

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 111**

51 Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
C08J 7/00 (2006.01)
D06M 10/02 (2006.01)
D06M 10/08 (2006.01)
D06M 10/10 (2006.01)
D06M 14/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2008 E 08871180 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2234704**

54 Título: **Membranas impermeables respirables y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

09.11.2007 FR 0707865

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

13.11.2013

73 Titular/es:

**HUTCHINSON (100.0%)
2, RUE BALZAC
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**DIEUDONNÉ, MARIE;
DE DOMINICIS, NATACHA y
SONNTAG, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 429 111 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

Membranas impermeables respirables y procedimiento para su fabricación.

La invención tiene por objeto un nuevo procedimiento para modificar la superficie de una membrana, permitiendo este procedimiento impartir a la membrana propiedades de repelencia e impermeabilidad al agua, al tiempo que
5 mantiene la permeabilidad al vapor de agua y sus propiedades elásticas.

La invención también tiene por objeto las membranas obtenidas mediante este procedimiento.

Para diferentes aplicaciones, tales como la indumentaria deportiva, los guantes de caucho, pero también las membranas de pilas de combustible y membranas de ultrafiltración, existe la necesidad de contar con películas que sean impermeables al agua en estado líquido, pero que sean permeables al vapor de agua, particularmente en el
10 caso de artículos de indumentaria, con el fin de evitar la acumulación de vapor de agua resultante de la transpiración. Los artículos que poseen esta doble propiedad son llamados impermeables-respirables.

Existen actualmente dos procedimientos para fabricar películas impermeables-respirables: el revestimiento y el laminado de una membrana sobre un tejido.

El revestimiento consiste en recubrimiento aplicado directamente sobre el tejido, que obstruye los espacios entre los
15 hilos del tejido para producir el tejido impermeable. Para preservar la respirabilidad, se aplica una pasta que, después de una «cocción», permite que aparezcan microporos por evaporación del solvente. La mayoría de los recubrimientos microporosos son a base de poliuretanos. Ejemplos de tales películas se ilustran en US-4,774,131; US-5,169,906; US-5,204,403 y US-5,461,122.

En lo que concierne a las membranas impermeables-respirables, en la mayor parte de los casos están soportadas
20 sobre un material textil. Esto se debe particularmente a las propiedades mecánicas de las membranas impermeables-respirables conocidas. En efecto, deben ser finas (5 a 50 micrómetros) para conservar buenas propiedades de respirabilidad. Existen dos tipos de membranas impermeables-respirables: hidrófilas o microporosas. Una membrana microporosa está constituida de microporos que permiten el paso del vapor de agua pero bloquean las gotas de agua. La evacuación de la humedad (transpiración) tiene lugar por acción física. Por cuanto respecta a
25 las membranas hidrófilas, la transferencia de humedad tiene lugar por un fenómeno químico. La membrana absorbe el vapor de agua y lo rechaza hacia el exterior. En ese caso es necesario cebar la bomba: la membrana debe en primer lugar saturarse de agua para funcionar. En los dos casos, es la diferencia de presión la que activa la evacuación de humedad. Una película microporosa tiene tendencia a evacuar el vapor de agua más rápidamente pero no trasfiere más el agua en forma líquida.

30 Si bien las películas de la técnica anterior poseen propiedades interesantes de impermeabilidad al agua y permeabilidad al vapor, presentan generalmente un defecto principal: malas propiedades mecánicas y particularmente una baja elasticidad, además las membranas con frecuencia se encuentran unidas de manera adhesiva sobre los soportes, lo que añade otros problemas como un posible deslaminado y limita además las propiedades de respirabilidad, dado que el adhesivo que no siempre resulta lo suficientemente respirable.

35 Subsiste pues la necesidad de un procedimiento que permita obtener membranas impermeables-respirables dotadas de propiedades de repelencia satisfactorias, y que estén dotadas igualmente de una buena elasticidad sin modificar las propiedades mecánicas del soporte, siendo además estas características duraderas en el tiempo.

Las membranas que poseen estas propiedades se obtienen mediante un tratamiento con plasma sobre un soporte
40 adaptado, permitiendo este tratamiento el depósito de una capa de un polímero amorfo de nanoestructura reticulada que deja pasar el vapor de agua, que es muy hidrófoba e impermeable al agua en forma líquida, y que es elástica.

Tal tratamiento se puede llevar a cabo exponiendo un precursor (precursor gaseoso, líquido o sólido) a una fuente de energía con el fin de hacer pasar este precursor a un estado de excitación y producir especies ionizadas que se van a depositar sobre el sustrato. La producción de especies ionizadas se puede obtener por tratamiento del precursor mediante PECVD (depósito químico en fase vapor provocado por plasma), por LECVD (depósito químico
45 en fase vapor provocado por láser), por PVD (depósito físico en fase vapor), por PVD reactivo, por pulverización o por cualquiera otra técnica de depósito de plasma. El modo de producción de especies ionizadas es preferentemente el tratamiento PECVD RF (radiofrecuencia).

Se sabe, a partir de la técnica anterior, modificar una membrana de polímero mediante un tratamiento con plasma de tal manera que se le confieran las propiedades de hidrofilia o de hidrofobia esperadas.

50 El documento WO 02/04083 describe membranas de polímero convertidas en hidrófilas mediante un tratamiento con plasma. Si bien menciona la posibilidad de convertirlas en hidrófobas, no detalla ninguna indicación práctica para este fin, además de no mencionar la posibilidad de obtener una membrana que sea al mismo tiempo hidrófoba y permeable al vapor de agua, ni la posibilidad de obtener mediante este procedimiento membranas que presenten buenas propiedades de elasticidad. El procedimiento descrito es un tratamiento con un plasma de H₂O que permite
55 la formación de agentes oxidantes (H⁺, O₂, O⁻, O₃⁻, H₃O⁺). Estos agentes oxidantes modifican la superficie del

soporte sometida a su acción para convertirla en hidrófila. El sustrato que se desea tratar se coloca en el exterior del reactor donde se forma el plasma y se somete a un flujo emitido desde el reactor. En general, un procedimiento de estas características no permite el depósito de capas de materia sobre un sustrato, sino que provoca una modificación de las propiedades de este sustrato por acción de las especies ionizadas.

- 5 El documento WO 02/100928 describe el depósito de un recubrimiento polimérico sobre un material elastomérico. El procedimiento utilizado, que comporta la utilización de bajas presiones, conduce a la formación de películas continuas, muy fuertemente reticuladas, no permeables al vapor de agua.

Se utilizan diferentes procedimientos de tratamiento con plasma para obtener superficies denominadas ultrahidrófobas. Por ejemplo, en el documento Teshima, K. et al., Applied Surface Science, 2005, 244(1-4), p. 619-622, se muestra que el tratamiento con plasma de placas de tereftalato de polietileno permite obtener superficies ultrahidrófobas. Este tratamiento en dos etapas consiste en primer lugar en tratar la superficie con un plasma de oxígeno para impartirle una nanoestructuración y, seguidamente, en tratar la superficie así obtenida mediante plasma (por PECVD - radiofrecuencia) con un precursor líquido organosiliconado para aportar esta vez los grupos hidrófobos. Otro procedimiento más general consiste en depositar por plasma con microondas una mezcla líquida: un organosilano, una organosilicona (Hozumi, A. and O. Takai, Thin Solid Films, 1997, 303(1-2), p. 222-225) o incluso depositar por plasma en compuesto organosiliconado adicionado a otro gas y después inyectar por vía química compuestos de tipo fluorosilano (Nakajima A. et al., Thin Solid Films, 2000, 376(1-2), p. 140-143 ; WU Y. et al., Thin Solid Films, 2004, 457(1), p. 122-127; Wu Y. et al., Thin Solid Films, 2002, 407(1-2), p. 45-49). Todos estos depósitos presentan ángulos de contacto con el agua superiores a 140°. Todos estos necesitan tiempos de tratamiento en general muy largos (>15 minutos) y no son permeables al vapor de agua.

Con relación a los procedimientos de la técnica anterior, el procedimiento de la invención es sencillo, no necesita recurrir a etapas de reacciones químicas aparte del tratamiento de ionización de los precursores, en particular del tratamiento con plasma, da acceso a productos muy hidrófobos, pero el depósito obtenido en sí mismo es permeable a los gases y particularmente al vapor de agua. Este procedimiento es rápido y da lugar a un depósito dotado de propiedades elásticas. Las propiedades de hidrofobia y de permeabilidad al vapor de agua se conservan después del estiramiento del soporte y después de cesar la tensión.

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una membrana impermeable-respirable, caracterizado porque.

(i) se utiliza una capa de soporte constituida por una película o una membrana de un material permeable a los gases;

(ii) posteriormente esta capa de soporte se somete, por lo menos en una de sus caras, a por lo menos un tratamiento seleccionado entre:

- un tratamiento con plasma de un gas seleccionado entre: argón, oxígeno, helio y sus mezclas;

- una limpieza química;

(iii) la misma cara de la película o la membrana resultante de la etapa (i) o de la etapa (ii) se somete a un tratamiento con un plasma de un compuesto precursor seleccionado entre: un gas de hidrocarburo, un gas fluorocarbonado y las mezclas de un gas de hidrocarburo y un gas fluorocarbonado; un líquido fluorocarbonado; un sólido fluorocarbonado; seleccionándose el compuesto precursor de tal manera que $F/C < 2$;

(iv) la misma cara de la película o la membrana resultante de la etapa (iii) se somete a un tratamiento por un plasma de un gas fluorocarbonado, seleccionándose este gas fluorocarbonado de tal manera que presente una relación de $2 \leq F/C$.

Los plasmas utilizados en el procedimiento de la invención son preferentemente plasmas generados por una onda continua o pulsada, de radiofrecuencia (13,56 MHz), baja frecuencia, microondas o por un cátodo magnetrón. Pueden ser resultantes del tratamiento de un precursor gaseoso o líquido mediante PECVD (depósito químico en fase vapor provocado por plasma), por LECVD (depósito químico en fase vapor provocado por láser), o de un precursor sólido por PVD (depósito físico en fase vapor), por pulverización o por cualquiera otra técnica de depósito de plasma. El procedimiento de depósito preferente es el PECVD.

La capa de soporte utilizada en el procedimiento de la invención puede ser una membrana de material polimérico, un material textil no tejido, un material de fibras tejidas o tricotadas, un material compuesto, es decir, un material a base de polímero y de por lo menos un material seleccionado entre fibras naturales y sintéticas, celulosa y los derivados celulósicos. Preferentemente, la capa de soporte está constituida por un material no tejido o por una membrana de polímero o de material compuesto. Tal membrana puede comprender una capa adhesiva respirable en la superficie.

Cuando la capa de soporte es una membrana de un material polimérico o de material compuesto, se selecciona ventajosamente entre los materiales permeables a los gases y particularmente al vapor de agua. Este es el caso de las membranas microporosas hidrófilas que dejan pasar el vapor de agua por un mecanismo de difusión molecular.

Entre las membranas de material polimérico o compuesto se pueden citar particularmente las membranas de material elastomérico y las membranas resultantes de una mezcla de polímeros en la que por lo menos uno de los compuestos es un elastómero.

5 Entre las membranas microporosas se pueden citar particularmente las membranas de poliolefina, de PTFE, de poliuretano, de PES (polietersulfonas), tales como las descritas particularmente en las patentes de EE. UU. 4,833,026, 5,908,690, y en la patente europea EP 0 591 782.

Entre las membranas microperforadas se pueden citar particularmente: la película Transpore® (3M), la película microperforada OneVisio® (comercializada por Diatrace).

10 Entre las membranas hidrófilas se pueden citar particularmente: los poliésteres modificados, las poliamidas modificadas, los biopoliésteres (PHA: alcanato de polihidroxiilo, PLA: ácido poliláctico).

Entre los materiales textiles no tejidos se pueden citar: materiales no tejidos a base de Vistamaxx® (Exxon), materiales no tejidos Elaxus® (Global Performance Fibers), Curaflex® y Curastrain® comercializados por la sociedad Albi Nonwoven.

15 Entre los materiales de fibras tejidas o tricotadas se pueden citar: las referencias 1148, 1144 y 3600 comercializadas por Tissages de l'Aigle.

20 Los materiales utilizables de acuerdo con la invención como soporte del depósito son materiales permeables a los gases, preferentemente son permeables a los gases polares. La invención se refiere particularmente a materiales de soporte permeables al vapor de agua. De manera ventajosa, las películas o membranas que constituyen el material de soporte de la invención presentan una permeabilidad al vapor de agua superior o igual a 250 g de vapor de agua/m²/d, medida de acuerdo con la norma ASTM E96, procedimiento B.

De manera ventajosa, presentan una buena elasticidad, y en particular presentan una deformación remanente medida de acuerdo con la norma ISO 2285, después de un alargamiento del 50%, inferior o igual al 10%.

25 De una manera general, toda película o membrana de un material que satisfaga estas dos propiedades constituye un soporte preferente para la puesta en práctica de la invención. Estas películas o membranas pueden ser isotropas o anisotropas.

De acuerdo con la invención, se puede prever que la totalidad de la capa de soporte, o una parte solamente, se recubre por el depósito de plasma.

30 El procedimiento de la invención se pone en práctica ventajosamente en un reactor de plasma directo, es decir, un reactor de plasma en el cual el sustrato se coloca en la cámara en la que se forman las especies reactivas, a diferencia de los procedimientos de posdescarga, en los cuales el plasma se forma en el reactor y después se encamina hacia el sustrato en forma de un flujo de especies ionizadas.

Un reactor de plasma directo comprende habitualmente:

- un sistema de excitación que comprende un generador que entrega una onda electromagnética,
- 35 - una cámara de aluminio que comprende un electrodo y un contraelectrodo. Un electrodo se encuentra conectado directamente al generador, y generalmente la cámara sirve de contraelectrodo. La forma del electrodo es adaptable en función del tipo de producto que se desee tratar,
- un sistema de bombeo.

40 Aunque para la puesta en práctica de la invención es posible utilizar todos los procedimientos y todos los medios que permitan crear un plasma gaseoso, tales como lo que se han descrito anteriormente, se selecciona preferentemente: un reactor de plasma directo de radiofrecuencia.

El tratamiento se lleva a cabo habitualmente a una temperatura comprendida entre 20 y 350 °C, ventajosamente entre 20 y 50 °C.

El tratamiento se lleva a cabo habitualmente a una presión comprendida entre 0,05 y 10 mbar, ventajosamente entre 0,2 y 1 mbar.

45 De acuerdo con el procedimiento de la invención, se utilizan diversos compuestos sucesivamente para generar un plasma que modifica la superficie de la membrana o de la película de soporte.

50 La etapa (ii) es facultativa. Esta etapa tiene como objetivo limpiar la superficie de posibles impurezas y producir una activación de la superficie que, en particular, hace aparecer radicales sobre la superficie del sustrato. En función del estado de la superficie de soporte, se puede omitir. Cuando se procede a realizar una limpieza química, esta puede consistir en un tratamiento de la cara del soporte que se desea tratar mediante solventes, por ejemplo.

Preferentemente, de acuerdo con la invención, en la etapa (ii) la capa de soporte se somete a un tratamiento con plasma de argón. De manera ventajosa, para la realización de esta etapa, la potencia P es proporcional a la superficie útil del cátodo. La potencia P se encuentra comprendida ventajosamente entre 0,1 y 2 W/cm². A título ilustrativo, para un electrodo de 20 cm x 20 cm, se utiliza una potencia comprendida entre 50 y 250 W. La potencia se adapta en función de la naturaleza del sustrato. De manera ventajosa, para la realización de esta etapa, la duración del tratamiento se encuentra comprendida entre 50 y 150 s y la producción de gas Q varía en función del volumen de la cámara y la presión se encuentra comprendida entre 0,3 y 0,6 mbars.

Entre los gases susceptibles de ser utilizados en la etapa (iii) se pueden citar los alcanos de C₁-C₁₀, los alquenos de C₂-C₁₀, los alquinos de C₂-C₁₀, los fluoroalcanos de C₁-C₁₀, los fluoroalquenos de C₁-C₁₀, los gases fluorados y azufrados, como por ejemplo C₂H₂, CF₄, CH₄, CHF₃, C₃F₈, SF₆. De manera ventajosa, el gas utilizado en la etapa (iii) es una mezcla de C₂H₂ y de CF₄. De manera ventajosa, el gas o la mezcla gaseosa utilizado en la etapa (iii) es una mezcla de C₂H₂ y de CF₄ con una relación en volumen $2 \leq C_2H_2 / CF_4 \leq 5$.

Entre los líquidos susceptibles de ser utilizados como precursor en la etapa (iii), se pueden citar los fluoroacrilatos y los fluorometacrilatos.

15 Entre los sólidos susceptibles de ser utilizados como precursor en la etapa (iii) se pueden citar el PTFE (politetrafluoroetileno), el ETFE (etilentafluoroetileno), PVF (polifluoruro de vinilo), PVDF (polifluoruro de vinilideno), FEP (fluoroetilenpropileno), PFA (copolímero de perfluoroalcoxi).

De manera ventajosa, para la realización de esta etapa, la potencia P es proporcional a la superficie útil del cátodo. La potencia P se encuentra comprendida ventajosamente entre 0,04 y 2 W/cm². La duración del tratamiento se encuentra comprendida entre 30 y 150 s y la producción de gas Q varía en función del volumen de la cámara y la presión se encuentra comprendida entre 0,1 y 0,4 mbars.

De manera ventajosa, los gases utilizados en la etapa (iv) presentan una proporción F/C superior o igual a 2. Entre los gases susceptibles de ser utilizados en la etapa (iv) se pueden citar CF₄, CHF₃, C₃F₈. Preferentemente, se selecciona CF₄. De manera ventajosa, para la realización de esta etapa, la potencia P es proporcional a la superficie útil del cátodo. La potencia P se encuentra comprendida ventajosamente entre 0,2 y 3 W/cm². La duración del tratamiento se encuentra comprendida entre 50 y 300 s, preferentemente entre 140 y 190 s, y la producción de gas Q varía en función del volumen de la cámara y la presión se encuentra comprendida entre 0,25 y 0,6 mbars. Esta etapa permite la estructuración y la fluoración de la capa previamente depositada. Esta etapa hace que el producto sea al mismo tiempo hidrófobo y repelente.

30 Otro objetivo de la invención lo constituye una membrana susceptible de ser obtenida mediante el procedimiento de la invención, membrana que se distingue por el hecho de que es impermeable-respirable.

Las membranas que poseen estas propiedades se obtienen mediante un tratamiento de un soporte, permitiendo este tratamiento el depósito de una capa de un polímero amorfo de nanoestructura reticulada que deja pasar el vapor de agua, que es repelente e impermeable al agua en forma líquida, y que es elástica.

35 Una capa de polímero nanoestructurado está constituida por:

- un conjunto o agregado de partículas de tamaño nanométrico ligadas entre ellas por enlaces covalentes y/o de tipo Van Der Waals, formando este conjunto una capa más o menos porosa en función de la densidad de «compactación» de estas partículas, o

- una red polimérica nanoporosa, es decir, dotada de poros de tamaño nanométrico.

40 Tal membrana comprende por lo menos una capa de soporte en forma de una membrana o de una película tal como las descritas anteriormente en la presente invención y por lo menos una capa de un depósito de plasma constituido por un polímero amorfo de nanoestructura reticulada compuesto por C, H, F, opcionalmente O, estando comprendida la relación molar C/F entre 1,5 y 2,5, comprendiendo esta capa:

- funciones carbonadas, y en particular funciones seleccionadas entre: -CH₂-, -CH=CH-, -CH₃,

45 - funciones fluoradas, y en particular funciones seleccionadas entre: -CH₂F, CF₃-CF₂-, -CF=CF-, -FC=CF₂, -HC=CF₂,

- opcionalmente funciones carbonilo (-C=O).

Esta capa puede presentarse en forma de nanopartículas de un tamaño comprendido entre 10 y 500 nm, preferentemente entre 50 y 150 nm. Estas nanopartículas se encuentran ensambladas entre ellas o no y forman una película porosa con tamaños de poro comprendidos entre 10 y 200 nm, preferentemente entre 20 y 100 nm. Puede tener la forma de una película de polímero nanoporoso con tamaños de poro comprendidos entre 10 y 200 nm, preferentemente entre 20 y 100 nm. La capa se encuentra ligada al sustrato mediante enlaces covalentes y/o iónicos y/o de Van Der Waals. El grosor de la capa puede estar comprendido entre 20 y 1000 nm, de manera ventajosa entre 40 y 100 nm.

Las membranas de la invención presentan la ventaja de ser impermeables al agua, permeables al vapor de agua, estar dotadas de propiedades de repelencia, ser elásticas y poseer una buena resistencia a la abrasión.

Por elasticidad se entiende la propiedad de ser deformables bajo el efecto de una tensión mecánica y de retomar su forma inicial cuando esta tensión mecánica cesa.

- 5 Por repelencia se entiende la capacidad de un soporte para que las gotitas se deslicen sobre el mismo sin penetrarlo.

Las membranas obtenidas por el procedimiento de la invención presentan ventajosamente al menos una, y preferiblemente varias, de las siguientes características:

- 10 - Ángulo de contacto: el depósito tal como el descrito es ultrahidrófobo, es decir, el agua en contacto con este depósito forma un ángulo superior a 140°.

Repelencia: repelencia de categoría 5 evaluada con la ayuda de la norma ISO4920.

- Frotamiento: resistencia a la abrasión/disminución del frotamiento (además de deslizamiento).

- 15 - Respirabilidad: la respirabilidad de la membrana de la invención se mide siguiendo la norma ASTM E96, procedimiento B: el depósito de acuerdo con la invención no modifica en ningún caso la permeabilidad al vapor de agua del material sobre el cual se ha depositado.

- Impermeabilidad: la impermeabilidad al agua se mide siguiendo la norma ISO811. Se dice que una membrana es impermeable al agua si resiste más de 100 cm de agua (en general las membranas impermeables-respirables resisten más de entre 800 y 1000 cm de agua). El depósito de una capa de plasma de la invención mejora significativamente la resistencia al agua de la capa de soporte.

- 20 - Elasticidad del depósito: el depósito de plasma conserva sus propiedades de permeabilidad a los gases, particularmente al vapor de agua, y de impermeabilidad al agua, hasta alargamientos de <300% (para sustratos de tipo NBR). Los productos de la técnica anterior no presentan más que una elasticidad limitada hasta algunas decenas de porcentaje, por motivo de su naturaleza continua. El depósito de la invención presenta una estructura nanométrica que le permite conservar sus propiedades ultrahidrófobas e impermeables hasta tasas de alargamiento
25 importantes.

Entre las posibles aplicaciones de las membranas de la invención se incluyen particularmente, y de manera no limitante, la fabricación de indumentaria de protección, de membranas de pilas de combustible y de membranas de ultrafiltración.

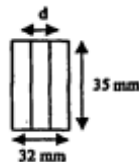
EJEMPLO:

- 30 Materiales y procedimiento:

Procedimientos de medición:

Impermeabilidad: - se mide por la resistencia a la penetración del agua de acuerdo con la norma ISO811. Conservación de la repelencia en situación de estiramiento: Se utiliza una tabla micrométrica (velocidad de desplazamiento de la muestra de 6,25 mm/s e incremento de desplazamiento = 5 mm).

- 35 - Tamaño de la muestra 35 mm x 32 mm con una zona de referencia $d = 10$ mm.



Objetivo: se sigue el aumento de la distancia d en función de la ultrahidrobicidad de la superficie.

Repelencia: prueba de rociado: norma ISO4920

Técnicas analíticas:

- 40 - Análisis de la morfología de la superficie y de la rugosidad de la superficie:

- Microscopía electrónica de barrido: se utiliza un aparato MEB-FEG Zeiss Supra 35 comercializado por la sociedad Zeiss.

- Microscopía de fuerza atómica: se utiliza un aparato Nanoscope® III comercializado por la sociedad Veeco.
- Grosor de la capa
- Medida con un perfilómetro de estilete: se utiliza un aparato Dektak®8 comercializado por la sociedad Veeco.
- Composición química de la capa:

5 - Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: Se utiliza un aparato de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) LHS 12 comercializado por la sociedad Leybold.

- Espectroscopía infrarroja: espectroscopía de transformada de Fourier: se utiliza un aparato Nexus® FT-IR comercializado por la sociedad Thermo Nicolet. Los espectros se registran entre 4000 y 500 cm^{-1} y se acumulan 100 veces con una resolución de 4 cm^{-1} .

10 - Propiedades de la superficie del depósito:

- Medidas según los ángulos de contacto del agua con el depósito. Se utiliza un aparato Contact Angle Measures System GIO comercializado por la sociedad Krüss. La superhidrofobicidad se evalúa según las mediciones de los ángulos de contacto mediante la técnica de la gota colgante. Una superficie es ultrahidrófoba para ángulos de contacto con el agua superiores a 140°: la gota de agua rueda sobre la superficie del sustrato.

15 **Ejemplo 1:**

A- El reactor de plasma

A continuación se describe el reactor de plasma utilizado para la obtención de las superficies ultrahidrófobas.

a- El sistema de excitación

20 El generador es un modelo Dressler® que entrega una potencia escalonada entre 0 y 500 W y una onda electromagnética (13,56 MHz). La potencia reflejada se ajusta de manera de que resulte mínima, con la ayuda de una caja de sintonización automática.

b- El reactor

25 El reactor es una cámara de aluminio de 35,5 cm de diámetro y de 39,5 cm de profundidad, que presenta también un volumen de 50 litros. Presenta una placa de aluminio (20 cm x 20 cm) que sirve de cátodo, aislada del resto de la cámara mediante una placa de teflón. El cátodo se encuentra conectado directamente al generador y la cámara sirve de ánodo. El plasma se crea entre el ánodo y el cátodo, variando su intensidad con la potencia y el caudal. Este reactor se encuentra provisto de una ventana óptica.

c- El conjunto de bombeo.

30 El sistema de bombeo está constituido por una bomba principal EDWARDS® de dos etapas de 40 m^3/h . En este reactor se encuentran presentes dos tipos de calibradores: un calibrador piezoeléctrico de control y un calibrador capacitivo de procedimiento (INSTRON®) que funcionan respectivamente en una escala de presión comprendida entre 0 y 1 bar y entre 0 y 1 torr. El flujo de gas (Q) está controlado por medio de un caudalímetro BRUKKER®. El caudal nominal se expresa en %. El caudal y la presión son parámetros ligados: la presión varía débilmente con el caudal.

35 Cuatro parámetros de optimización condicionan la modificación superficial del material expuesto al plasma: la potencia de excitación (P en W), la duración del tratamiento (t en segundos), la presión (en mbars) y el caudal de gas (Q en sccm).

40 Se utiliza como sustrato una película de microfibras de 5 cm x 5 cm de poliéster/polipropileno no tejidas (Miracloth® de DAIWABO) no tratado. De igual forma, se han realizado ensayos en una membrana Alpex® 07124A de poliamida y elastano que comprende una película de poliuretano como membrana impermeable-respirable, comercializada por la sociedad Tissages de Quintenas.

Se lleva a cabo el protocolo siguiente:

- La película se somete, en una de sus caras, a un tratamiento con un plasma de argón a una potencia P de 200 W, durante un tiempo t de 120 s, con un caudal de gas Q de 75 sccm y una presión de 0,45 mbars;

45 - La misma cara de la membrana resultante de esta primera etapa se somete a un tratamiento con un plasma de C_2H_2 y CF_4 a una potencia P de 100 W durante un tiempo t de 50 s, con un caudal de gas Q de 30 sccm (C_2H_2)/13 sccm (CF_4) y una presión de 0,2 mbars;

- La misma cara de la membrana resultante de esta etapa se somete a un tratamiento con un plasma de CF₄ a una potencia P de 300 W durante un tiempo t de 170 s, con un caudal de gas Q de de 72 sccm y una presión de 0,4 mbars;

- El depósito obtenido se analiza en infrarrojo con transformada de Fourier: en la figura 1 se ilustra el espectro 5 resultante. Los picos observados se detallan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Atribución de picos IR

Referencia de picos	Número de ondas (cm ⁻¹)	Atribución de picos
A	3635	Alargamiento de los OH de H ₂ O
B	2956	Alargamiento asimétrico de los CH ₃
C	2924	Alargamiento asimétrico de los CH ₃
D	2854	Alargamiento asimétrico de los CH ₃
E	2099	Alargamiento de los C=C, R-C=CH
F	1674	Alargamiento de C=O
G	1487	Alargamiento de los C=C aromáticos
H	1251	Alargamiento de los C-F
I	1050	Alargamiento de los CH ₂ -F
J	876	Oscilación de CH ₂ de los CH ₂ -F
K	482	Oscilación de CF de los CF ₃ COO

Análisis detallado por XPS

El depósito se encuentra constituido por carbono (C), flúor (F) y oxígeno (O). En la figura 2 se muestra el espectro 10 grande de la capa (depósito realizado sobre placas de silicio).

Esta capa está compuesta a un nivel del (63±5)% de carbono, 15 (31,3±5) de flúor y (5,5±5) de oxígeno. Esta capa está compuesta esencialmente por los enlaces siguientes (figura 3): CF₂-CF₂ (292,7 eV) relativos a la estructura de tipo teflón que contribuyen a la ultrahidrofobicidad del depósito, CF-CF_n (290,5 eV), CF (287,3 eV) y C=CF_n (285,8 eV).

15 Medida de las rugosidades de la superficie.

La rugosidad de la superficie (Ra) se obtuvo a partir de exploraciones de imágenes (50 µm x 50 µm). Cada valor es un valor medio de 8 exploraciones (para una ventana de 25 µm x 25 µm). En la tabla 2 se recoge la variación de las rugosidades de la superficie en función del tratamiento con plasma. El depósito de plasma ultrahidrófobo presenta una rugosidad de superficie de 139 nm, que es una rugosidad de superficie más importante que la del sustrato que 20 sirve de testigo.

Tabla 2: variación de la rugosidad en función del tratamiento (sustrato de película de nitrilo).

Material	Rugosidad de superficie (nm)
Sustrato testigo	77 ± 21
Sustrato testigo + depósito	139 ± 34

Nanoestructura:

La estructura nanoporosa del depósito puede visualizarse con la ayuda de fotografías microelectrónicas, como las representadas en las figuras 3A y 3B.

La membrana obtenida presenta las propiedades siguientes:

5 - Respirabilidad (Permeabilidad al vapor de agua):

La permeabilidad al vapor de agua se mide siguiendo la norma ASTM E96B, a 23°C y 50% de humedad. Los resultados se exponen en la tabla 3:

Tabla 3:

Sustrato	Permeabilidad (g/m ² : 24 h)
Película de sustrato Miraclath®	937 ± 32
Película revestida por tratamiento con plasma	880 ± 26
Membrana ALPEX® 07124A (poliamida 85%/poliuretano 10%/ elastano 5%) (membrana impermeable-respirable que comprende una película de PU)	638 ± 7

10 - Repelencia

Medida de acuerdo con la norma ISO 4920:

Sustrato	Repelencia
Película de sustrato Miraclath®	3
Película revestida por tratamiento con plasma	5

Ejemplo 2:

Se utiliza como sustrato una membrana de caucho NBR (nitrilo butilo).

15 a- Composición

	Partes en peso seco	Concentración de las dispersiones (%)
Látex de NBR carboxilado (***)	100	48
Hidróxido de potasio	0,5	5,0
Óxido de zinc	1,5	53,4
Azufre	0,85	50,4
ZMBT (****)	0,3	49,0
Hidroxietilcelulosa (*)	20	10
Resina melamina-formol (%)	2	63
NH ₄ Cl	0,2	30
(*) Comercializado por la sociedad HERCULES con la referencia NATROSOL 250LR		
(**) Comercializado por la sociedad SYNTHRON con la referencia PROXM3M		
(***) NBR = caucho de acrilonitrilo butadieno		

(****) ZMBT = 2-mercaptobenzotiazol de zinc.

Contenido de materia seca de la composición = 29%.

Etapas del procedimiento

Se realiza una película por baño de un molde en la composición descrita anteriormente. El baño se efectúa una sola vez A continuación la película se seca por calentamiento a 50 °C y después se vulcaniza a 170 °C. Se obtiene una membrana que presenta un grosor de 60 micrómetros.

b- El sistema de excitación

El generador es un modelo Dressler que entrega una potencia escalonada entre 0 y 1000 W y una onda electromagnética (13,56 MHz). La potencia reflejada se ajusta de manera de que resulte mínima, con la ayuda de una caja de sintonización automática. Posibilidad de utilización en modo de pulsos.

10 c- El reactor

El reactor es una cámara de aluminio de 40 cm de diámetro y de 40 cm de profundidad, que presenta también un volumen de 50 litros. El cátodo presenta dimensiones de 20 cm x 30 cm, la cámara sirve de contraelectrodo (de ánodo). Este reactor se encuentra provisto de una ventana óptica.

d- El conjunto de bombeo

15 El sistema de bombeo está constituido por una bomba principal EDWARDS® de dos etapas de 40 m³/h y de una bomba Roots® de 250 m³/h. En este reactor se encuentran presentes dos tipos de calibradores: un calibrador piezoeléctrico de control y un calibrador capacitivo de procedimiento (INSTRON®) que funcionan respectivamente en una escala de presión comprendida entre 0 y 1 bar y entre 0 y 1 torr. El flujo de gas (Q) está controlado por medio de un caudalímetro BRUKKER®. El caudal nominal se expresa en %. El caudal y la presión son parámetros ligados: la presión varía débilmente con el caudal.

Se lleva a cabo el protocolo siguiente:

- La membrana se somete, en una de sus caras, a un tratamiento con un plasma de argón a una potencia P de 200 W, durante un tiempo t de 120 s, con un caudal de gas Q de 75 sccm y una presión de 0,4 mbars;

25 - La misma cara de la membrana resultante de esta primera etapa se somete a un tratamiento con un plasma de C₂H₂ y CF₄ a una potencia P de 100 W durante un tiempo t de 50 s, con un caudal de gas Q de 30 sccm en C₂H₂ y de 13 sccm en CF₄. El sistema de excitación funciona en modo de pulsos: frecuencia = 1 Hz y relación cíclica del 90%;

30 - La misma cara de la membrana resultante de esta etapa se somete a un tratamiento con un plasma de CF₄ a una potencia P de 300 W durante un tiempo t de 170 s, con un caudal de gas Q de de 70 sccm y una presión de 0,4 mbars;

La membrana resultante de este protocolo está dotada de muy buena elasticidad (>250%) y, además, conserva sus propiedades de hidrofobia y de permeabilidad al vapor de agua a un estiramiento del 250%. Resultados:

Ángulos de contacto: la hidrofobicidad (dada por la medida del ángulo de contacto del agua con la superficie) se recoge en la tabla 4.

35

Tabla 4: ángulo de contacto con el agua

Material	Ángulo de contacto con el agua
Película extensible no tratada	62,6 ± 3,6
Película extensible + tratamiento	> 140

Respirabilidad del material

Se recoge en la tabla 5.

Tabla 5

Sustrato	Permeabilidad (g/m ² :24h)
Película sustrato de NBR	590 ± 30
Película revestida por tratamiento con plasma	580 ± 30

Ejemplo 3:

Medición de los ángulos de contacto después de diferentes tratamientos con plasma:

5 Testigo: látex NBR (de composición tal como la definida en el ejemplo 2).

Muestra 1 (comparativa): testigo + tratamiento con un plasma de argón a una potencia P de 200 W, durante un tiempo t de 120 s, con un caudal de gas Q de 75 sccm y una presión de 0,4 mbars + tratamiento con un plasma de CF₄: potencia P de 300 W, durante un tiempo t de 170 s, con un caudal de gas Q de 70 sccm y una presión de 0,4 mbars. Muestra 2 (comparativa): Testigo + tratamiento con un plasma de argón a una potencia P de 200 W, durante un tiempo t de 120 s, con un caudal de gas Q de 75 sccm y una presión de 0,4 mbars + tratamiento con un plasma de C₂H₂ y CF₄ a una potencia de 100 W, durante un tiempo t de 50 s, con un caudal de gas Q de 30 sccm en C₂H₂ y 13 sccm de CF₄. El sistema de excitación funciona en modo de pulsos: frecuencia = 1 Hz y relación cíclica del 90%;

10

Muestra 3 (de acuerdo con la invención): Testigo + tratamiento con un plasma de argón a una potencia P de 200 W, durante un tiempo t de 120 s, con un caudal de gas Q de 75 sccm y una presión de 0,4 mbars + tratamiento con un plasma de C₂H₂ y CF₄ a una potencia de 100 W, durante un tiempo t de 50 s, con un caudal de gas Q de 30 sccm en C₂H₂ y 13 sccm de CF₄. El sistema de excitación funciona en modo de pulsos: frecuencia = 1 Hz y relación cíclica del 90% tratamiento con un plasma de CF₄: potencia P de 300 W, durante un tiempo t de 170 s, con un caudal de gas Q de 70 sccm y una presión de 0,4 mbars.

15

Resultados:

	Testigo	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Ángulo de contacto con el agua (°)	La gota se estabiliza	90°	140° justo después del depósito, pero el tratamiento no es permanente (90° después de una abrasión muy débil).	>140° y el tratamiento es permanente

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una membrana **caracterizado por que:**
 - (i) se utiliza una capa de soporte constituida por una película o una membrana de un material permeable a los gases; (ii) esta capa de soporte se somete, por lo menos en una de sus caras, a por lo menos un tratamiento
5 seleccionado entre:
 - un tratamiento con plasma de un gas seleccionado entre: argón, oxígeno, helio y sus mezclas;
 - una limpieza química;
 - (iii) la misma cara de la película o la membrana resultante de la etapa (i) o de la etapa (ii) se somete a un tratamiento con un plasma de un compuesto precursor seleccionado entre: un gas de hidrocarburo, un gas fluorocarbonado y las
10 mezclas de un gas de hidrocarburo y un gas fluorocarbonado; un líquido fluorocarbonado; un sólido fluorocarbonado; seleccionándose el compuesto precursor de tal manera que $F/C < 2$;
 - (iv) la misma cara de la película o la membrana resultante de la etapa (iii) se somete a un tratamiento con un plasma de un gas fluorocarbonado, seleccionándose este gas fluorocarbonado de tal manera que presente una relación de $2 \leq F/C$.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los plasmas son plasmas generados por una onda de frecuencia de radiofrecuencia.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el cual los plasmas proceden del tratamiento de un precursor por PECVD.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa
20 de soporte se selecciona entre: una membrana de material polimérico, un material textil no tejido, un material de fibras tejidas o tricotadas, un material compuesto a base de polímero y de por lo menos un material seleccionado entre fibras naturales y sintéticas, celulosa y los derivados celulósicos.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa de soporte se selecciona entre: membranas de material elastomérico, y las membranas resultantes de una mezcla
25 de polímeros en la que por lo menos uno de los compuestos es un elastómero.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa de soporte se selecciona entre las películas o membranas que presentan una permeabilidad al vapor de agua superior o igual a 250 g de vapor de agua/m²/d, medida de acuerdo con la norma ASTM E96, procedimiento B.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa
30 de soporte se selecciona entre las películas o membranas que presentan una deformación remanente después de un alargamiento del 50%, medida de acuerdo con la norma ISO 2285, inferior o igual al 10%.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual en la etapa (ii) la capa de soporte se somete a un tratamiento con plasma de argón, la potencia P se encuentra comprendida entre 0,1 y 2 W/cm² de superficie útil del electrodo.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual en la etapa (iii) el gas utilizado es una mezcla de C₂H₂ y de CF₄, la potencia P está comprendida entre 0,04 y 2 W/cm² de superficie útil del cátodo.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual en la
40 etapa (iii) el gas o la mezcla gaseosa es una mezcla de C₂H₂ y de CF₄ con una relación en volumen de $2 \leq C_2H_2 / CF_4 \leq 5$.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual en la etapa (iv) el gas es CF₄ y la potencia P está comprendida entre 0,2 y 3 W/cm² de superficie útil del cátodo.
12. Membrana susceptible de ser obtenida mediante el procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** comprende una capa de soporte en forma de una membrana o
45 de una película de un material permeable a los gases y por lo menos una capa de un depósito constituido por un polímero amorfo de nanoestructura reticulada compuesto de C, H, F, opcionalmente de O, estando comprendida la relación molar C/F entre 1,5 y 2,5, comprendiendo esta capa funciones carbonadas, funciones fluoradas y opcionalmente funciones carbonilo.
13. Membrana de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la capa de depósito se presenta en forma de
50 nanopartículas de un tamaño comprendido entre 10 y 500 nm, preferentemente entre 50 y 150 nm.

14. Membrana de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en la que la capa de depósito forma una película porosa con tamaños de poro comprendidos entre 10 y 200 nm, preferentemente entre 20 y 100 nm.

15. Membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 precedentes, en la que el grosor de la capa de depósito se encuentra comprendida entre 20 y 1000 nm, ventajosamente entre 40 y 100 nm.

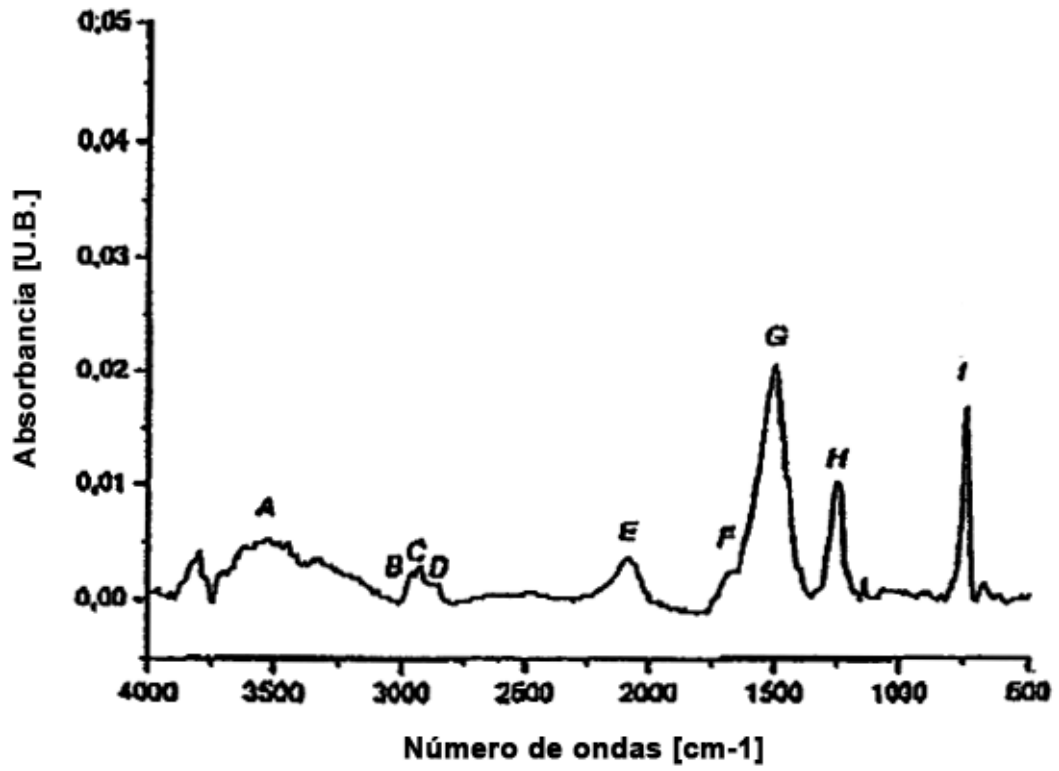


FIGURA 1: Espectro infrarrojo del depósito sobre pastilla de bromuro de potasio

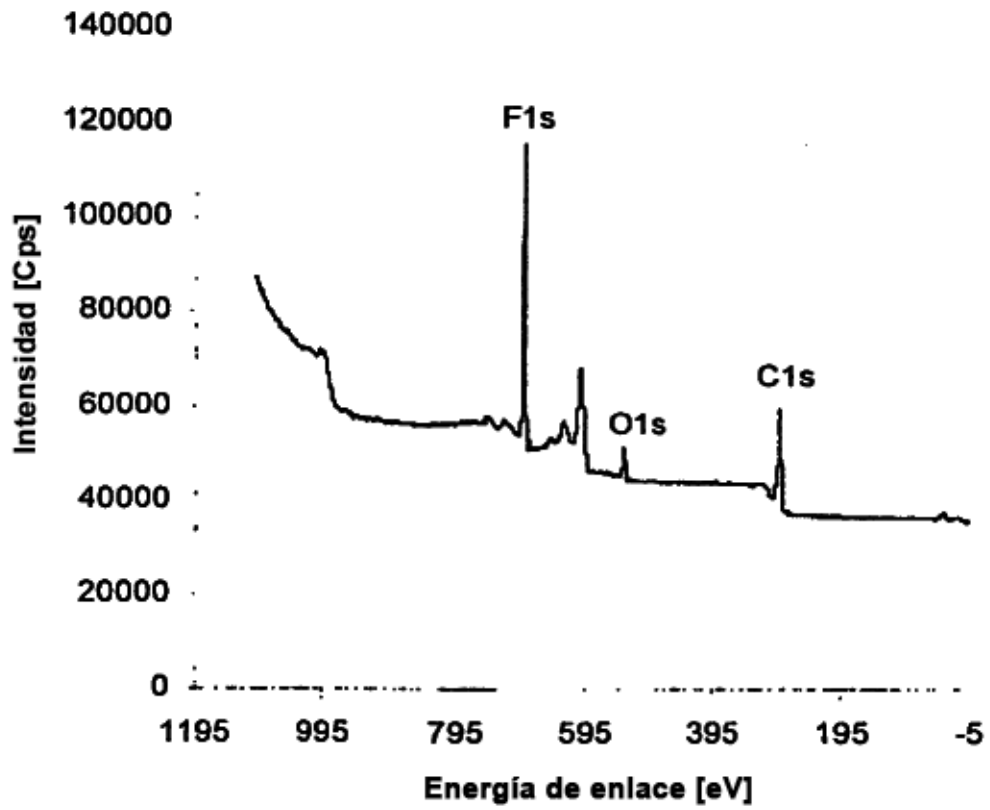


Figura 2: Espectros grandes XPS de la capa de plasma

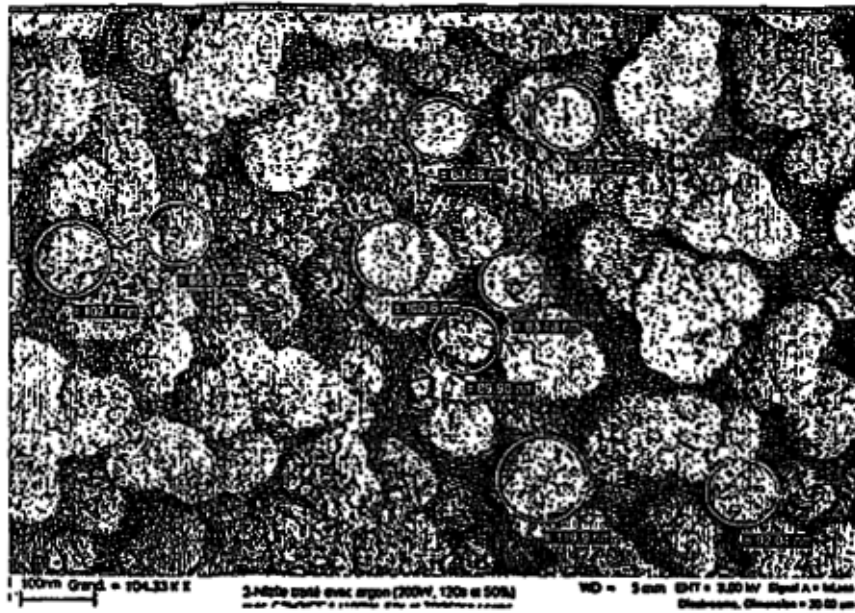


Figura 3A

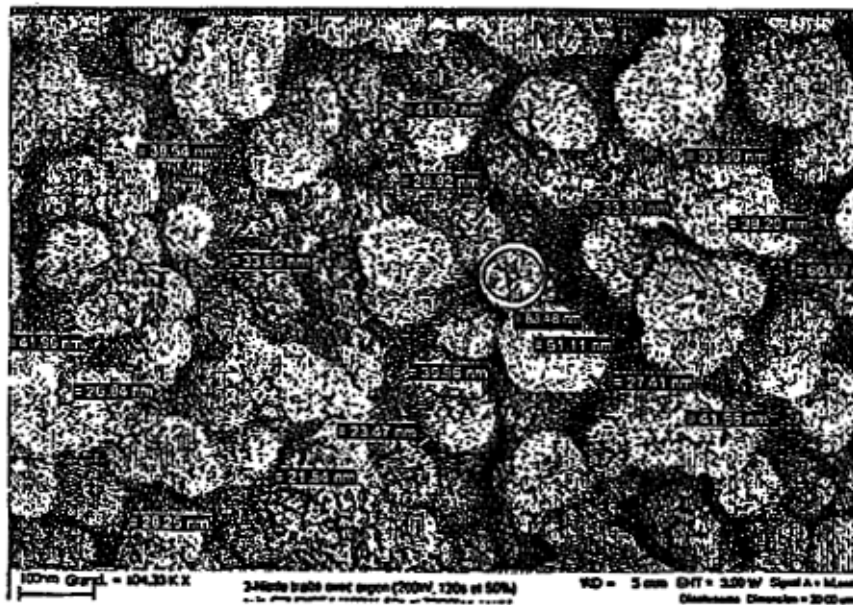


Figura 3B