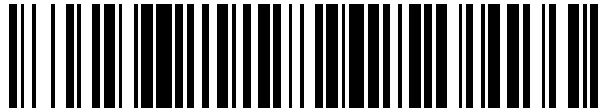


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 444**

51 Int. Cl.:

G01N 21/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2012** **E 12174593 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013** **EP 2546636**

54 Título: **Procedimiento para formar capas de detección de gases**

30 Prioridad:

15.07.2011 LU 91841

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2013

73 Titular/es:

**CENTRE DE RECHERCHE PUBLIC - GABRIEL
LIPPMANN (100.0%)
Rue du Brill, 41
4422 Belvaux, LU**

72 Inventor/es:

**BOSCHER, NICOLAS;
CHOQUET, PATRICK y
DUDAY, DAVID**

74 Agente/Representante:

ÁLVAREZ LÓPEZ, Fernando

ES 2 427 444 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para formar capas de detección de gases

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para proporcionar una capa de detección de gases colorimétrica, en el que las moléculas con las partículas de detección de gases están incorporadas en una matriz polimérica.

10

Estado de la técnica

El documento WO 2007/075443 A1 desvela una capa de detección de analitos microporosa de plasma depositado y un procedimiento para producir dicha capa. La capa puede obtenerse mediante la formación de un plasma a partir de una mezcla gaseosa que comprende un organosilano, oxígeno y un hidrocarburo. El plasma es depositado sobre un sustrato para formar una capa de una red covalente aleatoria amorfa. Esta capa de una red amorfa se calienta hasta que finalmente forma una capa de una red covalente aleatoria amorfa microporosa.

15

En el estado de la técnica se conocen muchos de dichos procedimientos de deposición de plasma que usan precursores formadores de polímeros inyectados directamente en una descarga de plasma y usados para depositar diferentes tipos de películas sobre superficies.

20

El documento WO 2010/135413 A2 desvela un procedimiento para elaborar un elemento de detección para la detección de un analito, que puede ser un vapor o un gas. Pueden depositarse diferentes capas del elemento de detección en un sustrato ópticamente transparente usando una variedad de procedimientos de aplicación y mediante el uso de un disolvente orgánico. Una subcapa de alta sensibilidad al analito comprende un polímero con una microporosidad intrínseca.

25

Sin embargo, ha resultado que en el caso de producir superficies ópticamente inteligentes, dichos procedimientos tienen el inconveniente de que las partículas ópticamente activas, especialmente las moléculas de detección de gases, a menudo se dañan durante el proceso de aplicación o se dispersan mal en el material de la matriz. Las sustancias depositadas podrían perder su funcionalidad o incluso podrían ser destruidas, haciéndolas inútiles para su fin, como por ejemplo, para la detección de gases.

30

En vista del análisis anterior, el problema técnico es evitar al menos uno de los inconvenientes mencionados anteriormente, o en particular, proporcionar un procedimiento para producir superficies ópticamente inteligentes activas, especialmente superficies de detección de gases, con una elevada capacidad de detección.

35

Resumen de la invención

40

El problema técnico anterior se resolvió mediante el procedimiento según la reivindicación 1. En particular, el procedimiento para formar una capa porosa colorimétrica de detección de gas según la presente invención comprende la etapa de proporcionar una mezcla de un disolvente orgánico, un material formador de polímero y un compuesto de detección de gas o partículas de detección de gas. En una etapa adicional, la mezcla se deposita (se pulveriza o se vaporiza) sobre al menos una porción de la superficie de un sustrato. A continuación se aplica plasma a presión atmosférica sobre la porción de la superficie para formar una capa de polímero que comprende el compuesto o las partículas de detección de gas. Finalmente, pueden repetirse las etapas de deposición de la mezcla y aplicación del plasma varias veces, para formar una pluralidad de capas poliméricas superpuestas o apiladas que comprenden el compuesto o las partículas de detección de gas.

45

50

Según la presente invención, puede preservarse la cristalinidad y/o la funcionalidad de las moléculas, partículas o compuestos de detección de gases depositados. Para la presente invención es decisivo que la mezcla se deposite en primer lugar sobre la superficie del sustrato, y que a continuación se aplique un plasma a presión atmosférica. Este procedimiento protege las muy sensibles moléculas de detección de gas. Mediante la pulverización de la mezcla directamente sobre el sustrato, en lugar de pulverizarla en la descarga, las moléculas de detección de gas son recubiertas mediante el polímero formado durante el tratamiento con plasma, por lo que éstas están protegidas en una etapa temprana. Adicionalmente, la presente invención proporciona la obtención de una capa porosa que permite que los gases o los volátiles entren en contacto con los elementos de detección de gas. La presencia de un disolvente orgánico está permitiendo la dispersión de las moléculas de detección de gas en las capas y favorece la

55

- formación de porosidad al evaporarse. Además, el uso de plasma a presión atmosférica proporciona la producción simple y rápida de dichas capas de detección. En particular, no se genera vacío, como las técnicas a baja presión, y no se usan elevadas temperaturas que podrían dar lugar a un daño o a una aglomeración en las moléculas de detección de gas, y a una reducción en la velocidad de crecimiento de los poros de la membrana. En particular, las técnicas con baja presión inducen una rápida evaporación tanto del disolvente como del precursor de la matriz polimérica, dando como resultado una pérdida o una importante alteración de las propiedades de detección de gas de las moléculas de detección de gas. Además, los recubrimientos formados mediante las técnicas a baja presión son habitualmente más densos y restringen la permeabilidad de los compuestos volátiles a través de la capa, disminuyendo así las capacidades de detección de gas de la capa.
- 10 Según un aspecto preferido de la presente invención, el compuesto o las partículas de detección de gas comprenden uno o más de macrociclos basados en pirrol, tetrapirroles, porfirinas, metaloporfirinas, ftalocianinas, calixarenos, polímeros de coordinación cristalina y compuestos de los mismos. En particular, estas sustancias o compuestos de dichas sustancias han demostrado ser eficaces capas de detección de gas junto con el
- 15 procedimiento según la presente invención. Además, según la presente invención, la funcionalidad de esas partículas puede estar preservada.
- Según otro aspecto preferido de la invención, el material formador de polímero se basa en compuestos de organosilicio. En particular, este tipo de material formador de polímero produce una buena porosidad, especialmente
- 20 en combinación con los disolventes usados según la presente invención.
- Según otro aspecto preferido de la invención, el material formador de polímero se elige de entre el grupo que consiste en hexametildisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexaetildisiloxano, ortosilicato de tetraetilo, aminopropiltrimetoxisilano, tetrametildisiloxano, pentametilciclopentasiloxano,
- 25 octametilciclooctasiloxano, polidimetilsiloxano y sus derivados. En particular, estos materiales podrían usarse preferiblemente con objeto de obtener una eficaz capa porosa de detección de gas.
- Según otro aspecto preferido de la invención, el disolvente orgánico se elige de entre disolventes no polares, disolventes polares apróticos o disolventes polares próticos. Preferiblemente, el disolvente orgánico se elige entre
- 30 uno o más de etanol, metanol, isopropanol, cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, disolventes de acetona. Incluso más preferiblemente el disolvente es etanol o un disolvente basado en cloro. Usando estos disolventes, el resultado es una mejora de la porosidad del recubrimiento, especialmente junto con porfirinas o metaloporfirinas.
- Según otro aspecto preferido de la invención, el sustrato consiste al menos parcialmente en uno o más de vidrio,
- 35 polímeros, plásticos, materiales compuestos o metales. Algunos metales preferidos pueden ser cobre, aluminio, hierro o acero.
- Según otro aspecto preferido de la invención, la etapa de aplicar el plasma a presión atmosférica se lleva a cabo preferiblemente mediante una barrera dieléctrica de descarga de plasma, a una temperatura de entre 5°C y 90°C, y
- 40 preferiblemente de entre 15°C y 40°C. En particular, se prefiere este estrecho intervalo de temperatura para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención. Unas temperaturas inferiores podrían tener una influencia negativa sobre la formación de la capa. Por otro lado, unas bajas temperaturas de sustrato reducirían la velocidad de evaporación del disolvente, dando lugar posiblemente a una retención de disolvente en la capa depositada. Por otro
- 45 lado, unas temperaturas mayores podrían provocar un daño a la funcionalidad o a las propiedades requeridas de las moléculas de detección de gas, o afectar a la formación de la membrana. La rápida evaporación del disolvente que se produce a una elevada temperatura de sustrato reduce la nucleación y la velocidad de formación de poros por el rápido aumento en la concentración de polímero. Además, la rápida evaporación del disolvente induce una aglomeración en las moléculas de porfirina.
- 50 Según otro aspecto preferido de la invención, el sustrato se proporciona en una etapa en movimiento que transporta el sustrato a través de una zona de deposición de la mezcla para depositar la mezcla sobre al menos una porción del sustrato, y (corriente abajo) una zona de plasma en la que se aplica el plasma a presión atmosférica. En otras palabras, ambas zonas son (espacialmente) distintas.
- 55 Según otro aspecto preferido más de la invención, el contenido en oxígeno de la barrera dieléctrica de descarga de plasma es menor de 500 ppm, o preferiblemente incluso menor de 100 ppm. Más preferiblemente, el contenido en oxígeno de la región de plasma es incluso cero. Los inventores descubrieron que un bajo contenido en oxígeno influye positivamente en la capacidad de detección de gas de la capa de detección formada. En particular, unas concentraciones de oxígeno superiores a 500 ppm podrían dar como resultado la degradación de las moléculas de

detección de gas e impedir la formación de unas membranas eficaces.

Según otro aspecto más preferido de la invención, la deposición de la mezcla se realiza/se controla mediante una boquilla de atomización. El uso de una boquilla de atomización proporciona una deposición homogéneamente distribuida de la mezcla sobre la superficie del sustrato, lo que es una ventaja para la formación de una capa, que muestra una porosidad homogénea.

Según otro aspecto preferido más de la invención, las etapas de depositar la mezcla y aplicar el plasma se repiten al menos 10 veces. Por lo tanto, el recubrimiento conseguido y sus propiedades colorimétricas de detección de gas pueden ser fácilmente observados por el ojo humano. Sin embargo, también es posible que se añadan capas adicionales sin partículas ni compuestos de detección de gas, tanto en la parte superior de la capa de detección de gas como entre los recubrimientos simples de la capa de detección de gas. En general, las capas de polímero o las membranas de polímero, especialmente en forma apilada, podrían no comprender todos los compuestos o las partículas de detección de gas. Como ejemplo, podrían recubrirse capas de polímero que contienen los compuestos o las partículas de detección de gas con capas de polímero adicionales que podrían ralentizar la permeación de un analito a los compuestos o las partículas de detección de gas. Dichas capas también podrían impedir el contacto directo entre los compuestos o las partículas de detección de gas y alimentos, por ejemplo.

Según otro aspecto de la invención, los vapores de uno o más materiales formadores de polímero se añaden al gas del proceso de plasma, por lo que podrían obtenerse espesores de capa mayores. Por lo tanto, el compuesto de detección de gas puede estar mejor protegido del entorno.

Preferiblemente, se adapta una etapa en movimiento para mover el sustrato repetidamente o sin fin a través de ambas zonas mencionadas. Alternativamente, las zonas mencionadas pueden hacerse pasar repetidamente sobre el sustrato. Preferiblemente, se adaptan secuencias repetidas de deposición de la mezcla y aplicación del plasma a una línea de producción. Según otro aspecto más de la invención, el sustrato es expuesto a una región de resplandor de plasma antes de entrar en la zona de descarga directa de plasma. Según se explica con más detalle a continuación, dicha región de resplandor proporciona unas condiciones de plasma aún más suaves y podría evitar la degradación de las moléculas o del compuesto de detección de gas.

Todas las características mencionadas anteriormente pueden combinarse y/o sustituirse entre sí.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describen brevemente las figuras de las formas de realización preferidas. En la descripción detallada de las formas de realización se proporcionan detalles adicionales.

La Figura 1 muestra una vista esquemática en perspectiva de un aparato para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención; y

La Figura 2 muestra un cambio espectral debido a la presencia de un gas detectado con una capa según un ejemplo según la presente invención.

Descripción detallada de las formas de realización

La Figura 1 muestra una vista esquemática de un sistema ejemplar para llevar a cabo la invención. Según la Figura 1, se deposita, pulveriza o vaporiza una mezcla 3 de un disolvente, de moléculas, compuesto o partículas de detección de gas y un material formador de polímero a través de una boquilla de atomización 4 sobre una porción 7 de un sustrato 5. Una etapa 13 transporta el sustrato 5 en dirección x de forma que la porción 7 del sustrato 5 se mueve a través de una zona de plasma 9 en la que el sustrato recubierto es expuesto a una barrera dieléctrica de descarga de plasma a presión atmosférica (AP DBD) 9. Ambas zonas no se superponen, o son espacialmente distintas, respectivamente. La barrera dieléctrica de descarga de plasma es proporcionada a través de un sistema con dos electrodos 8 dispuestos uno junto al otro y con una ranura entre ellos a través de la cual puede pasar un gas G para ser dirigido en la dirección del sustrato recubierto 5. Ambos electrodos 8 están recubiertos por una capa dieléctrica 10. Al ser expuesto a la barrera dieléctrica de descarga de plasma, el material formador de polímero forma una capa de polímero sobre el sustrato 5. Una vez que ha pasado la zona de plasma 9, el sustrato 5 comprende una capa porosa 11 que incluye el compuesto, las moléculas o las partículas de detección de gas. Aunque no está representado, las etapas mencionadas anteriormente deberían llevarse a cabo varias veces con objeto de obtener una capa de detección de gas eficaz. Adicionalmente, el procedimiento se realiza a presión

atmosférica, es decir, a unas presiones de aproximadamente 10^5 Pa.

En particular, es posible que la etapa en movimiento 13 esté dispuesta como una cinta transportadora, de forma que el sustrato 5 pueda pasar, en principio, sin fin, a través de las zonas del sistema. Alternativamente, las zonas 5 mencionadas podrían estar adaptadas para pasar repetidamente sobre el sustrato. Una variante adicional consiste en secuencias repetidas de deposición de la mezcla y/o de aplicación del plasma a una línea de producción. Además, la estructuración de una zona de plasma puede englobar la región de plasma y también la región de resplandor. La región de resplandor puede ser debida a una fuente de plasma distante o a una fuente de plasma pulsátil.

10

En particular, si se usa un conjunto de AP DBD, como por ejemplo el representado en la Figura 1, hay una región de resplandor rodeando la descarga de plasma (no representada como tal). Por lo tanto, la capa depositada estaría en primer lugar expuesta a la región de resplandor, más suave que la descarga directa de plasma, y el proceso de polimerización de la membrana ya estaría comenzando en esta región. Por lo tanto, las propiedades ópticas y/o 15 químicas de las moléculas o del compuesto de detección de gas pueden estar adicionalmente protegidas frente a la degradación. La extensión (lateral) de una región de resplandor podría ser de, por ejemplo, entre el 1% y el 20% de la extensión de la zona de plasma 9.

Entre el amplio abanico de técnicas usadas para crear láminas inteligentes de composite, la AP-DBD es una nueva 20 tecnología emergente. Especialmente, la AP DBD, que puede generar plasmas de baja temperatura, ofrece la oportunidad de trabajar con partículas o sustratos termosensibles. Al contrario que con las limitaciones en el desarrollo industrial de plasmas a baja presión o de recubrimientos en sol-gel, la AP DBD puede adaptarse fácilmente a una línea de producción entre bobinas. Además, es una tecnología respetuosa con el medio ambiente, que no implica el uso de disolvente ni de baños en los procedimientos en húmedo o en las deposiciones 25 electroquímicas. Sin embargo, en principio podrían usarse otras técnicas de plasma a presión atmosférica, tales como barrera dieléctrica de soplete de descarga de plasma a presión atmosférica o DC, y descargas de baja frecuencia o descargas RF o plasmas inducidos por microondas.

El sustrato 5 puede ser cualquier tipo de sustrato. En particular, puede comprender superficies plásticas, de vidrio o 30 metálicas. Preferiblemente, el sustrato podría estar hecho de acero, de cobre o de aluminio. Sin embargo, como sustrato puede usarse cualquier material sin ningún requisito relacionado con su forma o espesor y tamaño, porque el aparato de descarga de plasma puede ser adaptado para provocar una deposición del recubrimiento sobre varias estructuras y formas diferentes.

35 El compuesto o las partículas de detección de gas pueden comprender preferiblemente uno o más de macrociclos basados en pirrol, tetrapirroles, porfirinas, metaloporfirinas, ftalocianinas, calixarenos, polímeros de coordinación cristalina y compuestos de los mismos.

Adicionalmente, son necesarios disolventes orgánicos para obtener poros en la capa polimérica, de forma que las 40 moléculas de gas que se van a detectar entren en contacto con las moléculas de detección de gas provistas en la capa de detección de gas.

Preferiblemente, la mezcla 3 depositada o pulverizada sobre el sustrato 5 puede comprender disolventes que están basados en etanol y/o clorados, o disolventes basados en cloro. En particular, estos compuestos permiten una 45 buena dispersión de los compuestos de detección de gas en las capas, particularmente cuando se aplican junto con porfirinas o metaloporfirinas, que tienden a adherirse entre sí y ocultar los sitios de coordinación. Además, se ha identificado que dan como resultado estructuras preferibles de capas porosas.

El material formador de polímero (matriz), o el precursor respectivamente, consiste preferiblemente en un material o 50 un compuesto basado en organosilicio. Por ejemplo, este material podría elegirse de entre el grupo de hexametildisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexaetildisiloxano, ortosilicato de tetraetilo, aminopropiltrimetoxisilano, tetrametildisiloxano, pentametilciclopentasiloxano, octametilciclooctasiloxano, polidimetilsiloxano y sus derivados

55 Mediante la deposición de la mezcla mencionada anteriormente 3 sobre el sustrato en una primera etapa, y a continuación la aplicación del plasma AP DBD 9 en una segunda etapa (subsiguiente), las sustancias de detección de gas están protegidas por el material formador de polímero que las rodea y están menos expuestas a la influencia directa del plasma si se comparan con los procedimientos en los que las sustancias se introducen directamente en una descarga de un plasma. En particular, la capa depositada se expone en primer lugar a una región de resplandor,

más suave que la descarga directa de plasma, y ahí comienza el proceso de polimerización de la membrana. Adicionalmente, la atomización de la mezcla 3 da como resultado una buena distribución espacial de todos los componentes de la muestra que forman la base de una estructura porosa (homogénea) de la capa de detección de gas.

5

Ejemplo 1

En un ejemplo específico según la invención, se añade en primer lugar una molécula de 5,10,15,20-tetrafenilporfirina de cromo (Cr(TPP) (Cl) (H₂O)) que se va a incorporar en las capas poliméricas con plasma, a una mezcla formada por 20 ml de hexametildisiloxano y 5 ml de diclorometano. La suspensión preparada se pulveriza sobre las láminas transparentes de polietileno mediante una boquilla de atomización por ultrasonidos que opera a 48 kHz y está alimentada por un cabezal de jeringa. La polimerización de la capa líquida depositada se realiza con el AP-DBD representado en la Figura 1. El hueco de descarga entre el electrodo de alto voltaje y el sustrato colocado sobre el electrodo de tierra se mantiene en 1 mm. El plasma se enciende mediante una señal sinusoidal de 1.667 Hz modulada a 10 kHz de 8 kV y es alimentado por una mezcla gaseosa de N₂ y HMDSO. La densidad de potencia de descarga operativa se mantiene en 0,1 W cm⁻². Este ejemplo tiene únicamente fines ilustrativos y no debe entenderse como limitante del ámbito de la presente invención.

La Figura 2 representa el espectro de UV-visible de la capa de Cr(TPP) (Cl) (H₂O)/PDMS depositada según el Ejemplo 1 y después de la exposición a trietilamina. La capa obtenida muestra por lo tanto un cambio en el máximo de absorbancia hacia una longitud de onda menor que puede usarse como un indicador de la presencia del gas de trietilamina. En particular, la Figura 2 representa la absorbancia normalizada frente a la longitud de onda. La curva a) muestra la absorbancia en una atmósfera exenta de trietilamina y, mientras que la curva b) muestra la absorbancia característica de la capa que detecta el gas de trietilamina. Este diagrama tiene únicamente fines ilustrativos igualmente y no debe entenderse como limitante.

Ejemplo 2

En otro ejemplo específico según la invención, se añade en primer lugar una molécula de 5,10,15,20-tetrafenilporfirina de cinc (ZnTPP) que se va a incorporar en las capas poliméricas con plasma a una mezcla formada por 20 ml de hexametildisiloxano y 5 ml de isopropanol. La suspensión preparada se pulveriza sobre las láminas transparentes de polietileno mediante una boquilla de atomización por ultrasonidos que opera a 48 kHz y está alimentada por un cabezal de jeringa. La polimerización de la capa líquida depositada se realiza con un AP-DBD representado en la Figura 1. El hueco de descarga entre el electrodo de alto voltaje y el sustrato colocado sobre el electrodo de tierra se mantiene en 1 mm. El plasma se enciende mediante una señal sinusoidal de 1.667 Hz modulada a 10 kHz de 8 kV y es alimentado por una mezcla gaseosa de N₂ y HMDSO. La densidad de potencia de descarga operativa se mantiene en 0,2 W cm⁻². Este ejemplo debe de tener únicamente fines ilustrativos y no debe entenderse como limitante del ámbito de la presente invención.

Se menciona que las características de las formas de realización descritas anteriormente pueden ser sustituidas entre sí o combinadas de cualquier forma adecuada. Adicionalmente, la persona experta en la técnica puede adaptar estas características en vista de las condiciones, conjuntos o aplicaciones específicas.

Lista de signos de referencia

45

3	mezcla
4	boquilla de atomización
5	sustrato
7	porción de sustrato
50 8	electrodo
9	plasma
10	recubrimiento dieléctrico
11	capa de polímero que comprende el compuesto/ partículas de detección de gas
13	etapa en movimiento
55 a)	absorbancia de la capa de detección de gas
b)	absorbancia de la capa de detección de gas
G	flujo de gas
x	dirección de movimiento de la etapa en movimiento

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para formar una capa porosa de detección de gas colorimétrica, que comprende las siguientes etapas subsiguientes:
- 5 a) proporcionar una mezcla (3) de:
- un disolvente orgánico,
un material formador de polímero, y
10 un compuesto de detección de gas o partículas de detección de gas;
- b) depositar la mezcla (3) en al menos una porción de la superficie (7) de un sustrato (5); **caracterizado porque**
- c) se aplica un plasma a presión atmosférica (9) a la porción de superficie (7) para formar una capa de polímero (11) que comprende el compuesto o las partículas de detección de gas; y preferiblemente
- 15 d) se repiten las etapas b) y c) varias veces para formar una pluralidad de capas de polímero apiladas (11) que comprenden el compuesto o las partículas de detección de gas.
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto o las partículas de detección de gas comprenden un pigmento indicador y preferiblemente uno o más de macrociclos basados en pirrol, tetrapirroles, porfirinas, metaloporfirinas, ftalocianinas, calixarenos, polímeros de coordinación cristalina y compuestos de los mismos.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material formador de polímero se basa en compuestos de organosilicio.
4. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el material formador de polímero se elige de entre un grupo que consiste en hexametildisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexaetilidisiloxano, ortosilicato de tetraetilo, aminopropiltrimetoxisilano, tetrametildisiloxano, pentametilciclopentasiloxano, octametilciclooctasiloxano, polidimetilsiloxano y sus derivados.
- 30 5. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico se elige de entre disolventes no polares, disolventes polares apróticos o disolventes polares próticos.
- 35 6. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico se elige de entre uno o más de etanol, metanol, isopropanol, cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano y disolventes de acetona.
- 40 7. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de aplicar el plasma a presión atmosférica (9) se lleva a cabo a una temperatura de entre 5°C y 90°C, y preferiblemente a entre 15°C y 40°C.
8. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato (5) consiste al menos parcialmente en vidrio, plástico, materiales compuestos o metales.
- 45 9. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido en oxígeno en el gas del proceso de plasma es menor de 500 ppm, y preferiblemente menor de 100 ppm.
- 50 10. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se añaden los vapores de uno o más materiales formadores de polímero al gas del proceso de plasma.
11. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la deposición de la mezcla está controlada mediante una boquilla de atomización (4).
- 55 12. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas b) y c) se repiten al menos 10 veces.
13. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato (5) se

proporciona en una etapa en movimiento (13) que transporta el sustrato (5) a través de una zona de deposición de la mezcla para depositar la mezcla (3) sobre al menos una porción (7) del sustrato, y una zona de plasma en la que se aplica plasma a presión atmosférica (9).

5 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa en movimiento (13) está adaptada para mover el sustrato (5) repetidamente a través de las zonas.

15. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato (5) es expuesto a una región de resplandor de plasma antes de entrar a la descarga directa de plasma.

10

