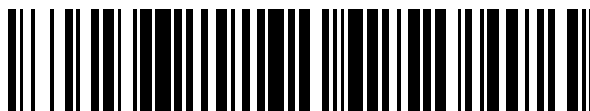


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 594**

51 Int. Cl.:

B05D 1/24 (2006.01)

B05D 7/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2005** **E 05850613 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014** **EP 1827716**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de un material polímero, dispositivo para la puesta en práctica de este procedimiento y utilización de este dispositivo en el tratamiento de cuerpos huecos**

30 Prioridad:

23.12.2004 FR 0413862

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.09.2014

73 Titular/es:

**INNOVATIVE SYSTEMS & TECHNOLOGIES
(100.0%)
9, RUE FULGENCE BIENVENUE
22300 LANNION, FR**

72 Inventor/es:

**BELDI, NASSER;
CHOLLET, PATRICK y
OGE, FABRICE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 490 594 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 de tratamiento de un material polímero, dispositivo para la puesta en práctica de este procedimiento y utilización de este dispositivo en el tratamiento de cuerpos huecos

Sector técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere al sector técnico de los procedimientos de tratamiento de superficie de objetos de material polímero, destinándose estos objetos al acondicionamiento de productos gaseosos, líquidos o sólidos, o al acondicionamiento de mezclas de estos productos.

- 10 La invención se refiere más particularmente a las técnicas de deposición sobre la superficie de materiales polímeros con ayuda de un vapor de gas precursor activado químicamente por una descarga eléctrica a presión reducida, con el fin de modificar las propiedades fisicoquímicas de la superficie de dicho objeto de material polímero.

El procedimiento según la invención encuentra una aplicación y un interés industrial importante porque permite disminuir la difusión de gases y líquidos a través de la pared del objeto de polímero.

- 15 El procedimiento según la invención permite especialmente mejorar las propiedades de barrera de recipientes de PEHD frente a la gasolina, al alcohol blanco (corte de destilación del petróleo, refinado, que contiene al menos 0,05% de benceno), al agua, al acetato de n-butilo, al oxígeno.

Particularmente, el procedimiento de la invención encuentra un mayor interés industrial porque permite aumentar las propiedades de barrera a la difusión de los hidrocarburos, obtenidas por deposición plasma a baja presión sobre un material polímero dado, por descarga eléctrica a presión reducida de un gas fluorado o de una composición gaseosa que comprende al menos un gas fluorado.

20 Estado de la técnica

La utilización de polímeros en el sector del acondicionamiento y de la conservación de diversos productos, especialmente productos alimentarios, productos químicos, presenta numerosas ventajas.

Los materiales polímeros son efectivamente ligeros, flexibles, resistentes, menos costosos y de empleo más fácil en comparación con los metales o los vidrios.

- 25 Desgraciadamente, sus propiedades de barrera en relación a la difusión de ciertos productos líquidos o gaseosos, como el oxígeno o el dióxido de carbono, son generalmente malas comparadas a las de los metales y el vidrio.

Esto es particularmente cierto para los polímeros más empleados en la industria del acondicionamiento como el PE (polietileno), el PP (polipropileno) o también el PET (tereftalato de polietileno).

- 30 Además, la resistencia de estos polímeros es demasiado baja para que su empleo sea posible en el acondicionamiento de ciertos disolventes y composiciones volátiles de bajo peso molecular, ciertos ácidos como el ácido acético o también de soluciones de tensoactivos.

Tales productos acondicionados en un recipiente de material polímero pueden degradar, de una parte la superficie del recipiente en contacto con dicho producto y, de otra parte, diversas propiedades del material polímero que conducen, así, con el tiempo a una fragilización mecánica irreversible de dicho recipiente.

- 35 Además, a causa de los fenómenos de difusión, estos mismos productos se pueden evadir lentamente y de manera continua del interior del recipiente de material polímero hacia el exterior atravesando la pared de dicho recipiente de material polímero y propagarse, así, al medio ambiente.

Durante esta evasión, una parte más o menos importante de estos productos es atrapado aumentando, así, el peso inicial del recipiente de material polímero.

- 40 La variación de peso puede ser de varios tantos por ciento y, con el tiempo, la pared del recipiente de material polímero se hincha, su composición química se modifica.

Sus propiedades mecánicas evolucionan a veces de manera dramática y se puede constatar una fragilización mecánica irreversible de dicho recipiente.

- 45 La deposición de un material en capa fina, reconocido por sus propiedades de barrera o sus propiedades de protección, sobre la superficie interna y/o externa de un recipiente de material polímero, es ampliamente conocida y empleada desde hace muchos años como solución a los diferentes problemas planteados anteriormente.

Esta operación de deposición de un material en capa fina sobre tales sustratos de material polímero se puede realizar, por ejemplo, por deposición en fase vapor a presión (denominada comúnmente PVD, Physical Vapor Deposition, deposición física por vapor) o deposición en fase plasma a vacío primario (denominada comúnmente

PCVD, Plasma Chemical Vapor Deposition, deposición química de plasma por vapor) o también PECVD, Plasma Enhanced Chemical Deposition, deposición química mejorada por plasma).

De manera más precisa, las técnicas de deposición de un material en capa fina por plasmas consisten en utilizar un gas o una mezcla gaseosa, a partir del cual se presentan los elementos atómicos que forman la estructura molecular de dicho material en capa.

Tales gases o mezclas gaseosas se denominan precursores. Este o estos gases se introduce(n) en una cámara de reacción en estado de vapor a baja presión y después se descompone(n) por una descarga eléctrica formando, así, el plasma.

El vapor de plasma así creado libera átomos y moléculas más o menos inestables pero muy reactivas, que se recombinan y se condensan en una capa fina sobre la superficie el polímero a revestir.

El documento US 3 485 666 (de 1965) da a conocer un procedimiento para la realización de una capa barrera a base de nitruro de silicio. El documento US 3442686 (de 1969) da a conocer un procedimiento para la realización de una capa barrera a base de óxido de silicio. Los documentos US 4756964 (de 1986) y WO99/49991 describen deposiciones de carbono. El documento US 4830873 (de 1085) describe la realización de una capa de protección contra las agresiones químicas y físicas, siendo el gas precursor utilizando una mezcla de HMDSO (hexametildisiloxano) y oxígeno.

El documento WO 03/035154 A describe un procedimiento para revestir un artículo de material polímero que comprende la creación de un plasma de descarga en un gas de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. No se hace mención a una preparación de la superficie con ayuda de un plasma de acetileno.

Las deposiciones de materiales fluorados en capa fina sobre superficies de polímero permiten la mejora del efecto de barrera a la difusión de hidrocarburos de dicha superficie de polímero (véase el documento US 4869 922).

Para la realización de una barrera a la difusión de hidrocarburos de una superficie de polímero, citada anteriormente, puede ser muy ventajosa la utilización de la técnica de deposición por plasma y constituir una alternativa extremadamente interesante del método clásico de fluoración.

En efecto, dicho método clásico de fluoración consiste convencionalmente en exponer la superficie de material polímero a un gas fluorado en condiciones precisas de presión y temperatura, durante un tiempo muy largo que puede alcanzar varias horas.

Esta técnica de fluoración, que es una inversión muy cara, requiere la utilización de gases fluorados en gran cantidad, que es necesario volver a tratar al final de la fase de fluoración.

La deposición por plasma permite obtener cualidades de barrera a la difusión de hidrocarburos, comparables a las obtenidas por fluoración clásica utilizando, sin embargo, cantidades muy bajas de gases precursores y tiempos de realización en general mucho más cortos.

Sin embargo, los dos mayores inconvenientes de la técnica de deposición por plasma son la utilización de gases precursores generalmente muy caros y los procedimientos de realización frecuentemente complejos que constituyen una técnica muy difícilmente industrializable.

La realización de una barrera a la difusión de hidrocarburos de una superficie de polímero encuentra una importante aplicación en el sector de los depósitos para automóviles.

El documento DE 3027531 (de 1980) describe un método de tratamiento de tales depósitos para carburante, de polímero PE de alta densidad (PEHD o HDPE) por una técnica de plasma PECVD, en la cual el precursor es un vapor de gas fluorado o una mezcla de gases fluorados introducida a baja presión. El documento DE3908418 describe la utilización de una mezcla de un precursor fluorado CHF_3 y C_4H_6 . El documento EP 0739655 describe la realización de multicapas a partir de los precursores C_2H_4 , CF_3H .

La realización industrial de las técnicas anteriormente mencionadas sigue siendo delicada y poco adaptada a las tensiones técnico-económicas, especialmente por el hecho del elevado coste de los gases precursores y de los elevados tiempos de ciclo.

Previamente a la realización de la deposición de una capa fina con efecto de barrera a la difusión sobre una superficie de polímero, se procede frecuentemente a una preparación de dicha superficie de polímero con, por ejemplo, la misma técnica de generación de plasma a baja presión que la utilizada para realizar dicha deposición en capa fina.

Los gases o las mezclas gaseosas utilizadas en este caso deben modificar el estado energético y a veces incluso químico de la superficie de polímero, sin provocar a ser posible el desarrollo de una capa fina de un material amorfo.

Entre estos gases se pueden citar, de manera no exhaustiva, el argón, el oxígeno, el dióxido de carbono, el hidrógeno o una combinación de estos gases.

El documento US 4536271 (de 1983) describe por ejemplo el empleo de un plasma de oxígeno. La solicitud de patente EP 0460966 (de 1991) describe la generación de plasma a presión atmosférica, como un tratamiento corona, para preparar la superficie.

Presentación sumaria de la invención

En un primer modo de realización de la presente invención, actualmente preferido, el revestimiento sobre el material polímero se obtiene a baja presión a partir de un plasma gaseoso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano ($C_2H_2F_4$ ó H_2FC-CF_3), mezcla designada convencionalmente por la denominación HFC R134a.

En un segundo modo de realización de la presente invención, actualmente preferido, el revestimiento sobre el material polímero se obtiene a baja presión a partir de un plasma gaseoso de pentafluoroetano (C_2HF_5 ó HF_2C-CF_3), producto convencionalmente designado por la denominación HFC R125.

Otros objetos y ventajas de la presente invención aparecerán claramente en la descripción detallada siguiente.

La invención permite, entre otros, la obtención de un revestimiento que tiene simultáneamente propiedades barrera frente a varios compuestos en condiciones técnico-económicas muy ventajosas.

Descripción detallada de la invención

Los inventores descubrieron, de manera muy sorprendente, que la mejora de las propiedades de barrera a la difusión de hidrocarburos obtenida por deposición plasma a baja presión sobre un material polímero dado podía variar en un ámbito de beneficios muy amplio, que podía alcanzar de una a varias decenas, según el gas fluorado o la composición gaseosa empleada, que comprende al menos un gas fluorado llevado al estado de plasma, y esto, además, en unas condiciones operativas idénticas (caudal de gas, presión, temperatura, potencia de la descarga eléctrica para la generación del plasma, técnica de generación del plasma, duración de la aplicación del plasma).

Los inventores no son capaces de dar una explicación de este sorprendente descubrimiento.

Los inventores comprobaron que, en el sector explorado, no hay correlaciones evidentes entre las cualidades de barrera a la difusión de hidrocarburos y las relaciones entre las diferentes cantidades de átomos por unidad de volumen de gas fluorado o de composición gaseosa que comprende al menos un gas fluorado.

Los inventores descubrieron igualmente que, de manera sorprendente, puede ser extremadamente ventajoso efectuar una primera capa de deposición particular y proceder enseguida después a la deposición de la capa fluorada, sin poderlo explicar de manera clara.

De manera preferente, los inventores proponen la realización de una primera deposición de carbono amorfo hidrogenado con un gas de acetileno a baja presión llevado al estado de plasma, después la realización de una segunda deposición de carbono fluorado con ayuda de un plasma de R134 ($C_2H_2F_4$ ó H_2FC-CF_3 ó 1,1,1,2-tetrafluoroetano).

Además de las excelentes cualidades de las propiedades de barrera a la difusión de hidrocarburos, obtenidas, una de las ventajas de tal procedimiento es que los fluidos de reacción utilizados son inertes, no son peligrosos y poco caros, lo que hace que la invención sea muy ventajosa desde el punto de vista económico.

Además de esto, los inventores pudieron verificar que la realización de la segunda capa fluorada a partir del gas R134 es particularmente interesante, porque el hidrógeno y/o las moléculas hidrogenadas liberadas por este precursor permitan, por su incorporación en dicha segunda capa fluorada, mejorar muy sensiblemente la estabilidad de la capa.

Atribuyen este comportamiento a fenómenos de saturación de enlaces pendientes, lo que permite disminuir las tensiones mecánicas en las interfaces.

Esta particularidad no se constató cuando la segunda capa fluorada se había realizado a partir de otros gases fluorocarbonados, como el C_2F_6 , C_6F_6 ó el C_4F_8 , que necesitan generalmente la adición de hidrógeno, o también a partir de otros gases fluorados, por lo tanto similares a priori al gas R134.

Desde el punto de vista operativo, la superficie polímera a la cual se desea mejorar las propiedades de barrera a la difusión de hidrocarburos se introduce en una cámara de tratamiento estanca al vacío.

El vaciado del aire contenido inicialmente en dicha cámara de tratamiento se realiza gracias a medios de bombeo convencionales, hasta un nivel de vacío comprendido entre 0,001 mbar y 1 mbar; preferentemente por debajo 0,1 mbar.

A continuación, en dicha cámara de tratamiento se introduce un caudal de gas o de mezcla gaseosa.

Generalmente, esto tiene por efecto aumentar la presión en el interior de la cámara de tratamiento a valores comprendidos entre 0,002 mbar y 10 mbar, habiéndose elegido el caudal para alcanzar preferentemente una presión por debajo de 1 mbar pero por encima de 0,01 mbar.

- 5 El gas o la mezcla gaseosa se libera en la proximidad de la superficie polímera que fue introducida en la cámara de tratamiento, que se denominará zona de tratamiento.

En esta zona de tratamiento se aplica una energía eléctrica o electromagnética con ayuda de medios específicos de generación y transporte de dicha energía, lo que generalmente tiene por efecto llevar el gas o la mezcla gaseosa al estado de plasma si se reúnen ciertas condiciones de presión y densidad de potencia energética.

- 10 El conjunto de reacciones descritas anteriormente y que se producen en todo el volumen delimitado por la presencia de plasma se produce igualmente en la proximidad inmediata del polímero.

Éstas dependen de un cierto número de parámetros del proceso como la presión o también la naturaleza de la energía utilizada para crear, por ejemplo el plasma, pero también y principalmente del gas o de la mezcla gaseosa utilizada.

- 15 Las energías utilizadas para la creación de dicho plasma pueden proceder de una tensión continua (DC), de una alta frecuencia HF, de una radiofrecuencia (13,46 MHz y sus armónicos por ejemplo) o también de microondas (915 MHz, 2.450 MHz).

Las densidades de potencia por volumen puestas en juego están comprendidas entre 0,01 W/cm³ y 10 W/cm³, pero preferentemente están comprendidas entre 0,1 W/cm³ y 3 W/cm³.

- 20 Las frecuencias preferentemente utilizadas son las industriales, de 40 kHz, 13,56 MHz y 2450 MHz.

El estado de plasma tiene entonces por efecto llevar a un estado de ionización parcial de dicho gas o mezcla gaseosa.

- 25 Las partículas procedentes de estos mecanismos de excitación y descomposición se pueden recombinar entonces entre sí para finalizar en partículas más o menos inestables que se pueden condensar entonces sobre la superficie del polímero que se encuentra inmerso en esta mezcla plasma o, igualmente, condensarse sobre la superficie del polímero.

En el procedimiento de deposición se observa entonces la realización de una capa de deposición cuyo espesor depende del tiempo de aplicación de la fase plasma.

- 30 Por lo tanto, después de un tiempo suficiente de fase plasma, que puede estar comprendido entre un segundo y algunos minutos, pero preferentemente al menos de un segundo y como máximo de treinta segundos, se detiene la aplicación de energía, lo que detiene toda generación de plasma.

El caudal de gas o de mezcla gaseosa se detiene igualmente, después el recinto se vuelve a poner a la presión atmosférica.

- 35 En una variante, antes de volver a poner el recinto a la presión atmosférica, se efectúa un segundo ciclo de deposición a partir de un nuevo gas o mezcla gaseosa, reproduciendo el ciclo descrito anteriormente.

En otra variante, se realizan varios ciclos con diferentes gases o mezclas gaseosas permitiendo, así, revestir la superficie del polímero de otras tantas capas.

En otra variante, el primer ciclo puede ser una etapa de preparación de la superficie del polímero, la cual consiste en "limpiar químicamente" dicha superficie del polímero.

- 40 En esta última variante, se procede a una preparación de la superficie del polímero utilizando preferentemente un plasma de argón o una mezcla de argón + hidrógeno.

Los inventores constataron igualmente que podía ser ventajoso utilizar un plasma de dióxido de carbono para aumentar el número de sitios oxidados sobre la superficie del polímero, favorable en particular para la obtención de mejores cualidades de las deposiciones de barrera al oxígeno, por ejemplo.

- 45 Las condiciones de presión están comprendidas entonces entre 0,01 mbar y 5 mbar, pero de forma preferente están comprendidas entre 0,05 mbar y 1 mbar.

Las condiciones de la potencia son las descritas anteriormente, y los tiempos de preparación del plasma están comprendidas generalmente entre 1 segundo y 30 segundos según la naturaleza de la superficie del polímero a preparar.

Después de esta fase de preparación, se procede a la deposición de la capa barrera o de las diferentes subcapas que constituyen la capa barrera.

Así, esta capa barrera puede estar constituida por una capa única o por la superposición de dos o varias capas de naturaleza química diferente.

- 5 De manera preferente y según una variante preferida, los inventores realizan dos tipos de subcapas: una primera subcapa de carbono amorfo hidrogenado y una segunda subcapa de carbono amorfo fluorado.

La primera subcapa de carbono amorfo hidrogenado se efectúa a partir de gas acetileno cuya particularidad beneficiosa es un decaimiento más o menos importante de la presión cuando este gas se pone en estado de plasma favoreciendo, así, la obtención de una deposición más homogénea.

- 10 La segunda subcapa de carbono amorfo fluorado se efectúa a partir del gas precursor R134 de fórmula química $C_2F_4H_2$ o bien a partir del gas precursor R125 de fórmula química C_2F_5H , según la aplicación.

El R125 se utiliza en ciertos casos, puesto que permite una mejor estabilidad y resistencia química, especialmente a productos que tengan un efecto tensoactivo importante.

Resultados

- 15 Resultados 1

Recipientes de polímero Polietileno de Alta Densidad (PEHD) rígidos, huecos y de abertura total, con un contenido de 0,2 litros fueron tratados según el procedimiento de la invención.

Se entiende por rígido un recipiente cuya pared es de un espesor de al menos un mm, como es el caso en la presente invención.

- 20 Tal recipiente se dispone en una cámara de tratamiento metálica, de forma cilíndrica, unida a un dispositivo de emisión de microondas que emite a 2450 mHz, con medios clásicos de guía de ondas en dimensiones estándar.

En la práctica, el dispositivo permite realizar una presión diferencial entre el volumen interno del recipiente y el volumen externo, de manera que la presión exterior sea superior a la presión interna.

- 25 De esta forma, si la presión externa es suficientemente grande, la generación del plasma se hace únicamente en el interior del recipiente y la deposición se realiza entonces sobre la pared interna de este último.

Conforme a la presente invención, el tratamiento del recipiente se hace en varias etapas.

El circuito de bombeo se pone en comunicación con la cámara de tratamiento y del volumen interno del recipiente de polímero.

El vacío se realiza con ayuda de una clásica bomba primaria de vacío.

- 30 La presión en el interior del recipiente se lleva hasta una presión inferior a 0,05 mbar, mientras que la presión en el exterior se mantiene a aproximadamente 30 mbar.

Un caudal de mezcla de gas argón e hidrógeno se introduce en el recipiente en las proporciones 90/10, aunque esto no sea una exigencia, de manera que la presión interna se encuentre en un valor comprendido entre 0,05 y 1 mbar.

- 35 Entonces se aplica una energía de microondas con una potencia de aproximadamente 200 W, lo que permite la creación de un plasma de preparación de superficie mantenido durante un tiempo de 6 segundos. Después de este tiempo, se cortan la energía de microondas y el caudal de la mezcla de gases.

Un caudal de gas acetileno se introduce en el recipiente de manera que la presión interna se encuentre a un valor comprendido entre 0,05 y 0,3 mbar.

- 40 Entonces se aplica una energía de microondas con una potencia de aproximadamente 300 W, lo que permite la creación de un plasma de deposición mantenido durante un tiempo de un segundo.

Después de este tiempo, se cortan la energía de microondas y el caudal del gas.

Un caudal de gas R134 se introduce en el recipiente de manera que la presión interna se encuentre en un valor comprendido entre 0,05 y 0,3 mbar.

- 45 Entonces se aplica una energía de microondas con una potencia de aproximadamente 300 W, lo que permite la creación de un plasma de deposición mantenido durante un tiempo de seis segundos.

Después de este tiempo, se cortan la energía de microondas y el caudal del gas.

El circuito de bombeo se separa de la cámara de tratamiento y del volumen interno del recipiente de polímero.

La cámara de tratamiento y el recipiente de polímero se vuelven a poner a presión atmosférica.

Se ha seguido un protocolo de acondicionamiento y de medidas que se describe en las normas relativas al transporte de materiales peligrosos.

- 5 Los recipientes se llenan con una carga de líquido de aproximadamente 100 gramos, después se cierran sus aberturas con ayuda de una película de aluminio termo-soldable.

Así acondicionados, los recipientes se disponen en una estufa a 40°C durante un cierto tiempo. Se mide la permeabilidad por pesadas a intervalos regulares de al menos 1 día, durante un periodo que se puede extender a varios meses.

- 10 Las pérdidas de producto por difusión a través de la pared del recipiente se expresan entonces en mg/día.

La medida de la permeabilidad al oxígeno se hace con un aparato OXTRAN (MOCON) durante un tiempo de al menos 24 horas. La permeabilidad se expresa en este caso en cm³/día

Se midieron las cualidades de barrera a la difusión de productos estándar y se indican en la tabla 1.

- 15 Los valores de pérdidas de producto se indican después de un tiempo de acondicionamiento (en días) indicado entre paréntesis.

Tabla 1: Cualidades de barrera a la difusión

	O2 (24h)	Gasolina F (40)	acetato de n-butilo (40)	Agua (40)	Alcohol blanco (40)
No tratado	0,27	374	96	2,3	250
Tratado	0,05	13	20	0,5	15
Ganancia	5	28	5	4	17

Los recipientes así tratados mostraron una barrera muy buena a varios compuestos tales como la gasolina, el alcohol blanco, el agua, el acetato de n-butilo, el oxígeno.

- 20 Durante el proceso de difusión del producto contenido, a través de una pared de polímero, una parte más o menos grande de dicho producto fue atrapada en la masa del polímero, traduciéndose en una ganancia de peso.

La aplicación del procedimiento de la invención descrito anteriormente sobre estos recipientes de polímero, produjeron igualmente una mejora de su resistencia al aumento de peso después de 40 días de acondicionamiento.

	Alcohol blanco	Acetato de n-butilo	Ácido acético	Ácido nítrico
No tratado	3,85%	1,87%	0,44%	0,31%
Tratado	2,64%	0,95%	0,25%	0,11%
Ganancia	1,46	1,97	1,76	2,82

Igualmente, se constata una mejora de la resistencia a la abrasión.

- 25 Estos resultados pudieron ser confirmados por un examen pericial realizado por TNO (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research).

Resultados 2

Recipientes de polímero Polietileno de Alta Densidad (PEHD) flexibles, huecos, con un contenido de 0,5 litros fueron tratados según el procedimiento de la invención.

- 30 Se entiende por flexible un recipiente cuya pared es de un espesor inferior a 1 mm, como es el caso en el presente ejemplo, en el cual el espesor es de 0,5 mm.

Tal recipiente se dispone en una cámara de tratamiento metálica, de forma cilíndrica, unida a un dispositivo de emisión de microondas que emite a 2450 mHz, con medios clásicos de guía de ondas en dimensiones estándar.

Estos recipientes son tratados de manera similar al procedimiento descrito en los resultados 1 anteriores.

La potencia se ajusta en cada fase en relación a la superficie a tratar.

Los recipientes así tratados mostraron una buena barrera a varios compuestos tales como gasolina, alcohol blanco, agua, acetato de n-butilo, oxígeno e hidrocarburos clásicos.

- 5 Por ejemplo, tales recipientes no tratados presentan un poder de barrera a la difusión de hidrocarburos de 3000 mg/día, mientras que esos mismos recipientes tratados tienen un poder de barrera a la difusión de hidrocarburos de 25 mg/día a 40°C.

Resultados 3

Recipientes de polímero Polietileno de Alta Densidad (PEHD) rígidos, huecos y de abertura total, con un contenido de 5 litros fueron tratados según el procedimiento de la invención.

- 10 Tal recipiente se dispone en una cámara de tratamiento metálica de forma cilíndrica unida a un dispositivo de emisión de micro-ondas que emite a 2450 MHz, con medios clásicos de guía de ondas en dimensiones estándar.

Estos recipientes son tratados de manera similar al procedimiento descrito en los resultados 1 anteriores.

La potencia se ajusta en cada fase en relación a la superficie a tratar.

Los recipientes así tratados mostraron una muy buena barrera a varios compuestos tales como gasolina, alcohol blanco, agua, acetato de n-butilo, oxígeno e hidrocarburos clásicos.

- 15 Por ejemplo, tales recipientes no tratados presentan un poder de barrera a la difusión de alcohol blanco de 1400 mg/día, mientras que esos mismos recipientes tratados tienen un poder de barrera a la difusión de alcohol blanco de 15 mg/día a 40°C y después de 2 meses de maceración.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero para depositar sobre al menos una de sus caras un revestimiento con efecto barrera, caracterizado porque comprende la creación de un plasma de descarga en un gas precursor de 1,1,1,2-tetrafluoroetano o de pentafluoroetano, y porque comprende, antes de la creación de un plasma de descarga en un gas de 1,1,1,2-tetrafluoroetano o de pentafluoroetano, la creación de un plasma de descarga en un gas de acetileno a baja presión.
- 10 **2.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según la reivindicación 1, caracterizado porque las densidades de potencia por volumen están comprendidas entre 0,01 W/cm³ y 10 W/cm³, preferentemente entre 0,1 W/cm³ y 3 W/cm³.
- 15 **3.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las frecuencias son de 40 kHz, 13,56 MHz ó 2450 Mhz.
- 20 **4.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tiempo de fase plasma está comprendido entre un segundo y algunos minutos, preferentemente entre un segundo y treinta segundos.
- 25 **5.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el gas precursor se introduce en la cámara de reacción con un caudal tal que la presión en el interior de esta cámara de tratamiento llega a valores comprendidos entre 0,002 mbar y 10 mbar, preferentemente entre 0,01 mbar y 1 mbar.
- 30 **6.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende, además, una preparación previa de la superficie del artículo de material polímero a revestir, empleando esta preparación un plasma de descarga a baja presión de un gas que comprende al menos uno de los gases siguientes oxígeno, hidrógeno, argón, dióxido de carbono, helio, nitrógeno.
- 35 **7.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según la reivindicación 6, caracterizado porque para la etapa de preparación de la superficie, el plasma de descarga a baja presión es un plasma mixto de argón/hidrógeno, estando comprendida la presión entre 0,01 mbar y 5 mbar, preferentemente está comprendida entre 0,05 mbar y 1 mbar.
- 40 **8.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según la reivindicación 7, caracterizado porque para la preparación de la superficie, las densidades de potencia por volumen están comprendidas entre 0,01 W/cm³ y 10 W/cm³, preferentemente entre 0,1 W/cm³ y 3 W/cm³.
- 45 **9.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque el tiempo de preparación de la superficie por plasma está comprendido entre un segundo y treinta segundos.
- 50 **10.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el se realiza un revestimiento suplementario con un plasma de descarga a baja presión en un gas de C₂H₂ o de pentafluoruro de etano a baja presión.
- 55 **11.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el polímero es un polietileno, un polipropileno, una poliamida, un PET, un policloruro de vinilo.
- 60 **12.** Procedimiento para el tratamiento de un artículo de material polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el artículo es un recipiente hueco y de abertura total.
- 65 **13.** Aplicación del procedimiento según la reivindicación 12 para el tratamiento de un recipiente rígido o flexible de polietileno de alta densidad (PEHD), caracterizada porque la presión en el interior del recipiente se lleva hasta una presión inferior a 0,05 mbar mientras que la presión en el exterior se mantiene a aproximadamente 30 mbar, y porque un caudal mixto de gas argón e hidrógeno se introduce en el recipiente de manera que la presión interna se encuentre en un valor comprendido entre 0,05 y 1 mbar, aplicándose entonces una energía de microondas con una potencia de aproximadamente 200 W, que provoca la creación de un plasma de preparación de la superficie mantenido durante un tiempo de 6 segundos, cortándose la energía microondas y el caudal de la mezcla de gases después de este tiempo de preparación de la superficie.
- 70 **14.** Aplicación según la reivindicación 13, caracterizada porque un caudal de gas acetileno se introduce a continuación en el recipiente de manera que la presión interna se encuentre en un valor comprendido entre 0,05 y 0,3 mbar, aplicándose entonces una energía microondas con una potencia de aproximadamente 300 W, que provoca la creación de un plasma de deposición mantenido durante un tiempo de un segundo, a continuación de lo cual se cortan la energía microondas y el caudal de gas.

- 5 **15.** Aplicación según la reivindicación 13 ó 14, caracterizada porque un caudal de gas precursor 1,1,1,2-tetrafluoroetano se introduce en el recipiente de manera que la presión interna se encuentre en un valor comprendido entre 0,05 y 0,3 mbar, aplicándose entonces una energía microondas con una potencia de aproximadamente 300 W, que provoca la creación de un plasma de deposición mantenido durante un tiempo de seis segundos, después de lo cual se cortan la energía microondas y el caudal de gas.