



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 28300 A1** (51) Cl. internationale : **A43B 13/12; B32B 7/02; A43B 7/12**
- (43) Date de publication : **01.11.2006**

- 
- (21) N° Dépôt : **29197**
- (22) Date de Dépôt : **18.07.2006**
- (30) Données de Priorité : **30.12.2003 IT PD2003A000314**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2004/014718 27.12.2004**
- (71) Demandeur(s) : **GEOX S.P.A., Via Feltrina Centro, 16, I-31044 Montebelluna Località Biadene - (Treviso) (IT)**
- (72) Inventeur(s) : **POLEGATO MORETTI, Mario ; FERRARESE, Antonio ; MATTIONI, Bruno**
- (74) Mandataire : **CABINET PATENTMARK**

- 
- (54) Titre : **ARTICLE MULTICOUCHE PERMEABLE A LA VAPEUR ET ETANCHE A L'EAU**
- (57) Abrégé : Article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, comprenant au moins une première couche (11, 111, 211, 311) faite d'un matériau, qui est perméable à la vapeur et microporeux, et est au moins partiellement hygroscopique et peut assumer les caractéristiques hygroscopiques au cours du temps, et au moins une deuxième couche (12, 112, 212, 312), qui est étanche à l'eau et perméable à la vapeur.

ABREGE

Article multicouche perméable à la vapeur et étanche  
5 à l'eau, comprenant au moins une première couche (11,  
111, 211, 311) faite d'un matériau, qui est perméable à  
la vapeur et microporeux, et est au moins partiellement  
hygroscopique et peut assumer les caractéristiques  
hygroscopiques au cours du temps, et au moins une  
10 deuxième couche (12, 112, 212, 312), qui est étanche à  
l'eau et perméable à la vapeur.

ARTICLE MULTICOUCHE PERMEABLE A LA VAPEUR ET ETANCHE A L'EAU

La présente invention concerne un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau.

5

Les articles multicouches perméables à la vapeur et étanches à l'eau, constitués en pratique, d'une membrane à base de polytétrafluoroéthylène, sont actuellement connus, en particulier dans le domaine de la chaussure et du vêtement.

10

Une telle membrane est couplée aux tissus qui composent les pièces de vêtement afin de permettre une traversée correcte de la vapeur d'eau, qui se forme par la transpiration libérée par le corps dans l'environnement délimité par la pièce de vêtement.

15

En même temps, la pièce de vêtement doit permettre une étanchéité à l'eau correcte, avec le même objectif de maintenir le corps sec.

Le même phénomène se produit pour la chaussure : des membranes de ce type sont associées avec l'empeigne et la semelle de la chaussure ; à ce sujet, il convient de noter que la plupart de la transpiration des pieds provient de l'interface entre la plante du pied et la semelle de la chaussure.

20

Les membranes actuellement connues, bien qu'ayant été utilisées pendant plusieurs années et étant unanimement reconnues comme étant capables d'assurer une étanchéité à l'eau correcte et une perméabilité optimale à la vapeur d'eau et à l'air, ont néanmoins des aspects qui peuvent être améliorés.

25  
30

Ces membranes sont rarement résistantes et en fait, elles peuvent se déchirer facilement : pour leur donner

une résistance, elles sont donc couplées, de manière générale par stratification, à une maille de support constituée d'une matière plastique, qui réduit inévitablement leur perméabilité à la vapeur d'eau et à l'air.

Dans tous les cas, le couplage de la maille n'est pas suffisant pour atteindre des caractéristiques acceptables de résistance.

Au vu de la consistance limitée de ces membranes, il est évident que de telles membranes ne sont pas capables d'être auto-supportées.

Pour cette raison, par exemple dans les semelles, la membrane (qui est intégrée avec la maille) doit être couplée à des supports, qui sont capables de la supporter de manière adéquate.

De plus, il convient de noter que lorsque, pour une raison particulière, la transpiration condense dans l'environnement à maintenir sec, qui est délimité par lesdites membranes, elle ne peut plus être éliminée, ce qui provoque un effet « mouillé » déplaisant.

L'objectif de la présente invention est de proposer un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, qui résout les inconvénients notés dans les types connus.

Pour cet objectif, un objet de la présente invention consiste à proposer un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, qui est structurellement fort.

Un autre objet de la présente invention consiste à proposer un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, qui est particulièrement perméable à la vapeur ou à l'air.

Un autre objet de la présente invention consiste à proposer un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, qui est capable d'être auto-supporté.

5 Un autre objet de la présente invention consiste à proposer un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, qui peut être préparé par des systèmes et des technologies connus.

10 L'objectif et ces objets et d'autres de la présente invention, qui deviendront évidents ci-après, sont atteints par un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une première couche faite d'un matériau, qui est perméable à la vapeur et microporeux, et est au moins partiellement hygroscopique et peut assumer les  
15 propriétés hygroscopiques au cours du temps, et au moins une deuxième couche, qui est étanche à l'eau et perméable à la vapeur.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention deviendront plus évidents à partir de la description de deux formes de réalisation préférées, mais non exclusives, de celle-ci, illustrées ci-après à l'aide d'exemples non limitants dans le dessin annexé, dans lequel :

25 La figure 1 est une vue en coupe transversale d'une première forme de réalisation d'un article multicouche selon l'invention ;

La figure 2 est une vue en coupe transversale d'une variation de l'article multicouche de la figure 1 ;

30 La figure 3 est une vue en coupe transversale d'une deuxième forme de réalisation d'un article multicouche selon l'invention ;

La figure 4 est une vue en coupe transversale d'une variation de l'article multicouche de la figure 3.

5 En référence à la première forme de réalisation, représentée à la figure 1, un article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau selon l'invention est généralement désigné par le numéro de référence 10.

10 L'article multicouche 10 comprend une première couche 11, constituée d'un matériau, qui est perméable à la vapeur, microporeux et hygroscopique, et une deuxième couche 12, qui est étanche à l'eau et perméable à la vapeur.

15 La première couche 11 est constituée par exemple, d'un matériau hygroscopique, à base d'une polyoléfine et de particules de charge.


20 Les particules de charge sont destinées à créer les micropores, pour permettre la perméabilité à la vapeur ou l'air.

La polyoléfine, qui est utilisée dans l'exemple décrit, a un poids moléculaire très élevé ; pour cette raison, une telle polyoléfine est de préférence, un polyéthylène UHMW (poids moléculaire ultra élevé).

25 Les caractéristiques d'une polyoléfine UHMW sont celles d'une polyoléfine avec un poids moléculaire moyen d'au moins 500 000 g/mole.

30 De préférence, le poids moléculaire moyen se situe dans l'intervalle allant de  $4 \times 10^6$  g/mole à  $7 \times 10^6$  g/mole.

La charge préférée est de la silice finement broyée (dioxyde de silicium,  $\text{SiO}_2$ ).



La silice a une capacité hygroscopique importante, pour le plein avantage des propriétés hygroscopiques de la première couche 11.

5 Le diamètre moyen optimal des particules de charge de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  se situe dans la gamme allant de 0,01 à 20  $\mu\text{m}$ , alors que la surface spécifique moyenne desdites charges se situe dans l'intervalle allant de 30  $\text{m}^2/\text{g}$  à 950  $\text{m}^2/\text{g}$ .

10 De préférence, la surface spécifique moyenne des particules de charge est d'au moins 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La première couche 11 décrite a une taille des pores de moins de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre.

De préférence, plus de 50% des pores ont un diamètre inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$ .

15 La porosité est entendue comme :

Porosité =  $[1 - (\text{densité apparente de la membrane} / \text{densité de la résine})] \times 100$


et est de préférence, d'au moins 50%.

20 La première couche 11 est par exemple, traitée avec des agents antibactériens et/ou fongicides.

La forme finale préférée est une feuille d'épaisseur préréglée, se situant sensiblement dans l'intervalle allant de 200  $\mu\text{m}$  à 1,5 cm ; en particulier, dans l'intervalle allant de 200  $\mu\text{m}$  à 600  $\mu\text{m}$ .

25 Une membrane microporeuse connue sous le nom commercial DARAMIC® et préparé par DARAMIC Inc. (Norderstedt, Allemagne) a les caractéristiques décrites ci-dessus pour la première couche 11 et donc, peut être utilisée pour former un article multicouche selon  
30 l'invention.

Une telle membrane poreuse est connue en soi et est actuellement utilisée comme partition dans les



accumulateurs et batteries et est proposée sous la forme de feuille.

Les caractéristiques de la membrane sont décrites dans les documents US-3 351 495 (au nom de W.R. GRACE & Co.) et US-6 139 759 (au nom de Daramic Inc.).

La version avec une épaisseur de 600 µm de ladite membrane DARAMIC® a une résistance en traction ultime de sensiblement 5,8 MPa et un allongement à la rupture de 505% (selon ISO 37) ; ainsi, elle a d'excellentes caractéristiques de résistance.

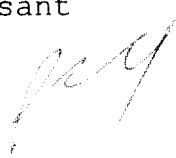
Dans la première forme de réalisation décrite, la deuxième couche 12, qui est étanche à l'eau et perméable à la vapeur, est constituée d'un matériau microporeux hydrophobe à base de polypropylène (où le terme « polypropylène » est utilisé pour désigner tout polymère, homopolymère ou copolymère provenant de monomères propylène).

De préférence, le polypropylène de la deuxième couche 12 est un homopolymère isotactique avec une faible affinité pour l'absorption des protéines et des graisses.

Une membrane hydrophobe connue par le nom commercial CELGARD® de la société CELGARD Inc. a les caractéristiques décrites ci-dessus pour la deuxième couche 12 et donc, peut être utilisée pour former un article multicouche selon l'invention.

Le couplage entre la première couche 11 et la deuxième couche 12 se produit en fonction du type « d'apparence » que lesdites couches ont au moment du couplage.

Par exemple, si la première couche 11 et la deuxième couche 12 sont sous forme de feuille, elles peuvent être couplées par application de points d'adhésif, de manière à éviter de créer une couche compacte, ou en utilisant





les technologies connues de haute-fréquence ou d'ultra-sons, en évitant l'enlèvement de la surface qui respire.

Une variante est par exemple, d'étaler ou d'enrouler une couche sur l'autre, ce que l'on considère comme un  
5 renforcement.

Dans ce cas, la couche étalée doit adhérer fortement au renforcement sous-jacent de manière à résister à une séparation.

De plus, une telle couche doit avoir la  
10 caractéristique d'être aisée à former ou à placer sur la couche sous-jacente à l'aide de techniques d'étalement ou d'enroulement à grande échelle.

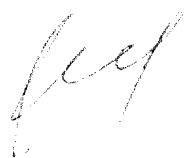
La couche polymère de polyéthylène de la membrane DARAMIC® peut être appropriée pour l'étalement, vu que  
15 son poids moléculaire est assez élevé pour prévenir la pénétration dans les pores du support microporeux, ou peut être dispersée dans des agrégats qui sont plus grands que les pores de la membrane en polypropylène CELGARD®.

20 Par exemple, un procédé de production d'un article multicouche selon l'invention est le suivant :

- une solution ou dispersion du mélange polymère de base pour la première couche 11 dans un liquide organique volatil avec une faible tension superficielle est préparé  
25 pour produire une solution d'étalement, qui a une certaine viscosité ;

- la solution est appliquée par étalement sur la surface de la feuille de la deuxième couche 12, qui agit comme renforcement, afin de former une couche de revêtement sur sa surface ;  
30

- les composants volatils de l'étalement sont évaporés pour favoriser la réaction de réticulation de la surface étalée ;



- le revêtement est séché pour éliminer l'humidité résiduelle pour produire l'article stratifié.

Il est évident qu'une ou plusieurs couches supplémentaires de polymère peuvent être appliquées de manière similaire et séchées pour atteindre l'épaisseur  
5 désirée.

La solution de polymère peut être appliquée sur le renforcement constitué de la membrane microporeuse hydrophobe par les techniques standard d'étalement, qui  
10 sont connues dans la technique antérieure, par exemple l'étalement au rouleau ou l'étalement par pulvérisation.

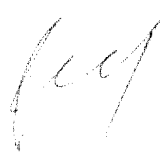
Une variation de la configuration de base de l'article multicouche 10, composé de deux couches individuelles, est représentée à la figure 2.

Dans cette variation, l'article multicouche selon  
15 l'invention, généralement désigné par le numéro de référence 100, est composé d'une première couche 111, constituée d'un matériau hygroscopique microporeux, perméable à la vapeur, qui est délimitée, de manière sandwich, par deux deuxièmes couches 112, qui sont  
20 étanches à l'eau et perméables à la vapeur.

Il est évident que la première couche 111 et les deuxièmes couches 112 respectivement, ont les mêmes caractéristiques que décrites ci-dessus pour la première  
25 couche 11 et la deuxième couche 12.

De plus, il est évident que d'autres variations peuvent présenter des superpositions d'une ou de plusieurs desdites première et deuxième couches, combinées selon les exigences.

Une deuxième couche 12 (ou 112) peut également être  
30 fournie par étalement d'un fluoropolymère sur une première couche microporeuse 11 (ou 111) ou le cas échéant, un polysiloxane.



Par exemple, un tel fluoropolymère est celui commercialisé sous la marque commerciale Zonyl® et préparé par DuPont.

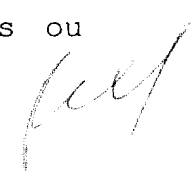
5 La deuxième couche 12 (ou 112) peut également être fournie par immersion de la première couche 11 (ou 111) dans un bain de fluoropolymère (par exemple, Zonyl®) ou d'un polysiloxane.

10 Une deuxième forme de réalisation (figure 3) d'un article multicouche selon l'invention, généralement désigné par le numéro de référence 200, a une première couche 211 telle que celle décrite dans les exemples ci-dessus, et a comme deuxième couche, désignée ici par le numéro de référence 212, un film obtenu par un traitement de dépôt par plasma.

15 L'idée du film par dépôt par plasma provient de la découverte expérimentale surprenante qu'une vapeur d'un composé organique siloxane peut être utilisée pour produire une couche ultrafine sur un matériau microporeux de renforcement par polymérisation en « plasma froid »  
20 sous vide poussé à température ambiante, ce qui donne des caractéristiques d'étanchéité à l'eau sans altérer les caractéristiques générales et en particulier, les caractéristiques de perméabilité du matériau de renforcement.

25 Une couche hydrophobe étanche à l'eau et pouvant respirer peut en fait, être disposée par polymérisation par plasma, par exemple d'un monomère à base d'un siloxane, par dépôt d'une couche de polymère (polysiloxane) sur un matériau microporeux de  
30 renforcement (par exemple, constitué de polyéthylène ou de polystyrène).

Ce dépôt peut également être réalisé par exemple, en utilisant des fluoropolymères repoussant les huiles ou



repoussant l'eau, comme ceux produits par DuPont et enregistrés avec le nom commercial Zonyl®.

Le plasma est divisé en chaud et froid en fonction des températures atteintes ; il est également divisé en plasma à pression ambiante et plasma sous vide.

Dans un processus par plasma froid pour obtenir un film selon la présente invention, un composé précurseur gazeux ou vaporisé est introduit dans une chambre de réaction à très faible pression (dans des conditions de vide).

Un état de plasma est généré par activation du précurseur dans la chambre de réaction, par génération d'un champ électrique.

Le résultat est une couche ultrafine du polymère, qui adhère à et est déposée sur toute la surface d'un matériau de substrat quelconque, introduit dans la chambre de réaction.

Le procédé de polymérisation par plasma est commencé et réalisé à l'aide d'un champ électrique, de manière à atteindre la dégradation du précurseur de la couche de dépôt dans la chambre de réaction.

Une fois que la dégradation s'est produite, des ions et des espèces réactives sont formés, lesquels commencent et produisent les réactions atomiques et moléculaires, qui forment finalement les films fins.

Les couches créées par polymérisation par plasma peuvent utiliser différentes configurations de champs électriques et différents paramètres de réaction.

L'épaisseur de la couche est contrôlée en choisissant le matériau polymérisable initial et les conditions de réaction, telles que la durée de dépôt du monomère, le temps de traitement, la fréquence électrique

à laquelle la réaction est réalisée et la puissance utilisée.

Dans la présente invention, la polymérisation par plasma est réalisée sous vide.

5 L'intervalle typique de pression se situe entre  $10^{-1}$  et  $10^{-5}$  mbar.

Le précurseur est préparé pour réagir en son état pur, en utilisant un gaz inerte non polymérisable, comme par exemple, l'argon ; un tel gaz inerte est utilisé  
10 comme agent inerte de dilution et comme gaz support, qui aide la polymérisation du précurseur.

D'autres gaz, qui peuvent être utilisés sont l'un quelconque parmi l'oxygène, l'hélium, l'azote, le néon, le xénon et l'ammoniac.

15 Le précurseur doit avoir une pression de vapeur, qui est suffisante pour être capable de vaporiser sous un vide modéré.

Le procédé de dépôt par plasma commence par la charge du matériau de renforcement à revêtir (dans ce  
20 cas, la première couche 212) dans la chambre de réaction et ensuite, le fait de mettre la chambre à la pression de vide souhaitée.

Une fois que la pression de vide est atteinte, la réaction de polymérisation par plasma ou une réaction de  
25 prétraitement peut commencer.

La réaction de polymérisation par plasma est réalisée par production de la décharge, qui génère le plasma et par injection du monomère précurseur vaporisé dans la chambre de réaction.

30 Une réaction de prétraitement est nécessaire lorsque la surface de la première couche doit être nettoyée en la soumettant à un gaz inerte comme l'argon ou l'azote, afin

de nettoyer la surface ou de favoriser l'adhésion du film polymère.

Pendant la décharge de génération de plasma, la collision du monomère avec les ions et électrons du plasma permet la polymérisation du monomère.

Le polymère résultant est déposé sur les surfaces exposées à l'intérieur de la chambre.


Les propriétés du film ne sont pas seulement une fonction de la structure du monomère, mais également une fonction de la fréquence de décharge, de la puissance utilisée, du débit du monomère et de la pression.

La porosité, la morphologie de surface et la perméabilité peuvent varier selon les conditions de réaction.

Le processus de dépôt se termine lorsque l'épaisseur attendue du matériau déposé est atteinte.

Du fait que la première couche 212 est constituée d'un matériau isolant (le polyéthylène, par exemple, est l'un des matériaux les plus isolants connus), afin de maintenir les conditions de plasma, il est nécessaire d'utiliser dans le procédé, un générateur de radiofréquence afin de préparer le champ électrique dans le traitement, qui oscille avec une fréquence sensiblement de l'ordre de 13,56 MHz, avec une puissance de champ électrique appliqué sensiblement égale à 50-700 watt et un niveau de vide compris entre  $10^{-1}$  et  $10^{-5}$  mbar.

Concernant la durée du traitement, on a observé que pour un précurseur comme un monomère siloxane, la durée optimale est sensiblement comprise entre 160 et 600 secondes ; en particulier, une durée optimale de sensiblement 420 secondes a été identifiée.



Une variation de la configuration de base de l'article multicouche 200, composé de deux couches individuelles est représentée à la figure 4.

5 Dans cette variation, l'article multicouche selon l'invention, généralement désigné par le numéro de référence 300, est composé d'une première couche 311 composée d'un matériau microporeux perméable à la vapeur et hygroscopique, qui est délimité d'une manière en sandwich, par deux deuxièmes couches 312, qui sont  
10 étanches à l'eau et perméables à la vapeur.

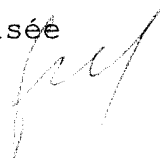
Il est évident que la première couche 311 et les deuxièmes couches 312 respectivement, ont les mêmes caractéristiques que décrites ci-dessus pour la première couche 211 et la deuxième couche 212.

15 De plus, il est évident que d'autres variations peuvent présenter des superpositions d'une ou de plusieurs desdites première et deuxième couches, combinées selon les exigences.

En pratique, on a observé que l'invention ainsi  
20 décrite résout les problèmes notés dans les types connus d'article multicouche étanche à l'eau et perméable à la vapeur.

Un article multicouche a en fait, été proposé, qui associe une première couche microporeuse et hygroscopique  
25 avec une deuxième couche hydrophobe, lesdites couches prévenant l'entrée d'une phase liquide quelconque tout en permettant le transfert de la vapeur d'eau et d'autres composants volatils.

30 La charge à base de silicium procurée à l'intérieur de la première couche, pour générer la structure microporeuse, est un matériau très hygroscopique, qui a une grande tendance à absorber l'eau : ainsi, la première couche n'est pas appropriée pour être utilisée



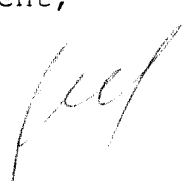
individuellement sous la forme d'une couche étanche à l'eau, mais est très utile pour transporter la transpiration et l'humidité hors du corps (le torse ou les jambes dans le cas d'un vêtement, le pied dans le cas de chaussures).

De plus, vu que la première couche hygroscopique et la deuxième couche hydrophobe sont structurellement plus résistantes que les membranes actuellement utilisées et sont plus épaisses, elles peuvent être utilisées en combinaison sans renforcement, qui pourrait réduire leur perméabilité à la vapeur ou à l'air.

A ce sujet, vu que l'article multicouche (10, 100, 200, 300, etc.) a des caractéristiques structurales, il peut être utilisé comme structure support d'une chaussure ; par exemple en combinaison avec une semelle qui a des ouvertures supérieures, l'article multicouche peut être utilisé comme élément support d'une semelle qui peut respirer et étanche à l'eau.

De telles couches peuvent être couplées, en fonction des exigences, par application de points d'adhésif de manière à éviter de créer une couche compacte ou en utilisant des technologies à haute fréquence ou aux ultra-sons, en évitant l'enlèvement de la surface qui peut respirer, ou en étalant ou roulant une couche sur l'autre.

A ce sujet, vu que la première couche est celle qui atteint une plus grande épaisseur sans compromettre la perméabilité à la vapeur et à l'air, en l'utilisant comme renforcement pour le dépôt de plasma sur un film qui peut respirer, étanche à l'eau, il est possible d'atteindre le même objectif et les mêmes objets que mentionnés ci-dessus en associant les deux couches par étalement, roulement ou liaison par adhésif.





Il convient de noter que l'utilisation du dépôt de plasma résout les problèmes de conformité et d'adhésion de la première couche sur la deuxième couche, vu que le polymère déposé par plasma adhère à la couche de renforcement pendant une période plus longue que par exemple, un étalement classique.

De plus, vu que le film étanche à l'eau est déposé dans des conditions de vide partiel, et vu que le matériau de renforcement peut être nettoyé dans la chambre de réaction préalablement avec de l'argon avec un haut degré de pureté, toute impureté qui peut générer des fractures, discontinuités, distorsions du film étanche à l'eau déposé est complètement évitée.

L'invention ainsi conçue est susceptible de nombreuses modifications et variations, toutes se trouvant dans le cadre des revendications annexées ; tous les détails peuvent en outre être remplacés par d'autres éléments techniquement équivalents.

En pratique, les matériaux utilisés, tant qu'ils sont compatibles avec l'utilisation spécifique, ainsi que les dimensions, peuvent être quelconque selon les exigences et l'état de la technique.

Les descriptions de la demande de brevet italien N°PD2003A000314, desquelles la présente demande revendique priorité, sont incorporées ici en référence.

## REVENDEICATIONS

1. Article multicouche perméable à la vapeur et étanche à l'eau, caractérisé en ce en ce qu'il comprend  
5 au moins une première couche (11, 111, 211, 311) faite d'un matériau, qui est perméable à la vapeur et microporeux, et est au moins partiellement hygroscopique ou peut assumer les caractéristiques hygroscopiques au  
10 cours du temps, et au moins une deuxième couche (12, 112, 212, 312), qui est étanche à l'eau et perméable à la vapeur.

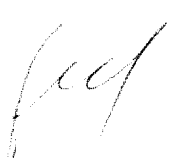
2. Article multicouche selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite au moins une première couche  
15 (11, 111, 211, 311) comprend une base de polyoléfine et de particules de charge.

3. Article multicouche selon la revendication 2, caractérisé en ce que le poids moléculaire de ladite  
20 polyoléfine est au moins 500 000 g/mole.

4. Article multicouche selon la revendication 3, caractérisé en ce que le poids moléculaire de ladite  
25 polyoléfine est compris de préférence, entre  $4 \times 10^6$  g/mole et  $7 \times 10^6$  g/mole.

5. Article multicouche selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ladite  
30 polyoléfine est constituée de polypropylène isotactique ou de polyéthylène.

6. Article multicouche selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que ladite charge est de préférence, du dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ .



5 7. Article multicouche selon la revendication 6, caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules de charge de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  se situe dans la gamme allant de  $0,01 \mu\text{m}$  à  $20 \mu\text{m}$ , alors que la surface spécifique moyenne desdites charges se situe dans l'intervalle allant de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $950 \text{ m}^2/\text{g}$ .

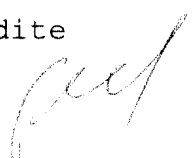
10 8. Article multicouche selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que la surface spécifique moyenne desdites particules de charge est de préférence, d'au moins  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

15 9. Article multicouche selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite au moins une première couche (11, 111, 211, 311) composée d'un matériau microporeux a une taille de pores inférieure à  $1 \mu\text{m}$  de diamètre.

20 10. Article multicouche selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que de préférence, plus de 50% des pores de ladite au moins une première couche (11, 111, 211, 311) composée d'un matériau microporeux ont un diamètre inférieur à  $0,5 \mu\text{m}$ .

25 11. Article multicouche selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la porosité de ladite au moins une première couche (11, 111, 211, 311) composée d'un matériau microporeux est de  
30 préférence, d'au moins 50%.

12. Article multicouche selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite



au moins une première couche (11, 111, 211, 311) composée d'un matériau microporeux a une épaisseur comprise entre 200  $\mu\text{m}$  et 1,5 cm.

5 13. Article multicouche selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite au moins une première couche (11, 111, 211, 311) composée d'un matériau microporeux a une épaisseur comprise entre 200  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ .

10 14. Article multicouche selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite au moins une première couche (11, 111, 211, 311) est constituée d'une membrane microporeuse fabriquée par la société DARAMIC Inc. et est connue commercialement par le nom DARAMIC®.

15 15. Article multicouche selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite au moins une deuxième couche étanche à l'eau et perméable à la vapeur (12, 112) est constituée d'un matériau hydrophobe microporeux à base de polypropylène.

20

16. Article multicouche selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polypropylène dudit matériau hydrophobe microporeux est un homopolymère isotactique.

25 17. Article multicouche selon la revendication 1 ou 14, caractérisé en ce que ladite au moins une deuxième couche étanche à l'eau et perméable à la vapeur (12, 112) est constituée d'une membrane hydrophobe, préparée par la

30 société CELGARD Inc. et connue commercialement comme CELGARD®.

18. Article multicouche selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite au moins une deuxième couche (12, 112) est composée d'un polymère à base de fluoropolymère ou de polysiloxane, ladite au moins une deuxième couche (12, 112) adhérant sur ladite première couche (11, 111) par étalement ou immersion de ladite première couche (11, 111) dans un bain dudit polymère.

19. Article multicouche selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit fluoropolymère est connu commercialement par le nom commercial Zonyl® et est préparé par DuPont.

20. Procédé de préparation d'un article multicouche selon l'une des revendications précédentes, consistant en :

- la préparation d'une solution ou dispersion du mélange polymère de base pour la première couche (11, 111) dans un liquide organique volatil avec une faible tension superficielle pour produire une solution d'étalement, qui a une certaine viscosité ;

- l'application de la solution par étalement sur la surface de la deuxième couche (12, 112), qui agit comme renforcement, afin de former une couche de revêtement sur sa surface ;

- l'évaporation des composants volatils de l'étalement pour favoriser la réaction de réticulation de la surface étalée ;

- le séchage du revêtement pour éliminer l'humidité résiduelle.

21. Procédé de préparation d'un article multicouche selon l'une des revendications 1 à 17, qui consiste en le

couplage de ladite première couche (11, 111) et ladite deuxième couche (12, 112) par stratification d'une desdites couches sur l'autre.

5           22. Procédé de préparation d'un article multicouche selon l'une des revendications 1 à 17, qui consiste en le couplage de ladite première couche (11, 111), sous forme d'une feuille, et ladite deuxième couche (12, 112), également sous forme d'une feuille, par application de  
10 points d'adhésif ou par utilisation des ultrasons ou par soudage à haute fréquence.

          23. Article multicouche selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ladite  
15 deuxième couche (212, 312) est constituée d'un film obtenu par un traitement de dépôt par plasma.

          24. Article multicouche selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit traitement de dépôt par  
20 plasma est obtenu par travail dans des conditions de plasma froid sous haut vide.

          25. Article multicouche selon la revendication 23 ou 24, caractérisé en ce que ledit traitement de dépôt par  
25 plasma est obtenu par utilisation d'un générateur de radiofréquence, de sorte que le champ électrique dans le traitement oscille avec une fréquence sensiblement comprise entre 13 MHz et 14 MHz.

          26. Article multicouche selon la revendication 25, caractérisé en ce que ledit traitement de dépôt par  
30 plasma est obtenu par utilisation d'un générateur de radiofréquence, de sorte que le champ électrique dans le

traitement oscille avec une fréquence de préférence, de l'ordre de 13,56 MHz.

5 27. Article multicouche selon l'une des revendications 23 à 26, caractérisé en ce que ledit traitement de dépôt par plasma est obtenu par utilisation d'une puissance du champ électrique appliqué dans le traitement, qui est sensiblement compris entre 50 watts et 700 watts.

10

28. Article multicouche selon l'une des revendications 23 à 27, caractérisé en ce que la durée dudit traitement de dépôt par plasma pour un monomère à base de siloxane est compris entre 160 et 600 secondes.

15

29. Article multicouche selon la revendication 28, caractérisé en ce que la durée dudit traitement de dépôt par plasma pour un monomère à base de siloxane est sensiblement égal à 420 secondes.

20

30. Article multicouche selon l'une des revendications 23 à 29, caractérisé en ce que le taux de vide dans ledit traitement de dépôt par plasma est sensiblement compris entre  $10^{-1}$  mbar et  $10^{-5}$  mbar.

25

31. Article multicouche selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit traitement de dépôt par plasma est obtenu par travail dans des conditions de plasma froid à haut vide et en utilisant un générateur de radiofréquence tel que le champ électrique dans le traitement oscille avec une fréquence de l'ordre de 13,75 MHz, avec un champ électrique appliqué de 300-

30

500 watt, et un taux de vide compris entre  $10^{-1}$  mbar et  $10^{-5}$  mbar.

5 32. Article multicouche selon l'une des revendications 23 à 31, caractérisé en ce que le matériau précurseur de dépôt par plasma est un monomère à base de siloxane.

10 33. Article multicouche selon l'une des revendications 23 à 31, caractérisé en ce que le matériau précurseur de dépôt par plasma est un fluoropolymère repoussant l'huile et repoussant l'eau.


15 34. Article multicouche selon l'une des revendications 23 à 31, caractérisé en ce que le matériau de ladite au moins une deuxième couche (212, 312) est un polysiloxane.

20 35. Article multicouche selon l'une des revendications 23 à 31, caractérisé en ce que le matériau de ladite au moins une deuxième couche (212, 312) est un fluoropolymère repoussant l'huile et repoussant l'eau.

25 36. Article multicouche selon la revendication 33 ou 35, caractérisé en ce que ledit fluoropolymère est connu dans le commerce par le nom commercial Zonyl®, préparé par DuPont.

30 37. Procédé de production d'un article multicouche selon l'une des revendications 23 à 34, comprenant les étapes de :

- charge de ladite première couche (211, 311) à revêtir dans la chambre de réaction





- mettre la chambre de réaction à une pression de vide souhaitée,

- début de la décharge électrique générant le plasma,

5 - injection du monomère précurseur vaporisé dans ladite chambre de réaction,

- attente pendant un temps de dépôt présélectionné.

10 38. Procédé de production selon la revendication 37, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de prétraitement, qui consiste en le nettoyage de la surface de ladite première couche (211, 311) en la soumettant à un gaz inerte qui est injecté dans ladite chambre de réaction.

15

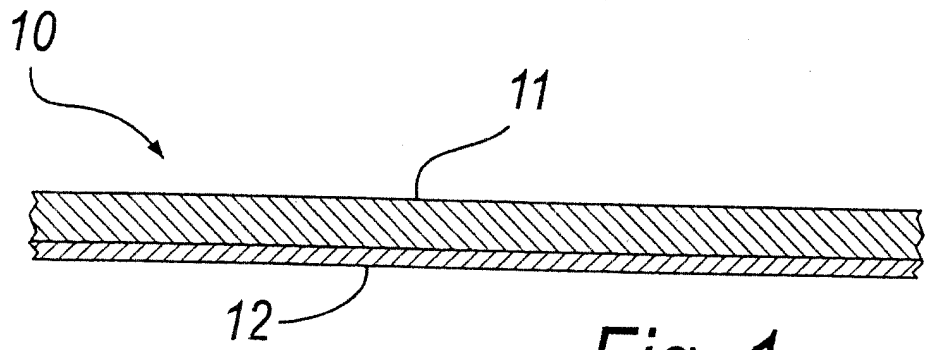


Fig. 1

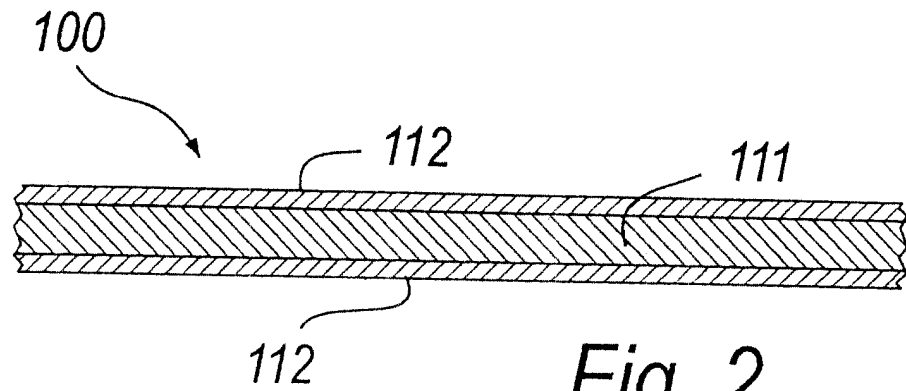


Fig. 2

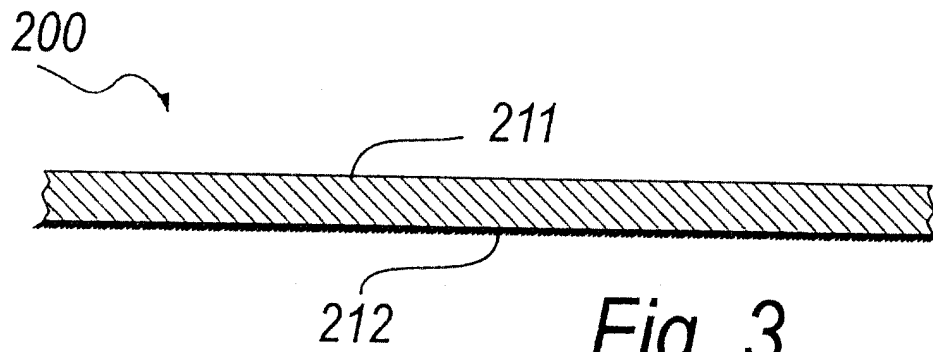


Fig. 3

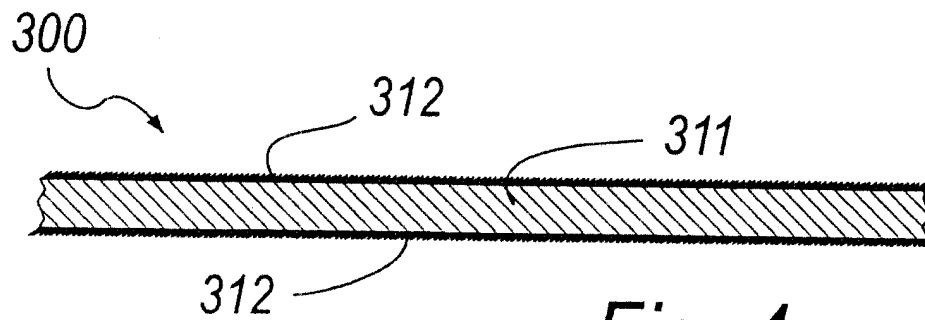


Fig. 4

*Handwritten signature*