fluoropolímero cargado aniónicamente.

Las nanopartículas cargadas superficialmente son típicamente moléculas orgánicas insolubles en agua en forma de moléculas individuales, coloides, oligómeros o polímeros.

50 El tamaño de esas nanopartículas cargadas superficialmente dispersas en un líquido, en una realización, es entre 5 y 500 nm, en otra realización, es entre 10 y 200 nm, y aún en otra realización, es entre 20 y 100 nm.

55 El tamaño de las partículas de las nanopartículas cargadas superficialmente dispersas en un líquido como agua, se puede medir con la técnica láser Doppler. Por ejemplo, Ormecon™, una dispersión de polianilina, está disponible en forma de partículas de 10 a 100 nm medidas por la técnica láser Doppler.

Las nanopartículas cargadas superficialmente, en una realización, incluyen un polímero intrínsecamente conductor.

60 La expresión "polímero intrínsecamente conductor" (ICP) pretende indicar polímeros orgánicos que contienen sistemas enlazados policonjugados como enlaces dobles y triples y anillos aromáticos, que han sido dopados con dopantes dadores o aceptores de electrones para formar un complejo de transferencia de carga con una conductividad eléctrica de al menos aproximadamente 10^5 S/cm por el método de cuatro sondas en línea.

Los dopantes actúan como agentes contraiónicos que equilibran la carga del ICP, y también mantienen al ICP disperso en agua.

Esos dopantes son principalmente materiales aniónicos solubles en agua como iones individuales, tensioactivos aniónicos, polielectrolitos aniónicos que incluyen ácido poliacrílico, ácido poliestirenosulfónico y sus derivados o combinaciones

5 Los ejemplos de ICP son ICP preparados a partir de polímeros como polianilina y polianilinas sustituidas, polipirrol y polipirroles sustituidos, poliacetileno y poliacetilenos sustituidos, politiofeno y politiofenos sustituidos, polifenileno como poliparafenileno y poli(para)fenilenos sustituidos, poliazina y poliazinas sustituidas, sulfuro de poli-p-fenileno y sulfuros de poli-p-fenileno sustituidos, así como sus mezclas y/o copolímeros.

10 Los polímeros intrínsecamente conductores que se pueden adquirir en el comercio son poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT suministrado por H.C. Starck, GmbH y denominado Clevios™ P o PH ahora (antes Baytron®, Baytron®-P o -PH). A modo de ejemplo también se pueden mencionar politiofenos como politienotiofeno, polianilina (Covion Organic Semiconductors GmbH - Frankfurt y Ormecon™ - Ammersbek), polipirrol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), poliacetilenos, y sus combinaciones. También se pueden usar como polímeros intrínsecamente conductores poliacetileno, poli(pirrol N-sustituido), poli(anilina N-sustituida), poli(para-fenileno), poli(sulfuro de fenileno) incluidos sus sistemas dopantes.

20 El uso de polímeros intrínsecamente conductores como agentes contraiónicos produce recubrimientos con excelente respirabilidad y es particularmente ventajoso para recubrir la superficie externa e interna de los poros y/o para recubrimientos ultradelgados sobre sustratos, especialmente sustratos de fluoropolímeros

El uso de polímeros intrínsecamente conductores como agentes contraiónicos permite además la producción de recubrimientos con un excelente equilibrio de las propiedades antiestáticas, retraso del fuego y al mismo tiempo respirabilidad.

25 Por otra parte, el uso de polímeros intrínsecamente conductores produce recubrimientos muy antiestáticos con excelentes propiedades de adherencia. Además, los polímeros intrínsecamente conductores se pueden usar para recubrimientos oleófilos.

30 Los polímeros intrínsecamente conductores están disponibles como nanopartículas pequeñas estabilizadas en dispersiones a base de agua o formulaciones orgánicas.

35 En una realización, se usan dispersiones acuosas de [poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonato)] polímeros intrínsecamente conductores en forma de nanopartículas como en Clevios™ P o PH (antes Baytron® P o PH).

El tamaño de las nanopartículas dispersas, que están consecuentemente hinchadas, en una realización, es entre 5 y 500 nm, en otra realización, es entre 10 y 200 nm, y aún en otra realización, es entre 20 y 100 nm.

40 El tamaño de partícula de las nanopartículas dispersas de polímeros intrínsecamente conductores se puede medir con la técnica de láser Doppler. Por ejemplo, Ormecon™, una dispersión de polianilina, está disponible en forma de partículas de 10 a 50 nm medidas por la técnica láser Doppler.

45 Además, el tamaño medio de las nanopartículas dispersas, en una realización, es entre 5 y 500 nm, en otra realización, es entre 10 y 200 nm, y aún en otra realización, es entre 20 y 100 nm.

50 El tamaño medio de partícula hinchada de las nanopartículas dispersas de polímeros intrínsecamente conductores se puede medir por ultracentrifugación. Por ejemplo, las calidades de Clevios™ P (antes Baytron® P) se midieron por ultracentrifugación y los resultados se informan en S. Kirchmeyer, K. Reuter en J. Mater. Chem., 2005, 15, 2077-2088.

En el recubrimiento final, el fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico estarán presentes en forma de un complejo.

55 En una realización, la cantidad de agente contraiónico, o de su precursor, se selecciona de modo que la cantidad de agente contraiónico esté entre 0,05 y 1,0 equivalentes de carga, en otra realización entre 0,1 y 0,99 equivalentes de carga, aún en otra realización entre 0,15 y 0,95 equivalentes de carga, todavía en otra realización entre 0,2 y 0,90, y aún en otra realización más preferente, entre más de 0,5 y 0,90 equivalentes de carga de la cantidad de grupos iónicos presentes en el fluoropoliéter iónico en el recubrimiento final.

60 Esto significa que en esas realizaciones 5 a 100%, 10 a 99%, 15 a 95%, 20 a 90% y más de 50 a 90%, respectivamente, de las cargas iónicas del fluoropoliéter iónico en el recubrimiento final, están equilibradas por las cargas iónicas del polímero intrínsecamente conductor, y consecuentemente en esas realizaciones 5 a 100%, 10 a 99%, 15 a 95%, 20 a 90%, y más de 50 a 90%, respectivamente, del fluoropoliéter iónico en el recubrimiento final, está entrecruzado por el polímero intrínsecamente conductor, y por lo tanto en forma de un complejo.

5 Si la cantidad de agente contraiónico es demasiado baja, la funcionalidad, por ejemplo antimicrobiana, hidrofiliidad, conductividad eléctrica o color del recubrimiento será comparativamente baja. Por otra parte, si la cantidad de agente contraiónico es demasiado alta, el agente contraiónico estará incrustado en las cadenas del polímero del fluoropoliéter iónico sin contribuir a la formación del complejo, conduciendo por ejemplo a la lixivialidad del recubrimiento.

10 La cantidad de polímero intrínsecamente conductor seleccionada para proporcionar un equilibrio de carga en el rango de 5 a 100%, en el rango de 10 a 99%, en el rango de 15 a 95%, en el rango de 20 a 90%, y en el rango de más de 50 a 90%, respectivamente, hace posible la producción de recubrimientos con un equilibrio único de las propiedades que incluyen antiestática, retraso del fuego, respirabilidad, resistencia química y propiedades mecánicas.

15 Si más del 50% de las cargas iónicas del fluoropoliéter iónico en el recubrimiento final están equilibradas por las cargas iónicas del agente contraiónico y en consecuencia entrecruzadas, se puede lograr una reducción drástica de la absorción de agua y en consecuencia de la hinchazón.

20 Por ejemplo, si más del 50% de las cargas iónicas del fluoropoliéter iónico en el recubrimiento final están equilibradas por las cargas iónicas de un agente contraiónico metálico bivalente y consecuentemente formando un complejo, se puede lograr un aumento drástico de la humectación por agua y en consecuencia del flujo de agua.

Debido a la formación de complejos por los componentes, el fluoropolímero iónico y las nanopartículas cargadas superficialmente, el recubrimiento tiene una conductividad eléctrica comparativamente alta pero una conductividad para los protones comparativamente baja.

25 El recubrimiento en el artículo de la presente invención puede ser un "recubrimiento externo", es decir un recubrimiento que está presente como una capa sustancialmente continua ("recubrimiento monolítico"), o discontinua por ejemplo según un patrón de puntos sobre la superficie externa del sustrato, y/o un "recubrimiento interno", es decir un recubrimiento presente en la superficie interna o externa de los poros de un sustrato poroso, pero que no los ocluye.

30 El recubrimiento también puede rellenar completamente los poros del sustrato poroso, es decir, el recubrimiento puede estar totalmente embebido en el sustrato, ocluyendo así los poros.

35 Un recubrimiento externo, por ejemplo monolítico, puede estar presente en un lado o en ambos lados de un sustrato.

Un recubrimiento monolítico también puede formar
 a) una capa intermedia entre dos sustratos, por ejemplo dos membranas microporosas o una membrana microporosa y una capa tejida, o
 b) parte de una multicapa aplicada sobre un sustrato, por ejemplo una capa entre otros dos recubrimientos o el recubrimiento superior en la parte más externa de la superficie.

40 La figura 1a muestra un dibujo esquemático de un recubrimiento monolítico 30 en forma de una capa sobre una superficie externa de un sustrato 20.

45 Como el recubrimiento monolítico es generalmente hermético, en el caso de un sustrato poroso, el flujo de aire a través del artículo recubierto será impedido por un recubrimiento monolítico. Por "capa hermética" y por "impedir el flujo de aire" se quiere decir que no se observa flujo de aire durante al menos dos minutos, según se determina por la prueba de Gurley que se describe en la parte experimental.

50 El espesor del recubrimiento final para los recubrimientos monolíticos en una realización está en el rango de 0,05 a 25 micrómetros. Dentro de ese rango, una persona con experiencia podrá encontrar el espesor más adecuado dependiendo del uso al que está destinado.

55 Para lograr un equilibrio extraordinario de las propiedades del sustrato recubierto, como MVTR y antiestática, MVTR y oleofobicidad, MVTR y protección contra la llama, el espesor del recubrimiento para los recubrimientos monolíticos puede estar en el rango de 0,075 a 25 micrómetros.

Si la capa es más delgada que 0,05 micrómetro la durabilidad del recubrimiento será baja.

60 En una realización, el depósito del recubrimiento final sobre el sustrato es de 0,1 a 10 g/m², basado en la superficie externa del sustrato.

Por ejemplo, el menor depósito para un recubrimiento monolítico sobre ePTFE comienza habitualmente en 0,3 g/m² sobre una membrana.

El depósito y el espesor del recubrimiento afectarán la durabilidad y respirabilidad (MVTR) y se deben ajustar dependiendo del uso al que está destinado.

5 La respirabilidad o velocidad de transporte del vapor de agua de sustratos porosos con recubrimiento monolítico, como películas de ePTFE, se caracteriza por el valor de MVTR. Normalmente, la MVTR de un sustrato, en particular un sustrato de ePTFE, con un recubrimiento monolítico sobre la membrana porosa será superior a 25 000 g/m² en 24 h. En una realización, la MVTR se ajusta para ser superior a 40 000 g/m² en 24 h y en otra realización, la MVTR es superior a 60 000 g/m² en 24 h.

10 La MVTR del artículo recubierto de la invención permanece alta a una humedad relativamente baja.

En la figura 1b se muestra un dibujo esquemático de un recubrimiento interno presente sobre la superficie interna y externa de los poros 20 en un sustrato poroso 30.

15 Dicho recubrimiento interno está en forma de un recubrimiento permeable al aire, es decir el recubrimiento está presente sobre las superficies interna y externa de los poros del sustrato sin, no obstante, ocluir los poros.

20 El recubrimiento interno produce un sustrato poroso permeable al aire después del recubrimiento, siempre que, por supuesto, no se aplique otro recubrimiento monolítico al sustrato que impida el flujo de aire. Por permeabilidad al aire se debe comprender la observación de un cierto volumen de aire a través de un área definida del material, según se determina por la prueba de Gurley que se describe más adelante. Los recubrimientos internos permiten la construcción de andamios permeables al aire con superficies funcionalizadas, particularmente sobre sustratos microporosos como, por ejemplo, membranas delgadas.

25 El espesor de un recubrimiento interno, en una realización, es superior a 0,05 micrómetro.

Los recubrimientos internos se pueden aplicar a sustratos ultradelgados con un espesor inferior a 500 nanómetros y también se pueden aplicar a sustratos ultradelgados con un espesor inferior a 250 nanómetros.

30 Los recubrimientos internos se pueden aplicar además para el recubrimiento de membranas microporosas como ePTFE. Para un recubrimiento interno, el tamaño del poro a flujo medio de ePTFE puede estar entre 0,05 micrómetros y 15 micrómetros, en otra realización puede estar entre 0,1 micrómetros y 10 micrómetros.

35 En otra realización, el recubrimiento se forma sobre un sustrato poroso de modo que todos los poros se rellenan completamente, es decir se embeben totalmente, con el material del recubrimiento, y en consecuencia los poros se ocluyen.

40 Los recubrimientos totalmente embebidos se aplican principalmente a sustratos ultradelgados. Por lo tanto, un recubrimiento totalmente embebido se puede aplicar a un sustrato con un espesor de 25 micrómetros o menor, o se puede aplicar a un sustrato con un espesor de 15 micrómetros o menor. Se pueden preparar construcciones más gruesas poniendo capas de esos artículos totalmente embebidos.

45 Por supuesto, uno o más recubrimientos externos, por una parte, y recubrimientos internos o recubrimientos totalmente embebidos, por otra parte, se pueden aplicar a) simultáneamente y/o b) paso a paso a un sustrato. Por ejemplo, un sustrato poroso puede tener un recubrimiento monolítico sobre al menos una superficie externa y un recubrimiento interno dentro de los poros.

50 La hidrofiliidad e hidrofobicidad de un sustrato de polímero recubierto se pueden fijar fácilmente mediante selección del agente contraiónico y mediante selección del fluoropolíéter iónico. Por ejemplo, en el estado anterior de la técnica usar polímeros intrínsecamente conductores recubriendo las superficies, crea superficies hidrófilas fácilmente humectables por agua. Pero según la invención, usar, por ejemplo, polímeros intrínsecamente conductores como agente contraiónico aumenta la hidrofobicidad de la superficie.

55 La presente invención permite la producción de artículos oleóforos que tienen un mejor índice de aceite. El índice de aceite (método de prueba AATCC 118-2000) describe cuán fuertemente una superficie porosa repele los aceites. Un índice de aceite alto es fuertemente repelente de los aceites. Los artículos oleóforos se caracterizan habitualmente por índices de aceite mayores que o iguales a 2, o incluso mayores que 4, es decir los recubrimientos en la superficie del artículo repelen preferentemente cualquier líquido con una tensión superficial superior a 30 mN/m (índice de aceite 2) o incluso superior a 25 mN/m (índice de aceite 4).

60 La invención permite la producción de recubrimientos que, en una realización, producen una resistencia superficial inferior a 10¹¹ Ohm/cuadrado, en otra realización, producen una resistencia superficial inferior a 10⁹ Ohm/cuadrado y aún en otra realización, producen una resistencia superficial inferior a 10⁸ Ohm/cuadrado, p. ej. entre 10⁴ y 10⁸ Ohm/cuadrado.

Además, es posible proporcionar un artículo antiestático de conformidad con la invención, por lo cual la superficie del artículo recubierto tiene un tiempo de caída de la carga a 20% de humedad relativa de menos de 5 segundos, según se mide por DIN EN 1149-3. Esos tiempos de caída de la carga bajos, se pueden lograr mediante el uso de polímeros intrínsecamente conductores como agentes contraiónicos. Con politiofenos se obtienen tiempos de caída de la carga particularmente bajos.

Es posible producir el artículo de conformidad con la invención que tenga un recubrimiento que contenga un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico, aplicando en un primer paso un precursor del fluoropoliéter iónico sobre el sustrato. En un segundo paso se puede realizar una reacción de intercambio iónico después del recubrimiento.

Sin embargo, en una realización se usa un proceso para la producción de un recubrimiento sobre un sustrato que comprende los pasos de: a) preparar una mezcla de un fluoropoliéter iónico o uno de sus precursores y un agente contraiónico o uno de sus precursores; y b) aplicar la mezcla preparada en el paso a) sobre un sustrato.

En este proceso, en un primer paso (paso a)) se prepara una mezcla de un fluoropoliéter iónico o uno de sus precursores y un agente contraiónico o uno de sus precursores en cualquiera de las realizaciones descritas antes. Se lleva a cabo la mezcla de los componentes hasta que se obtiene una mezcla homogénea, es decir todos los componentes están distribuidos uniformemente en ella.

La secuencia de reacción de la producción de la mezcla de los componentes en un primer paso y de la aplicación de la mezcla sobre el sustrato únicamente en un segundo paso subsiguiente, hace posible una mezcla a fondo de los componentes y en consecuencia una distribución enteramente homogénea y uniforme de los dos componentes en la mezcla y, consecuentemente, también en el recubrimiento final. Esto a su vez es importante para obtener las propiedades deseadas. Además, mediante el paso de premezcla se asegura que el recubrimiento tenga una buena durabilidad en el sustrato y ninguno de los componentes, en particular el agente contraiónico, se lixivie fácilmente por contacto con agua.

La mezcla del paso a) puede estar en forma líquida. Esto puede ser así porque la mezcla de los componentes es líquida en sí, o porque uno o todos los componentes fueron disueltos, emulsionados o dispersados en un solvente.

La mezcla de los componentes como líquido, en una realización, tiene una viscosidad superior a 50 mPa, en otra realización tiene una viscosidad superior a 60 mPa y aún en otra realización tiene una viscosidad superior a 70 mPa a 25 °C.

La mezcla de recubrimiento que contiene el fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico puede tener una tensión superficial menor de aproximadamente 35 mN/m, o puede tener una tensión superficial menor de 30 mN/m, o puede incluso tener una tensión superficial menor de 20 mN/m.

Normalmente, el complejo de dos componentes puede tener una tensión superficial menor de aproximadamente 30 mN/m.

Dichas tensiones superficiales bajas de las formulaciones del fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico son útiles para recubrir sustratos de polímeros, particularmente fluoropolímeros como PTFE, que tienen energías superficiales muy bajas. Para la mayoría de las aplicaciones, no se requieren aditivos en el recubrimiento.

El fluoropoliéter iónico o su precursor pueden estar presentes en la mezcla en una concentración de más de 80% en peso, o más de 90% en peso, o incluso más de 95% en peso si el segundo componente, el agente contraiónico, consiste en iones pequeños de una masa atómica hasta 50.

El fluoropoliéter iónico o su precursor puede estar presente en la mezcla en una concentración de más de 70% en peso, o más de 80% en peso, o incluso más de 85% en peso si el segundo componente, el agente contraiónico, consiste en iones de una masa atómica hasta 150.

El fluoropoliéter iónico o su precursor puede estar presente en la mezcla en una concentración de más de 40% en peso, o más de 50% en peso, o incluso más de 55% en peso si el segundo componente, el agente contraiónico, consiste en especies iónicas de peso molecular hasta 800 g/mol.

Además, el agente contraiónico o su precursor puede estar presente en la mezcla en una concentración de 2,5 a 4,5% en peso si el segundo componente, el agente contraiónico, consiste en iones pequeños de una masa atómica hasta 50.

Aún más, el agente contraiónico o su precursor puede estar presente en la mezcla en una concentración de 8,0 a 14% en peso si el segundo componente, el agente contraiónico, consiste en iones de masa atómica hasta 150.

Finalmente, el agente contraiónico o su precursor puede estar presente en la mezcla en una concentración de 25 a 45% en peso si el segundo componente, el agente contraiónico, consiste en especies iónicas de peso molecular hasta 800 g/mol.

5 Como se mencionó, los precursores del fluoropoliéter iónico y los agentes contraiónicos son compuestos que se pueden transformar en fluoropoliéter iónico y agentes contraiónicos, respectivamente, mediante reacciones químicas simples.

10 Habitualmente en el paso a) del proceso, se preparará una mezcla de los precursores del fluoropoliéter iónico y/o el agente contraiónico. Después esta mezcla se someterá a condiciones bajo las cuales tiene lugar la reacción de los precursores para dar el fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico finales antes de la aplicación de la mezcla sobre el sustrato.

15 La mezcla puede contener por lo tanto el fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico y no sólo sus precursores antes de recubrir el sustrato en el paso b).

20 Por ejemplo, se puede preparar una mezcla con un componente que sea un precursor de un fluoropoliéter que tenga grupos -COO^- . En este precursor, esos grupos tienen átomos de H que están unidos covalentemente al grupo -COO^- de modo que este grupo no está en la forma que tiene una carga eléctrica. Como segundo componente, se puede usar un precursor del agente contraiónico Mg^{2+} que podría ser acetato de magnesio. Ambos componentes se pueden mezclar en forma líquida a temperatura ambiente, pero los precursores no reaccionarán en esas condiciones.

25 En este ejemplo, la mezcla se puede calentar hasta una temperatura en que tenga lugar la reacción entre los precursores de modo que se evapore ácido acético de la mezcla y se forme el complejo de fluoropoliéter que tiene grupos -COO^- e iones Mg^{2+} .

30 Sin embargo, la mezcla de los precursores del fluoropoliéter iónico y/o el agente contraiónico también se puede aplicar al sustrato. Para obtener el complejo final, el sustrato recubierto se debe someter a condiciones bajo las cuales tenga lugar una reacción del o de los precursores para formar el complejo de fluoropoliéter iónico con un agente contraiónico.

35 Cuando el fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico se mezclan, ya sea después de su formación a partir del o de los precursores, o cuando se mezclan como tales, se forma un complejo del fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico en el cual las cargas iónicas del fluoropoliéter están al menos en parte equilibradas por las cargas iónicas del agente contraiónico. Se cree que esto conduce al rearreglo de las moléculas del fluoropoliéter, o al menos de sus grupos iónicos, y de las especies del agente contraiónico, en la mezcla. Este rearreglo puede formar una red en todo el recubrimiento y en consecuencia un tipo de "entrecruzamiento" del fluoropoliéter iónico con las especies del agente contraiónico dentro de la mezcla.

40 Esta formación del complejo causa por ejemplo un aumento en la viscosidad de la mezcla líquida donde el fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico como tales, se mezclan antes de aplicar la mezcla al sustrato.

45 En el recubrimiento final, en todos los casos, el fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico estarán presentes en forma de dicho complejo.

50 Habitualmente, la mezcla que contiene el complejo del fluoropoliéter iónico y el agente contraiónico presente sobre el sustrato, se calentará o se secará, especialmente si la mezcla aplicada contiene el complejo del fluoropoliéter iónico, y el agente contraiónico todavía contiene un solvente. Este paso de secado se puede efectuar mediante técnicas conocidas en el área, como reducción de la presión, calentamiento y sus combinaciones.

El recubrimiento después del paso b) se puede calentar hasta una temperatura de 100 a 200 °C, en otra realización, se puede calentar hasta 150 a 190 °C, y aún en otra realización, se puede calentar hasta 160 a 180 °C.

55 Si la temperatura es demasiado baja, el tiempo de producción será inaceptablemente prolongado. Si la temperatura es demasiado alta, podría ocurrir degradación del polímero y se podría obtener un recubrimiento no uniforme.

Además, en una realización, la presión externa es la presión de aire normal.

60 A continuación, se describen realizaciones específicas del artículo de la invención. Esas realizaciones también son parte de la invención. A menos que se indique lo contrario, las realizaciones de la mezcla, sus componentes y el recubrimiento descritas antes, se aplican también en estas realizaciones específicas del artículo.

En una primera realización, se obtiene un artículo que contiene un recubrimiento antimicrobiano muy estable en

agua.

En esta realización, el recubrimiento contiene un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico que comprende iones que tienen actividad antimicrobiana.

La expresión "actividad antimicrobiana" según se usa en este documento, pretende indicar cualquier actividad que elimine microorganismos como bacterias, hongos, virus, etc.

Por ejemplo, los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden los iones Ag, Au, Pt, Pd, Ir y Cu, Sn, Bi y Zn, y especies orgánicas cargadas, un zwitterión o un polication como especies orgánicas catiónicas, por ejemplo polielectrolitos catiónicos, cationes de amonio cuaternario N-alquilados y derivados, polímeros de 4-vinilpiridina N-alquilada, etilenimina cuaternizada, derivados de ácido acrílico cuaternizado y sus copolímeros.

El uso de dichos recubrimientos proporciona propiedades antimicrobianas en combinación con una mayor oleofobicidad. Esos recubrimientos pueden además evitar la acumulación de biopelículas y/o permitir el combate de biopelículas. Las biopelículas son agregados complejos de microorganismos marcados por la excreción de una matriz protectora y adherente.

Estas realizaciones son particularmente atractivas en el caso de recubrimientos internos porque el lado interno y externo del artículo está protegido de las bacterias y/o la biopelícula. Por lo tanto, otras propiedades, como la respirabilidad y la permeabilidad al aire se conservan durante un tiempo prolongado.

Los monómeros adecuados para las especies orgánicas cargadas, un zwitterión o un polication comprenden monómeros catiónicos como sales de amonio cuaternario de acrilamida, metacrilamida, acrilato, metacrilato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiperidina, 4-vinilpiperidina, vinilamina o dialilamina, sustituidas.

Las realizaciones de policationes son poli(4-vinilpiridina) incluidas poli(4-vinilpiridina) alquilada, polietilenimina (PEI) y PEI sustituida con alquilo, poli(dialildimetilamonio) (PDADMA), poli(clorhidrato de alilamina), polivinilamina, y sus copolímeros y mezclas.

En otro aspecto, los policationes pueden comprender al menos un ión amina cuaternaria.

El uso de policationes como agentes contraiónicos es adecuado para aumentar las propiedades antimicrobianas del recubrimiento, particularmente sobre membranas, papel y tejidos y en el campo del ajuste de la permeabilidad, así como para modificaciones de la superficie para unir especies activas.

En una realización, los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag, Au, Pt, Pd, Ir y Cu, Sn, Bi y/o Zn, en otra realización los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag, Cu y/o Zn, y aún en otra realización los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag.

En una realización en la que los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag (Ag^+), los recubrimientos se pueden preparar mediante incorporación de acetato de plata, carbonato de plata, nitrato de plata, lactato de plata, citrato y óxidos de plata, así como sus mezclas y derivados, como precursores de Ag^+ en la mezcla para preparar el recubrimiento.

También es posible y puede ser ventajoso para una efectividad específica usar combinaciones de los iones mencionados antes que tienen actividad antimicrobiana, como combinaciones de plata y cobre, plata y zinc, plata y polielectrolitos catiónicos.

En las realizaciones en las que los iones que tienen actividad antimicrobiana comprenden iones Ag, Au, Pt, Pd, Ir y Cu, Sn, Bi y/o Zn, los iones que tienen actividad antimicrobiana pueden incluir opcionalmente además, especies orgánicas cargadas, un zwitterión o un polication como especies orgánicas catiónicas, por ejemplo polielectrolitos catiónicos, cationes de amonio cuaternario N-alquilados y derivados, polímeros de 4-vinilpiridina N-alquilada, etilenimina cuaternizada, derivados de ácido acrílico cuaternizado y sus copolímeros.

El recubrimiento se puede utilizar en artículos de consumo útiles para cuidados de la salud, tales como embalajes estériles, ropa y calzado, productos de higiene personal, dispositivos médicos como catéteres, implantes, tubos, cierres de heridas que incluye hilo de sutura y apósitos, filtros de aire, filtros de agua y líquidos, etc.

En esta realización, la invención permite la producción de artículos recubiertos que pasan la prueba de "zona de inhibición" durante 24 h, o incluso durante 48 h o más.

Dependiendo de la forma de recubrimiento, recubrimiento monolítico y/o interno, las propiedades de flujo de aire también se pueden ajustar fácilmente. En el caso de recubrimientos internos, es particularmente ventajoso que la

formación de biopelículas sobre la superficie y dentro de los poros esté inhibida.

Los artículos de esta realización se ilustran en más detalle en los ejemplos 1 a 7.

5 En una segunda realización del artículo de la invención, se obtiene un artículo antiestático, en particular un artículo que contiene una tela antiestática. Los artículos antiestáticos como prendas o filtros se usan para minimizar las chispas de la electricidad estática.

10 En esta realización, el recubrimiento contiene un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico que contiene nanopartículas cargadas superficialmente.

En una realización, las nanopartículas cargadas superficialmente son un polímero intrínsecamente conductor (ICP).

15 Es particularmente ventajoso en esta realización que los grupos iónicos del fluoropoliéter iónico actúen como un solvente no volátil, no lixivante y como un dopante estable para el ICP. Sin el dopante, el ICP perdería conductividad en el tiempo.

Esos recubrimientos tienen una extraordinaria adherencia al sustrato.

20 Por ejemplo, se puede usar una dispersión acuosa de [poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonato)] como ICP por ejemplo en Clevios® P o PH (antes Baytron® P o PH)

El artículo de esta realización se ilustra en el ejemplo 17.

25 En una tercera realización, se obtiene un artículo que contiene un recubrimiento de gran oleofobicidad. En esta realización, el recubrimiento comprende un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico que contiene un ión seleccionado entre agentes contraiónicos monovalentes (que no sean Na^+) o bivalentes/polivalentes o cualquiera de sus combinaciones.

30 La tercera realización permite proporcionar un recubrimiento con un equilibrio único de extremadamente elevada adherencia del recubrimiento al sustrato y gran oleofobicidad.

35 La repelencia a los líquidos del lado recubierto de un sustrato en la tercera realización, cuando están recubiertos en forma monolítica, es mayor o igual a la de los líquidos con una tensión superficial de 29,6 mN/m, o mayor o igual a la de los líquidos con una tensión superficial de 26,4 mN/m. Este efecto es proporcionado presumiblemente por el complejo del agente contraiónico y el fluoropoliéter iónico.

40 El índice de aceite de un sustrato poroso cuando el recubrimiento está presente en la superficie interna de los poros en la tercera realización, es mayor o igual que 1 o incluso mayor o igual que 2.

Los artículos de esta realización se ilustran más detalladamente en los ejemplos 8 a 15.

45 En una cuarta realización se proporciona un artículo que tiene una rápida humectabilidad por agua. En esta realización, el recubrimiento contiene un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico que comprende un ión seleccionado entre Me^+ (que no sea Na^+), Me^{2+} , Me^{3+} o cualquiera de sus combinaciones.

En esta realización, el agente contraiónico puede comprender un ión seleccionado entre Me^{2+} .

50 El recubrimiento rápidamente humectable se puede aplicar sobre un sustrato poroso como ePTFE.

En una realización, el recubrimiento rápidamente humectable se aplica como un recubrimiento interno.

55 La selección de esos iones metálicos como agentes contraiónicos proporciona un recubrimiento con excelente adherencia al sustrato así como estabilidad.

En una quinta realización, se obtiene un artículo con un recubrimiento que proporciona un color.

60 En esta realización el fluoropoliéter iónico puede contener al menos un grupo carboxílico y el agente contraiónico puede contener un colorante catiónico, como un acetato.

La presente invención también se refiere al uso de un artículo de cualquiera de las realizaciones descritas antes, para la fabricación de una prenda o un elemento filtrante, y para el uso de una composición de un complejo que contenga un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico para el recubrimiento de un sustrato de polímero.

La presente invención se ilustrará en más detalle a través de los ejemplos descritos más adelante y por referencia a las figuras siguientes:

Figura 1 a:

5 Vista esquemática en sección de un artículo (10) que tiene un sustrato de polímero poroso (20) y un recubrimiento monolítico (30) sobre éste.

Figura 1b:

10 Vista esquemática de un artículo (10) que tiene un sustrato de polímero poroso (20) y un recubrimiento (30) sobre éste, que está presente en la superficie interna y externa de los poros ("recubrimiento interno").

Figura 2:

15 Fotografía de SEM (microscopía electrónica de barrido) de la membrana de ePTFE del ejemplo 1 antes del recubrimiento (3500 aumentos).

Figura 3:

Fotografía de SEM de la membrana de ePTFE recubierta del ejemplo 1 (3500 aumentos).

Figura 4:

20 Fotografía de SEM de la membrana de ePTFE recubierta del ejemplo 1, después de la exposición a *Pseudomonas Aeruginosa* durante 24 h (5000 aumentos).

Figura 5:

25 Fotografía de SEM de la membrana de ePTFE recubierta del ejemplo 1, después de la exposición a *Staphylococcus Aureus* durante 24 h (5000 aumentos).

Métodos y ejemplos

a) Repelencia al aceite

30 La repelencia al aceite se probó según el método de prueba AATCC 118-2000. La escala del índice es 0 - 8, donde "0" indica el menor grado de repelencia. El número más bajo que no moja el sustrato es la repelencia al aceite indicada. Los números altos indican una excelente resistencia a aceites que mojan.

- 35 0 es Nujol™, aceite mineral (moja)
 1 es Nujol™, aceite mineral (31,2 mN/m) (repele)
 2 es 65/35 Nujol/n-hexadecano (en volumen, 29,6 mN/m)
 3 es n-hexadecano (27,3 mN/m)
 4 es n-tetradecano (26,4 mN/m)
 40 5 es n-dodecano (24,7 mN/m)
 6 es n-decano (23,5 mN/m)
 7 es n-octano (21,4 mN/m)
 8 es n-heptano (19,8 mN/m)

b) MVTR

Prueba de permeabilidad al vapor de agua de la membrana y el laminado, según Hohenstein Standard Test Specification BPI 1.4.

50 La pulpa de acetato de potasio se prepara agitando acetato de potasio a una relación de 1000 g de acetato de potasio cada 300 g en agua destilada y dejando sedimentar durante al menos 4 horas. Se colocan 70 g ± 0,1 g de pulpa de acetato de potasio en un vaso de precipitados. El vaso se cubre con una membrana de ePTFE y se sella.

55 Se coloca una muestra de 10 x 10 cm de la membrana/laminado que se va a probar entre el vaso y un baño de agua a 23 °C ± 0,2 °C, cubierto con una membrana de ePTFE.

Se registra el peso de cada vaso antes (G1) y después (G2) de la prueba.

Tiempo de prueba para ePTFE:	5 minutos
ePTFE con recubrimiento monolítico:	10 minutos
Laminado textil:	15 minutos
Cálculo de MVTR	
para ePTFE:	$MVTR = ((G2-G1) \times 433960)/5$

para ePTFE con recubrimiento monolítico:	MVTR = ((G2-G1) x 433960)/10
para el laminado:	MVTR = ((G2-G1) x 433960)/15

c) números de Gurley

Se determinaron los números de Gurley utilizando un densímetro de Gurley según ASTM D 726-58.

5 Los resultados se indican en términos de números de Gurley, que es el tiempo en segundos para que 100 centímetros cúbicos de aire pasen a través de 6,54 cm² de una muestra de prueba con una caída de presión de 1,215 kN/m² de agua.

d) números de Frazier

Se determinaron los números de Frazier [cfm] utilizando un medidor de la permeabilidad al aire Tester III FX 3300 (TEXTTEST AG) según norma ASTM D 737.

e) Tamaño de poro a flujo medio [MFP, μm]

Se midió el MFP usando un porómetro de flujo capilar CFP 1500 AEXLS de PMI (Porous Materials Inc.) La membrana se mojó completamente con Silwick (tensión superficial 20 mN/m). La membrana totalmente mojada se colocó en la cámara de muestra. La cámara se selló y se permitió que el gas fluyera dentro de la cámara por detrás de la muestra hasta un valor de presión suficiente para sobrepasar la acción capilar del líquido en el poro de mayor diámetro. Esta es la presión en el punto de burbuja. La presión se aumenta posteriormente en pequeños incrementos, resultando en el flujo que se mide hasta que los poros están vacíos de líquido. El rango de presión aplicada fue entre 0 y 8,5 bar. Además del diámetro de poro a flujo medio, se determinaron los diámetros de los poros más grande y más pequeño detectados.

f) Tiempo de caída de la carga (CDT)

Se midió el tiempo de caída de la carga (CDT) según DIN EN 1149-3.

g) Resistividad superficial

Se midió la resistividad superficial según ASTM D 257 entre dos electrodos paralelos con una configuración cuadrada.

h) Propiedades antibacterianas

Las bacterias utilizadas en este estudio se obtuvieron de la American Type Culture Collection (Rockville, Maryland). Los materiales se probaron contra *Staphylococcus aureus* ATCC N° 25923 y *Pseudomonas aeruginosa* ATCC N° 27853. Los organismos probados se cultivaron en medio de agar de sangre durante 24 horas a 34-37 °C. Se observaron los cultivos para determinar la morfología de la colonia y la pureza por tinción de Gram.

Preparación del material: se cortaron las muestras en un banco limpio en discos de 2,5 cm aproximadamente y luego se analizaron para determinar la presencia o ausencia de actividad antimicrobiana utilizando el bioensayo de zona de inhibición.

Método de la zona de inhibición:

Se hicieron crecer los cultivos bacterianos en medio agar sangre tripticasa-soja y se suspendieron asépticamente en caldo de Mueller-Hinton. Los cultivos se estandarizaron hasta un patrón de cloruro de bario de 0,5 en la escala de Mc Farland como se describe en el método estándar para la prueba de sensibilidad por difusión en disco P: SC: 318. Los cultivos estandarizados se estiraron en placas de agar de Mueller-Hinton para formar una capa uniforme de bacterias. Las muestras de material de prueba se colocaron asépticamente con el lado de la superficie que se deseaba probar hacia abajo en contacto con el agar (véase la clave del material para la superficie probada). Las placas se incubaron a 34-37 °C durante 24 horas. Luego se observaron las placas para determinar la presencia o ausencia de una zona clara de inhibición rodeando la muestra o falta de crecimiento visible por debajo o por encima del material de prueba. Se midieron las zonas en milímetros y se registraron los resultados. Si la zona tiene más de 25 mm se considera que la muestra pasa la prueba.

i) Pruebas de actividad biológica

Las pruebas están diseñadas para determinar la reactividad biológica de cultivos de células de mamífero tras el

contacto con elastómeros, plásticos u otros materiales de polímeros o extractos preparados a partir de los materiales. Todas las pruebas utilizan células L929 de fibroplasto de mamífero (ratón). La prueba de AO (capa superpuesta de agarosa) y la prueba de MEM (medio mínimo esencial) utilizan una lámina de células de mamífero de un espesor de una célula (una monocapa) para determinar si un material es tóxico o no. La prueba de MEM es una extracción en la cual se extrae una cantidad específica de material de prueba en un líquido en su mayor parte salino durante 24 horas a 37 °C. Pasado ese tiempo se coloca el extracto/líquido sobre las células durante tres días. Después de tres días se pone un colorante rojo sobre las células para determinar la cantidad de células vivas y muertas; las células vivas absorben el colorante y se vuelven rojas y las células muertas no lo hacen. La prueba de capa superpuesta de agarosa utiliza el mismo tipo de células y monocapa, excepto porque en esta prueba se vierte una capa de agar encima de la capa de células y el agar se deja solidificar. Se coloca un trozo del material de prueba (aproximadamente 1 cm²) sobre el agar y cualquier toxina presente en el material se difundirá a través de la capa de agar y eliminará las células. Después de un día el colorante rojo se coloca sobre el agar y coloreará de rojo a las células vivas. La escala de clasificación para la prueba de MEM es: 0 y 1 no es tóxica, y 2, 3 y 4 es tóxica. La escala de clasificación para la prueba de AO es 0, 1 y 2 no es tóxica, y 3 y 4 es tóxica. Para ambas escalas de clasificación 0 es ninguna reacción tóxica y 4 es la más tóxica. La prueba de MEM se considera más sensible que la prueba de AO.

j) Método de cuatro sondas en línea

Para determinar la conductividad de los polímeros intrínsecamente conductores se aplicó el método de cuatro sondas en línea descrito en "Laboratory Notes on Electrical Galvanometric Measurements" por H.H. Wieder, Elsevier Scientific Publishing Co. Nueva York, Nueva York (1979).

k) Espesor

Se midió el espesor de las películas de sustrato con un medidor del espesor de Heidenhain.

El espesor de los recubrimientos se calculó usando la superficie específica de ePTFE determinada por BET, el depósito y la densidad del recubrimiento.

Por ejemplo, la superficie BET de un ePTFE es de 10 m²/g. El Fluorolink® C10 (Solvay Solexis) tiene una densidad de 1,8 g/m². Por lo tanto el depósito de 1,8 g/m² de Fluorolink® C10 sobre una superficie plana proporcionaría un recubrimiento con un espesor de 1 micrómetro. Suponiendo que la superficie de poros total, es decir, la superficie de todos los poros internos y externos, de dicho ePTFE está cubierta con el recubrimiento, un depósito de 1,8 g/m² de Fluorolink® C10 formará un espesor de recubrimiento de 100 nm dividido entre el peso de la membrana de ePTFE poroso. Similarmente, un depósito de 3,6 g/m² de Fluorolink® C10 formará un espesor de recubrimiento de 200 nm dividido entre el peso de la membrana de ePTFE poroso.

l) Prueba de Suter

La prueba de Suter se llevó a cabo según AATCC Test 127 - 1989, con la muestra de la membrana fijada pareja en un soporte. La membrana debería resistir una presión de agua aplicada de 0,2 bar durante 2 min.

m) Microscopía

Se tomaron fotografías de SEM en un equipo LEO 1450 VP, las muestras se pulverizaron con oro.

n) Prueba de EDX

Análisis EDX significa análisis por energía dispersiva de rayos X. La unidad EDAX® (Ametek) trabajó como un dispositivo integrado del SEM. A 10 kV se utilizó esta técnica para identificar la composición elemental de la muestra.

Durante el análisis EDX, la muestra se bombardeó con un haz de electrones dentro del microscopio electrónico de barrido. Así, midiendo la cantidad de energía presente en los rayos X liberados por una muestra durante el bombardeo con un haz de electrones, se puede establecer la identidad del átomo desde el cual se emitieron los rayos X.

o) Prueba de humectación por agua

Se colocó una gota de agua en la superficie del sustrato. El tiempo para completar el drenaje se registró en segundos. La humectación completa del ePTFE se puede ver por aclarado de la membrana debido al llenado de los poros con agua.

p) Humectación por KOH y resistencia de la membrana al KOH

5 La resistencia de la membrana se midió según el método de prueba estándar ASTM D7148-07 para determinar la resistividad iónica (ER) del separador de una batería alcalina usando un electrodo de carbono en un sistema de medición de baño electrolítico.

10 La ER del separador y la interacción del separador con el electrolito, que es la resistencia a la humectación o flujo, contribuirán a la resistencia interna de la batería y esto puede potencialmente limitar la potencia eléctrica de una batería. La determinación de ER es una herramienta para que los fabricantes de baterías puedan utilizar en el diseño, la selección de materiales y las especificaciones de rendimiento.

15 El cambio en la resistencia eléctrica del baño impartida por un separador, es afectado por la porosidad, el espesor y la tortuosidad de la estructura porosa del separador, la humectación del separador por el electrolito, y la temperatura y concentración del electrolito.

20 La humectación incompleta o saturación de la estructura porosa limita el valor más bajo de ER que se puede obtener de una estructura separadora. Los separadores son pretratados para asegurar que la muestra que se está probando haya sido mojada adecuadamente. Un separador que no se moja completamente (saturado) dará una ER mayor. El electrolito fue KOH 5 N.

Además, se midió el tiempo en s en que una gota de KOH 5 N necesita para drenar dentro del ePTFE y aclarar la membrana.

q) Ángulo de contacto con el agua

25 Se colocó una gota sésil (4 μ l) de agua bidestilada sobre el sustrato a 25 °C. Se midió el ángulo de contacto utilizando una unidad DSA 10 (Krüss) después de 5 y 30 segundos.

r) Viscosidad

30 La viscosidad de los líquidos de referencia se determina con un reómetro Haake, modelo RheoStress 1. Se utilizó una disposición placa/cono (designación del cono C35/2 Ti) para todas las mediciones. Todos los datos de viscosidad facilitados se refieren a una temperatura de 25 °C o 60 °C y una velocidad de cizalladura de 50 s^{-1} .

s) Tensión superficial

35 Se midió la tensión superficial con el tensiómetro procesador K 12 de KRÜSS GmbH Hamburgo utilizando el método de la placa de Wilhelmy. Se puso en contacto con el líquido una placa de geometría exactamente conocida. Se midió la fuerza con la cual el líquido se desplaza a lo largo de la línea de humectación sobre la placa. Esta fuerza es directamente proporcional a la tensión superficial del líquido.

Ejemplos**Ejemplo 1**

45 Se añadió 1,0 g de acetato de plata (98% puro, Merck) a 99,0 g de Fluorolink ® C (Solvay Solexis) y se calentó hasta 90 °C en agitación hasta que el acetato de plata se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. El intercambio de protones por iones de plata fue de 6%. La viscosidad fue de 124 mPa a 25 °C.

50 Se recubrió sin solvente una membrana de ePTFE (tamaño de poro a flujo medio 0,178 μ m, Gurley 12 s, espesor 34 μ m, peso del área 20,6 g/m^2) con esta mezcla. El depósito de Fluorolink ® C - Ag fue de 4,0 g/m^2 después de la homogeneización por calor a 130 °C.

55 La membrana recubierta se ve ligeramente amarilla y tiene un tamaño de poro a flujo medio de 0,164 μ m. La fotografía de SEM de la membrana recubierta que se muestra en la figura 3 indica una capa de recubrimiento uniforme sobre la superficie de los poros internos y externos. Ver los resultados en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

60 Se usó la misma membrana de ePTFE, utilizada en el ejemplo 1 (tamaño de poro a flujo medio de 0,178 μ m, Gurley 12 s, espesor de 34 μ m, peso del área 20,6 g/m^2) en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 2

Se añadieron 10,0 g de acetato de plata (98% puro, Merck) a 90,0 g de Fluorolink® C (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 90 °C en agitación hasta que el acetato de plata se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. El intercambio de protones por iones de plata fue de 67%, la viscosidad fue de 3015 mPa a 25 °C.

Este ejemplo se llevó a cabo para demostrar que se pueden obtener fácilmente incluso grados mayores de intercambio iónico.

Ejemplo 3

Se añadieron 3,0 g de acetato de plata pulverizado (98% puro, Merck) a 297,0 g de Fluorolink® C (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 90 a 95 °C en agitación hasta que el acetato de plata se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. El intercambio de protones por iones de plata fue de 6%.

Se recubrieron dos membranas diferentes con este complejo.

En el ejemplo 3a se recubrió sin solvente una membrana de ePTFE con un ángulo de contacto con una gota sésil de agua de 138° (tamaño de poro a flujo medio 0,180 µm, Gurley 20 s, espesor 16 µm y peso del área 19,3 g/m²) con esta mezcla, mediante técnica de transferencia con rodillo. Los rodillos se calentaron hasta 60 °C.

El depósito del complejo Fluorolink® C - Ag sobre la ePTFE fue de 3,0 ± 0,5 g/m² después de la homogeneización por calor a 120 °C. La membrana recubierta se ve ligeramente amarilla, la concentración de Ag medida en la superficie es de 0,7% en peso. Las fotografías de SEM indican una capa de recubrimiento uniforme en la superficie de los poros internos y externos. El ángulo de contacto fue de 139° frente al agua. Ver los resultados del ejemplo 3a en la tabla 1.

En el ejemplo 3b se recubrió sin solvente una membrana de ePTFE (tamaño de poro a flujo medio 0,195 µm, Gurley 12 s, espesor 34 µm y peso del área 21,1 g/m²) con esta mezcla mediante la técnica de transferencia con rodillo. Los rodillos se calentaron hasta 60 °C. El depósito de Fluorolink® C - Ag en ePTFE fue de 4,5 ± 0,5 g/m² después de la homogeneización por calor a 120 °C, se encontró que la concentración de plata era de 1,0% en peso en la superficie. Ver los resultados del ejemplo 3b en la tabla 1.

Tabla 1:

Membrana	Índice de aceite	Concentración de plata por EDX [% en peso]	Prueba de capa superpuesta de agarosa	Resultados de elución MEM	MVTR [g/m ² 24 h]	Gurley [s]
Ejemplo 1	1	1,6	2	4	79 000	
Ejemplo comparativo 1	0	0	0	0	80000	12
Ejemplo 3a	2	0,74	No se probó	No se probó	81 300	12
Ejemplo 3b	2-3	1,02	No se probó	No se probó	75 300	22

El ejemplo 1 indica que el sustrato recubierto interacciona con células vivas en la prueba de capa superpuesta de agarosa y la prueba de elución MEM, mientras que el sustrato sin recubrir del ejemplo comparativo 1 no interacciona con células vivas.

Los ejemplos 3a y 3 b muestran una única combinación de propiedades para los artículos recubiertos como elevada permeabilidad al aire, mayor resistencia a la contaminación y excelente respirabilidad de las membranas recubiertas.

Ejemplos 4 y 5

Ambas membranas recubiertas de los ejemplos 3a y 3b se aplicaron como láminas a un tejido de poliéster (forro Flanell) utilizando un mecanismo de fotograbado con rodillo y un adhesivo. La presión aplicada al rodillo y la adaptación de la pasada fue de 340 kPa. Esos dos laminados son los de los ejemplos 4 y 5. En el ejemplo comparativo 2, se formó un laminado de la misma manera usando la membrana sin tratar del ejemplo comparativo 1.

Se realizaron varias pruebas sobre los laminados y los resultados de las pruebas se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2:

Laminado	Membrana	Índice de aceite	Tiempo de caída de la carga [s a 20% de HR]	Concentración de plata por EDX [% en peso] lado de ePTFE	MVTR [g/m ² 24 h]	MVTR [g/m ² 24 h] después de 5 HL
Ejemplo 4	Ejemplo 3a	2	0,54	0,69	20 700	18 800
Ejemplo 5	Ejemplo 3b	2-3	0,35	0,71	20 600	18 600
Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 1	0	>>	0	23 800	17 800

HL = lavado doméstico a 60 ° C

La medición del tiempo de caída de la carga a baja humedad indica propiedades antiestáticas adicionales del laminado del artículo antimicrobiano recubierto que contiene el complejo de un fluoropolíéter iónico con iones de plata.

Además, el índice de aceite de los artículos de los ejemplos 4 y 5 muestra una mayor oleofobicidad y, además, el recubrimiento antimicrobiano resiste el lavado, como se puede ver a partir de la menor disminución en la MVTR después del lavado.

El efecto antimicrobiano de los artículos de los ejemplos 4 y 5 se ilustra mediante los resultados de la prueba en la tabla 3.

Ejemplo 6

Se fabricó un laminado de protección contra el clima. Se aplicó en láminas un tejido de poliamida a una película de barrera formada de ePTFE (la misma que en el ejemplo comparativo 1) recubierta con una capa monolítica de poliuretano mediante el proceso de laminación de los ejemplos 4 y 5.

El producto de la reacción de 315 g de Fluorolink® C y 35 g de acetato de plata (el intercambio protónico fue de 67 %) se disolvió en 6 650 g de Galden® HT 110 (Solvay Solexis) y se aplicó al lado del tejido (poliamida) del laminado de protección contra el clima mediante un proceso de recubrimiento por inmersión a 22 m/min y secado a 160 °C.

El laminado de nailon con recubrimiento antimicrobiano pasó la prueba de Suter y mostró:

Índice de aceite del lado del tejido: 4
 MVTR: 16 800 g/m² 24h
 Tiempo de caída de la carga: 4 s

Concentración superficial de plata en el lado del tejido: 1,3% en peso medida por EDX.

El laminado del ejemplo 6 se lavó 5 veces a 60 °C. Después del lavado la MVTR fue de 15 500 g/m² 24 h. No se observó ningún efecto sobre la respirabilidad después del lavado.

Después de un tiempo de lavado total de 648 h, se encontró una concentración de plata de 0,31% sobre el lado del tejido y de 0,13% sobre el lado de la película de la membrana. Por lo tanto, la concentración de plata cayó de 1,3% en peso a 0,31% en peso durante 648 h de exposición a condiciones de lavado. Esta observación indica una liberación muy lenta de los iones de plata en un período de tiempo prolongado.

Tabla 3:

Identidad de la muestra	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
	Zonas mm	Zonas mm
Ejemplo 1	28 mm	26 mm
Ejemplo 4	27 mm	25 mm
Ejemplo 5	27 mm	25 mm
Ejemplo 6	Lado del tejido hacia abajo 30 mm lado PUR hacia abajo 32 mm	Lado del tejido hacia abajo 30 mm lado PUR hacia abajo 33 mm
Membrana de ePTFE	0	0

Nota: tamaño promedio del disco = 2,5 cm

Se tomaron fotografías del ensayo en placa de zonas de inhibición tanto para *S. aureus* como para *P. aeruginosa* que mostraron zonas claras de inhibición para los ejemplos 1, 4, 5 y 6. Las fotografías de SEM (pc figuras 4 y 5) no mostraron ninguna biopelícula bacteriana en ninguno de los materiales recubiertos con fluoropolímero - Ag.

- 5 Después de 5 ciclos de lavado doméstico a 60 ° C según ISO 6330 los laminados de los ejemplos 4, 5 y 6 todavía presentaron actividad en la prueba de zona de inhibición (Véase tabla 4). No se pudo informar de crecimiento de bacterias sobre el lado de PTFE recubierto (ejemplos 4 y 5), como tampoco sobre el lado PUR (ejemplo 6), después de 24 h de exposición del material a los cultivos bacterianos.

10

Tabla 4

Identidad de la muestra	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
	Zonas mm	Zonas mm
Ejemplo 4	25 mm	25 mm
Ejemplo 5	25 mm	25 mm
Ejemplo 6	lado PUR hacia abajo 25 mm	lado PUR hacia abajo 25 mm
Membrana de ePTFE	0	0

Los resultados de la prueba demuestran la capacidad de las composiciones de la invención para inhibir el crecimiento de diversas bacterias sobre fluoropolímeros, poliuretanos y poliamida durante un tiempo prolongado y después de ciclos de lavado repetidos.

15

Ejemplo 7

Se añadieron 10,0 g de acetato de plata (>98% puro, Merck) a 90,0 g de Fluorolink® C (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 90 °C en agitación hasta que el acetato de plata se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. El intercambio de protones por iones de Ag fue de 67%. Se recubrió sin solvente una membrana de ePTFE (tamaño de poro a flujo medio 0,178 µm, Gurley 12 s, espesor 34 micrómetros, peso del área 20,6 g/m²) con esta mezcla. El depósito de Fluorolink® C - Ag fue 5,4 g/m² después de la homogeneización por calor a 150 °C. La membrana recubierta se ve ligeramente amarilla. El índice de aceite de ambos lados fue de 4 y el número de Gurley fue de 20 s.

25

El ejemplo 7 indica un recubrimiento antimicrobiano oleófilo sobre ePTFE permeable al aire.

Ejemplo 8

30 Se añadieron 10,0 g de acetato de magnesio tetrahidratado (Merck) a 90,0 g de Fluorolink® C (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 90 °C en agitación hasta que la mayor parte del acetato de magnesio se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. Se añadieron 50 g de agua a la mezcla, se volvió a agitar a 90 °C y se volvió a eliminar la fase acuosa con el exceso de acetato de magnesio. Se calentó la fase de PFPE hasta 115 °C durante otros 30 min. El intercambio de protones de Fluorolink® C por iones de Mg²⁺ fue casi del 100%, la tensión superficial fue de 17,6 mN/m y la viscosidad 15100 mPa a 25 °C.

35

Se recubrió por inmersión una membrana de ePTFE (igual a la del ejemplo 1) con una mezcla 1:1 de PF5070 (3M) y el complejo de fluoropolímero iónico/Mg²⁺. El depósito sobre la membrana fue de 18,2 g/m² y la prueba de Gurley no mostró ningún flujo de aire (Gurley >> 10 000 s). El lado recubierto de la membrana presentó un índice de aceite de 6, el lado sin recubrir se calificó 3 a 4 después de la homogeneización por calor a 150 °C.

40

Ejemplo 9

45 Se añadieron 10,0 g de acetato de magnesio tetrahidratado (Merck) a 90,0 g de Fluorolink® C 10 (Solvay Solexis) y se calentó hasta 90 °C en agitación hasta que el acetato de magnesio se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. El intercambio de protones de Fluorolink® C 10 por iones Mg²⁺ estuvo en el rango de 86%, la tensión superficial fue de 19,3 mN/m y la viscosidad de 5 500 mPa a 25 °C.

50

Se recubrió por inmersión una membrana de PTFE (igual a la del ejemplo 1) en una mezcla de 5% en peso de complejo de Fluorolink® C 10/Mg²⁺ en Galden HT 110. El depósito en la membrana recubierta fue de 5,6 g/m² y la permeabilidad al aire fue de 15 s en la prueba de Gurley. La membrana presentó un índice de aceite de 2.

55

Tiempo de humectación por agua de la membrana de partida: la gota se evapora antes de mojar

Tiempo de humectación por agua de la membrana recubierta del ejemplo 9: <1 segundo

Tiempo de humectación por la solución de KOH 5 N de la membrana recubierta del ejemplo 9: <1 segundo

Este ejemplo ilustra el añadido de la función de humectación por agua y/o electrolitos a una membrana de ePTFE.

Ejemplo 10

Se añadieron 5,0 g de acetato de magnesio tetrahidratado (Merck) a 95,0 g de Fluorolink® C (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 90 °C en agitación hasta que el acetato de magnesio se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. El intercambio de protones de Fluorolink® C por iones de Mg^{2+} estuvo en el rango de 50%.

Se recubrió por inmersión una membrana de ePTFE (igual a la del ejemplo 1) con una mezcla 1:1 de PF5070 (3M) y este complejo de fluoropoliéter iónico/ Mg^{2+} . El depósito sobre la membrana fue de 8 g/m² y el número de Gurley de 17 s. El lado recubierto de la membrana presentó un índice de aceite de 2. El agua y el KOH 5 N mojaron esta membrana instantáneamente.

La resistencia de la membrana en KOH fue de 50 Ohm/cm².

Este ejemplo ilustra el añadido de la función de humectación por agua o electrolitos a una membrana ePTFE que es útil como separador para aplicación en baterías.

Ejemplo 11

Se añadieron 5,0 g de acetato de calcio (94,3% puro, VWR) a 95,0 g de Fluorolink® C (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 90 °C en agitación hasta que el acetato de calcio se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. El intercambio de protones de Fluorolink® C por iones Ca^{2+} fue de aproximadamente 65%, la viscosidad de 11 200 mPa y la tensión superficial de 19,6 mN/m.

El calentamiento de esta mezcla hasta 60 °C cambia la viscosidad a 1260 mPa, la mezcla penetra en las membranas de ePTFE.

Se recubrió por inmersión una membrana de ePTFE (igual a la del ejemplo 1) con una mezcla 1:1 de PF5070 (3M) y este complejo de fluoropoliéter iónico y Ca^{2+} . El depósito sobre la membrana fue de 8 g/m² y el número de Gurley de 24 s. El lado recubierto de la membrana presentó un índice de aceite de 3. El agua moja esta membrana instantáneamente.

Ejemplo 12

Se añadieron 10,0 g de acetato de calcio (94,3 % puro, VWR) a 90,0 g de Fluorolink® C (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 90 °C en agitación hasta que el acetato de calcio se hizo reaccionar completamente y no se formó más ácido acético. Se añadieron 50 g de agua a la mezcla, se volvió a agitar a 90 °C y se volvió a eliminar la fase acuosa con el exceso de acetato de calcio. Se calentó la fase de PFPE hasta 115 °C durante otros 30 min. El intercambio de protones de Fluorolink® C por iones Ca^{2+} fue de aproximadamente 100%.

Se recubrió por inmersión una membrana de ePTFE (igual a la del ejemplo 1) con una mezcla 1:1 de PF5070 (3M) y este complejo de fluoropoliéter iónico y Ca^{2+} . El depósito sobre la membrana fue de 8 g/m² y el número de Gurley de 34 s. El lado recubierto de la membrana presentó un índice de aceite de 4. El agua y el KOH 5 N mojan esta membrana instantáneamente. La resistencia de la membrana en KOH fue de 3 Ohm/cm².

Ejemplo 13

Se preparó un complejo de Fluorolink® C 10 y Ca^{2+} haciendo reaccionar 95,0 g de Fluorolink® C 10 y 5 g de acetato de calcio según el ejemplo 11 (ejemplo 13 a).

Además, se preparó un complejo de Fluorolink® C 10 y Ca^{2+} haciendo reaccionar 90,0 g de Fluorolink® C 10 y 10 g de acetato de calcio, según el ejemplo 11 (ejemplo 13 b).

Ver los resultados en la tabla 5

Ejemplo 14

Se preparó un complejo de Fluorolink® C 10 y K^+ haciendo reaccionar 90,0 g Fluorolink® C 10 y 10 g de acetato de potasio (> 99,0 %, Merck) según el ejemplo 11. Ver los resultados en la tabla 5.

Ejemplo 15

Se preparó un complejo de Fluorolink® C 10 y Zn^{2+} haciendo reaccionar 90,0 g de Fluorolink® C 10 y 10 g de acetato de zinc dihidratado (> 99,0%, Merck) según el ejemplo 11. Ver los resultados en la tabla 5.

Tabla 5:

Muestra	Intercambio de H ⁺ [%]	Viscosidad a 60 °C [mPa]	Tensión superficial [mN/m]	Agente contraiónico
13a	50	420	19,4	Ca ²⁺
13b	100	4 330	16,4	Ca ²⁺
14	89	150	15,7	K
15	74	390	22,4	Zn ²⁺

5 Una membrana de ePTFE (tamaño de poro a flujo medio 0,180 µm, Gurley 13s, espesor 34 µm, peso del área 18 g/m²) recubierta con 13b sin una solución al 5% en peso en Golden® HT 110 (Solvay Solexis) presentó las características siguientes:

Depósito: 6,2 g/m², Gurley: 15 s, índice de aceite: 5 a 6, humectación por agua: <1 s, humectación por KOH 5 N <1 s.

10 Los ejemplos 11 a 15 ilustran el añadido de la función de humectación por agua y/o electrolitos a una membrana de ePTFE por diferentes agentes contraiónicos y formulaciones de fluoropolíeter iónico para diversas estructuras de ePTFE. Se puede esperar que esos materiales sean útiles en aplicaciones de microfiltración.

15 Ejemplo 16

Se añadieron 10,0 g de acetato de cobre (> 98,0%, Fluka) a 90,0 g de Fluorolink® C 10 (Solvay Solexis) y se calentaron hasta 110 °C en agitación hasta que el acetato de cobre reaccionó por completo y no se formó más ácido acético. Se obtuvo un líquido verde oscuro muy viscoso con intercambio protónico de 98%.

20 Se recubrió por inmersión una membrana de ePTFE (igual a la del ejemplo 1) con una solución al 5% en peso del complejo de Fluorolink®/cobre en alcohol isopropílico a 50 °C. El depósito en la membrana fue de 7 g/m² y el número de Gurley fue de 11 s. El lado recubierto de la membrana presentó un índice de aceite de 3. El agua moja esta membrana instantáneamente.

25 Los ejemplos 15 y 16 muestran la incorporación de iones Zn²⁺ y Cu²⁺ antimicrobianos activos en un complejo de fluoropolíeter en superficies de ePTFE.

30 Ejemplo 17

Se recubrió sin solvente una membrana de ePTFE (tamaño de poro a flujo medio 0,343 µm, Gurley 19 s, espesor 86 µm, peso del área 55,6 g/m²) con Fluorolink® C en un proceso de transferencia a 65 °C. El tejido recubierto se homogeneizó por calor en un horno a 165 °C. El depósito en la membrana fue de 3-4 g/m² y el número de Gurley fue de 12,0 s.

35 Se mezclaron 99,1 g de Clevios™ PH (antes Baytron® PH, contenido de sólidos 1,3 % en peso del polímero intrínsecamente conductor PEDT/PSS [poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonato)] disperso en agua, tamaño medio de partícula hinchada d50 aproximadamente 30 nm, se puede obtener el folleto de información de H.C.Starck) con 99,1 g de etanol durante 30 min. La membrana recubierta con Fluorolink® C se recubrió por inmersión con esta solución durante 30 s y se secó a 170 °C durante 5 min. La resistencia superficial de la membrana coloreada de azul en ambos lados fue de 1,3 x 10⁶ Ohm/cuadrado a temperatura ambiente. El depósito fue de 0,5 g/m²; la membrana es permeable al aire y presentó un número de Gurley de 12,4 s.

El ejemplo 17 ilustra un recubrimiento antiestático sobre ePTFE. El recubrimiento del ejemplo 17 es coloreado, como lo es el recubrimiento del ejemplo 16.

45 **Ejemplo 18**
Se añadieron 2,5 g de acetato de violeta de cresilo (Fluka) a 97,5 g de Fluorolink® C 10 (Solvay Solexis) a 110 °C en agitación durante 30 min. El líquido se tornó rápidamente de color violeta.

50 Se recubrió por inmersión una membrana de ePTFE (igual a la del ejemplo 1) con una solución al 5% en peso de la mezcla en alcohol isopropílico a 50 °C. El depósito en la membrana fue de 4 g/m² y el número de Gurley fue de 11 s. La membrana se coloreó y contiene material biológicamente activo.

55 Ejemplo 19

Se aplicó la formulación de recubrimiento según el ejemplo 9 (Fluorolink® C 10 e iones Mg) como una solución al

5% en peso en Galden® HT 110 (Solvay Solexis) sobre una membrana de PE de ultra alto peso molecular (UHMW) (tamaño de poro a flujo medio 0,470 µm, Gurley 47 s, espesor 52 µm, peso del área 16 g/m²). Después de secar a 90 °C se midió un depósito de 8 g/m², la membrana recubierta se mojó instantáneamente con agua.

5 El ejemplo 19 indica el añadido de la función de humectación por agua a una membrana de polietileno microporoso.

Ejemplo comparativo 3

10 Se recubrió una membrana de ePTFE (tamaño de poro a flujo medio 0,490 µm, Gurley 8 s, espesor 75 µm, peso del área 36,8 g/m²) con Fluorolink® C mediante un proceso de rodillos tangentes. La temperatura del rodillo se mantuvo a 60 °C. El depósito fue de 3 g/m² después de la homogeneización por calor a 130 °C.

Las medidas del índice de aceite en la superficie recubierta se indican en la tabla 6

15 Tabla 6: Medidas del índice de aceite y resultados de humectación

Identidad de la muestra	Índice de aceite	Humectación por agua [s]
Ejemplo comparativo 3	0	> 120 s
Membrana de PTFEe para preparar el ejemplo comparativo 3	0	>>
Ejemplo 12	4	0-1

El ejemplo comparativo 3 indica bajo rendimiento del índice de aceite y lenta humectación por agua para el uso del fluoropoliéter iónico en ausencia de un agente contraiónico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un artículo que comprende un sustrato de polímero y un recubrimiento sobre éste que contiene un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico.
2. Artículo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el sustrato es un fluoropolímero.
- 10 3. Artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde el sustrato es politetrafluoroetileno (PTFE), un PTFE modificado, un fluorotermoplástico, un fluoroelastómero o cualquiera de sus combinaciones.
4. Artículo de acuerdo con la reivindicación 3, donde el sustrato es politetrafluoroetileno (PTFE).
5. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el sustrato es poroso.
- 15 6. Artículo de acuerdo con la reivindicación 5, donde el sustrato es politetrafluoroetileno expandido (ePTFE).
7. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en el complejo 5 a 100% de las cargas iónicas del fluoropoliéter iónico están equilibradas por las cargas iónicas del agente contraiónico.
- 20 8. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el peso equivalente del fluoropoliéter iónico está en el rango de 400 a 15 000 g/mol.
9. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el agente contraiónico se selecciona del grupo de iones orgánicos o iones metálicos no alcalinos.
- 25 10. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los grupos iónicos del fluoropoliéter iónico son grupos aniónicos.
- 30 11. Artículo de acuerdo con la reivindicación 10, donde los grupo iónicos del fluoropoliéter iónico se seleccionan entre los grupos carboxílico, fosfórico y sulfónico o sus mezclas.
12. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la relación F/H del fluoropoliéter iónico es igual o mayor que 1.
- 35 13. Artículo de acuerdo con la reivindicación 12, donde el fluoropoliéter iónico es un perfluoropoliéter iónico.
14. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el recubrimiento se aplica en forma líquida al sustrato.
- 40 15. Artículo de acuerdo con la reivindicación 14, donde el líquido utilizado para el recubrimiento del sustrato tiene una tensión superficial menor a 35 mN/m.
16. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el recubrimiento está presente como una capa monolítica sobre una superficie del sustrato.
- 45 17. Artículo de acuerdo con la reivindicación 16, donde el espesor del recubrimiento presente como una capa monolítica sobre la superficie del sustrato está en el rango de 0,05 a 25 micrómetros.
- 50 18. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 17, donde el recubrimiento está presente sobre la superficie interna y externa de los poros.
19. Artículo de acuerdo con la reivindicación 18, donde el grosor del recubrimiento presente sobre la superficie interna y externa de los poros es superior a 10 nanómetros.
- 55 20. Artículo de acuerdo con la reivindicación 18 ó 19, donde los poros del sustrato no están completamente rellenos con el recubrimiento.
- 60 21. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el artículo recubierto tiene un tiempo de caída de la carga, a 20% de humedad relativa, menor de 2 segundos.
22. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde el agente contraiónico contiene iones que tienen actividad antimicrobiana.
23. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde el agente contraiónico contiene

nanopartículas cargadas superficialmente.

- 5 24. Artículo de acuerdo con la reivindicación 23, donde las nanopartículas cargadas superficialmente contienen un polímero intrínsecamente conductor.
25. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde el agente contraiónico contiene un ión seleccionado entre agentes contraiónicos monovalentes (que no sean Na^+) o bivalentes/polivalentes o cualquiera de sus combinaciones.
- 10 26. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde el agente contraiónico contiene un ión seleccionado entre Me^+ (que no sea Na^+), Me^{2+} , Me^{3+} o cualquiera de sus combinaciones.
- 15 27. Artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde fluoropoliéter iónico contiene al menos un grupo carboxílico y el agente contraiónico contiene un colorante catiónico.
- 20 28. Proceso para la producción de un recubrimiento sobre un sustrato de polímero que comprende los pasos de
a) preparar una mezcla de un fluoropoliéter iónico o uno de sus precursores y un agente contraiónico de uno de sus precursores y
b) aplicar la mezcla preparada en el paso a) sobre el sustrato.
- 25 29. Uso de un artículo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 27 para la fabricación de una prenda, una estructura textil, un laminado, un elemento filtrante, un elemento de salida de aire, un sensor, un dispositivo de diagnóstico, una envolvente de protección o un elemento de separación.
- 30 30. Uso de una composición de recubrimiento que contiene un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico para el recubrimiento de un sustrato de polímero.
31. Uso de una composición de recubrimiento que contiene un complejo de un fluoropoliéter iónico y un agente contraiónico como recubrimiento antimicrobiano de un sustrato de polímero.

Fig. 1a:

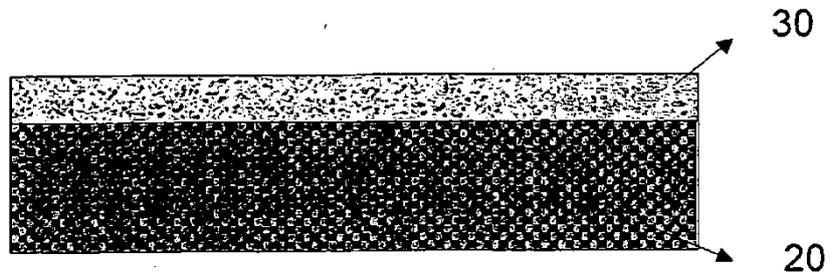


Fig. 1b:

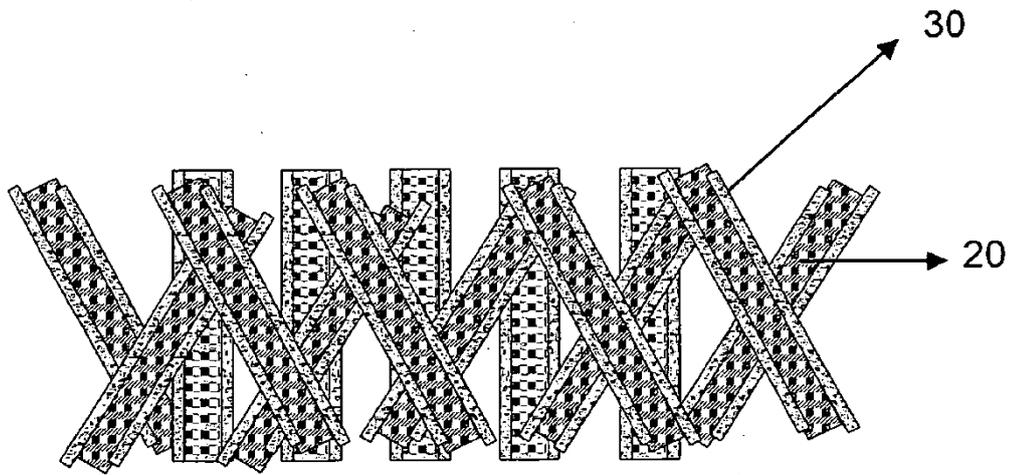


Fig. 2:

5

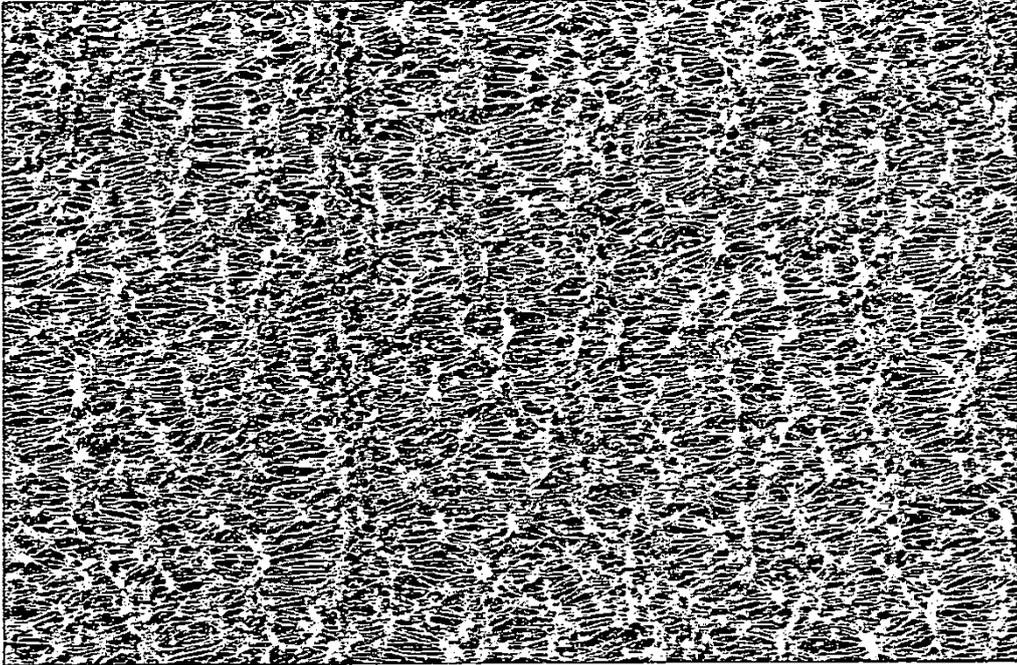


Fig. 3:

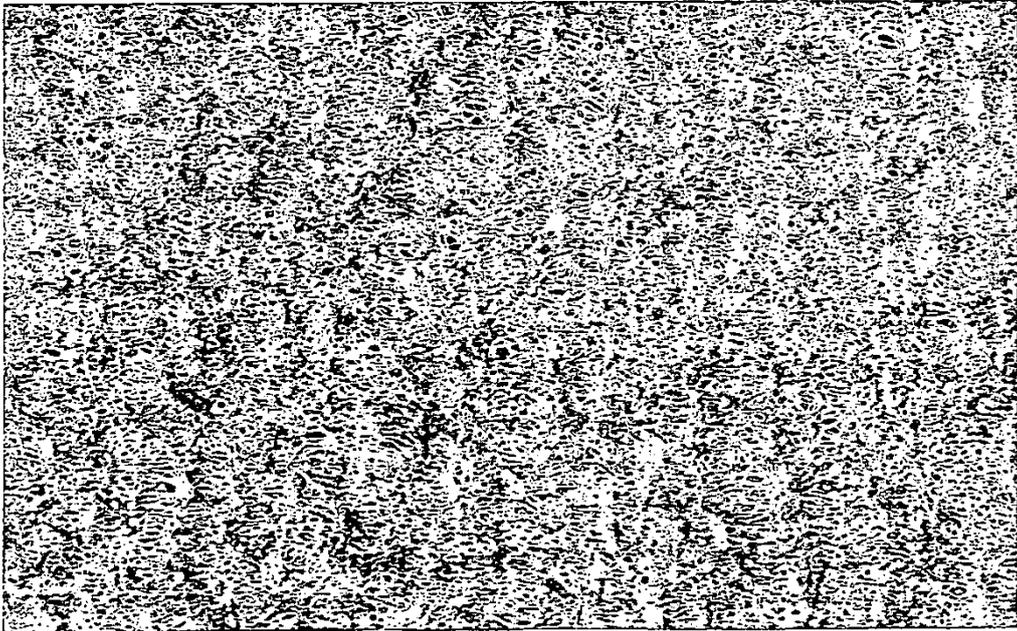


Fig. 4:

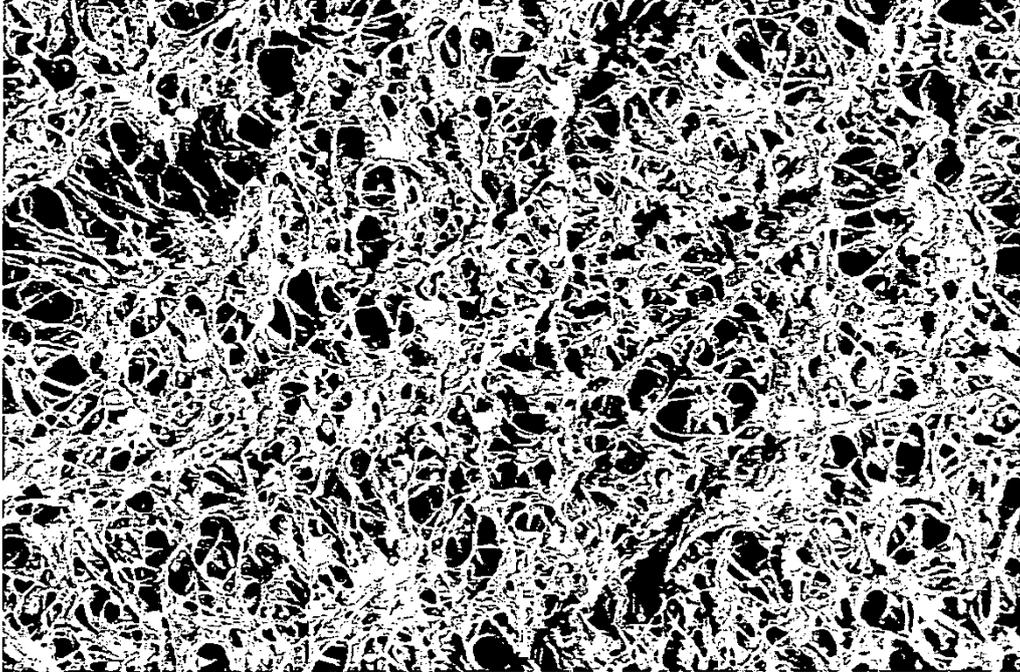


Fig. 5:

