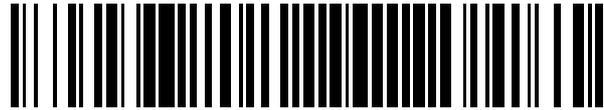


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 237**

51 Int. Cl.:

C23C 28/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2006 E 06795456 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 1893788**

54 Título: **Artículo de polímero que tiene un recubrimiento fino formado sobre al menos una de sus caras por plasma**

30 Prioridad:

16.06.2005 WO PCT/FR2005/007063

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

25.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BELDI, NASSER y
CHOLLET, PATRICK**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 532 237 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

Artículo de polímero que tiene un recubrimiento fino formado sobre al menos una de sus caras por plasma

5 Sector de la técnica

La invención se refiere a un artículo de polímero que tiene un recubrimiento fino formado sobre al menos una de sus caras por plasma y la invención se refiere a un artículo de polímero fabricado, siendo este artículo de cualquier forma y obteniéndose mediante inyección, moldeo por extrusión, moldeo por soplado, moldeo por compresión, conformación en vacío y similares.

La solicitud se refiere más particularmente a un método para la fabricación de un artículo moldeado de polímero, preferentemente tanto de polipropileno como de polietileno, que está adaptado para ser usado como un recipiente para alimentos por tener excelentes propiedades superficiales, tales como tendencia reducida a ser teñido, buena resistencia contra productos químicos, siendo este recipiente lavable en un lavavajillas, y pudiendo también ponerse tanto en un frigorífico, como en un congelador o un horno microondas.

Estado de la técnica

20 Un tratamiento con plasma es un proceso químico en el que un compuesto gaseoso en un volumen dado se descompone bajo atmósfera reducida por una descarga incandescente eléctrica produciendo el recubrimiento de una delgada película sobre las paredes de un recipiente. En la memoria descriptiva en lo sucesivo, el término "delgada película" significa una película con un espesor inferior a algunos cientos de nanómetros.

25 Más precisamente, se usa deposición química de vapor potenciada por plasma (denominada más adelante PECVD) para depositar una variedad de películas delgadas a temperatura menor a la utilizada en los reactores de deposición química de vapor.

30 PECVD usa energía eléctrica para generar una descarga incandescente en la que la energía se transfiere a una mezcla gaseosa. Ésta transforma la mezcla gaseosa en radicales reactivos, iones, átomos neutros y moléculas y otras especies excitadas.

35 PECVD se usa ampliamente en la electrónica en la deposición de muchas películas tales como nitruro de silicio, carbono tipo diamante DLC, poli-silicio, silicio amorfo, oxinitruro de silicio, óxido de silicio, dióxido de silicio.

A modo de ejemplo, el documento US 3.485.666 describe un método de deposición de una capa de silicio depositada sobre una superficie de un sustrato estableciendo un plasma adyacente a dicha superficie en una atmósfera que contiene un hidruro de silicio gaseoso y un hidruro de nitrógeno gaseoso. Así se obtiene una capa de nitruro de silicio que tiene aplicación en proporcionar un recubrimiento superficial transparente protector sobre un artículo de un material relativamente blando y/o fácilmente dañado.

45 Como es muy conocido, los plásticos usados para los recipientes permiten que un gas de bajo peso molecular, tal como oxígeno y dióxido de carbono, los atraviesen, y además el plástico absorba en su interior compuesto inorgánico de bajo peso molecular. Como consecuencia, puede absorberse componente de aroma dentro del plástico; el oxígeno puede oxidar gradualmente el contenido del recipiente, deteriorando el aroma, la calidad y la pureza de dicho contenido.

50 En una forma para mejorar la impermeabilidad de estos tipos de recipientes, las películas de óxido de silicio depositadas por deposición química de vapor potenciada por plasma recibieron una atención considerable en la industria de los envases debido a su excelente rendimiento de barrera al gas y su transparencia.

55 El documento US 3.442.686 desvela una película de envasado transparente flexible que tiene permeabilidad extremadamente baja a gases y líquidos, comprendiendo la película, en combinación, una película de base polimérica orgánica transparente flexible, un recubrimiento intermedio sustancialmente impermeable a gases y líquidos adherente de material inorgánico sobre una superficie de dicha película base y un recubrimiento superior adherente sellable de material polimérico orgánico sobre dicho recubrimiento intermedio, siendo dicho material inorgánico un óxido de silicio y siendo dicha película base película base de poliéster. Así, como la capa de óxido de silicio es transparente, también se conoce usar óxido de silicio SiO_x con el fin de mejorar la impermeabilidad de las películas poliméricas.

60 El documento US 5.691.007 desvela un proceso de PECVD por el que un recubrimiento de material inorgánico puede ponerse sobre artículos 3D en una matriz estrechamente separada. Este material inorgánico puede ser un óxido metálico tal como SiO_x en el que x es de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,5; o una composición basada en óxido de aluminio. La composición basada en óxido de silicio es sustancialmente densa e impermeable al vapor y se deriva deseablemente de compuestos de organosilicio volátiles y un oxidante tal como oxígeno u óxido nitroso. Preferentemente, el espesor del material basado en óxido de silicio es aproximadamente 50 a 400 nm. Se

establece un flujo de 2,6 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) de HMDSO (hexametildisiloxano) y 70 sccm de oxígeno y la presión se regula a 120 mTorr por estrangulamiento por la bomba y se produce una deposición de 3 min de SiO_x con una excitación de RF de 11,9 MHz 120 vatios sobre el tubo de PET.

- 5 El documento US 6.338.870 desvela el uso de HMDSO o tetrametildisiloxano TMDSO para la deposición de SiO_xC_y sobre producto laminado de PET en la que x está dentro del intervalo de 1,5-2,2 e y está dentro del intervalo de 0,15-0,80.

10 El documento US 4.830.873 desvela un proceso para aplicar una delgada capa transparente sobre la superficie de elementos de plástico en el que el proceso comprende las etapas de aplicar sobre la superficie de los elementos de plástico un vapor monomérico de composiciones orgánicas y formar una capa protectora a partir de una descarga de gas eléctrica por medio de una polimerización de la fase vapor con la ayuda de radiación. En el Ejemplo IV, durante la polimerización incandescente de hexametildisiloxano (HMDS) puro, se genera una película de polímero sobre la superficie del plástico. Se añade oxígeno (O_2) en la descarga incandescente después de la formación de una película de polímero incandescente de HMDS puro de solo unos 100 nanómetros con el fin de aumentar la dureza de la capa. La adición de oxígeno se realiza con un retraso con respecto al inicio del proceso de polimerización. Así se obtiene un recubrimiento de dos capas con una primera capa durante la polimerización incandescente de HMDS puro y una segunda capa formada durante la polimerización incandescente de HMDS y oxígeno. Entonces, la segunda capa es un recubrimiento similar a SiO_x .

20 El documento US 5.718.967 también desvela un laminado que comprende

- 25 a) un sustrato de plástico que tiene una superficie,
 b) una capa de promotor de la adhesión que es un primer compuesto de organosilicio polimerizado por plasma depositado sobre la superficie del sustrato en ausencia sustancial de oxígeno, siendo el compuesto de organosilicio preferentemente tetrametildisiloxano,
 c) una capa de recubrimiento de protección que es un segundo compuesto de organosilicio polimerizado por plasma depositado sobre la superficie de la capa de promotor de la adhesión en presencia de un exceso estequiométrico suficiente de oxígeno para formar un polímero de silicio de $\text{SiO}_{1,8-2,4}\text{C}_{0,3-1,0}\text{H}_{0,7-4,0}$. El compuesto de organosilicio es preferentemente tetrametildisiloxano,
 30 d) una capa de SiO_x que es una capa de un tetrametildisiloxano polimerizado por plasma depositado sobre la superficie de la capa de recubrimiento protectora.

35 Los documentos US 2003/0215652 y WO 2004/044039 desvelan un sustrato polimérico que tiene un recubrimiento de barrera que comprende

un sustrato polimérico
 una primera zona de plasma condensado de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, en la que x es 1 a 2,4, y es de 0,2 a 2,4 y z es de cero a 4 sobre el sustrato polimérico, en la que el plasma se genera a partir de un compuesto de organosilano en una atmósfera oxidante y
 40 otra zona de plasma condensado de SiO_x sobre el sustrato polimérico en la que el plasma se genera a partir de un organosilano en una atmósfera oxidante suficiente para formar una capa de SiO_x . El documento WO 2004/044039 desvela múltiples capas de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$.

45 La barrera formada al plasma es entonces un continuo de un recubrimiento de plasma depositado que tiene una composición que varía de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ en la interfase entre la capa de plasma y la superficie polimérica para SiO_x , que es la nueva superficie del recipiente.

50 Este sustrato se usa para botella de polímero, particularmente la botella no rellenable usada para bebidas carbonatadas, siendo el objetivo del recubrimiento ser una barrera a la permeación de odorizantes, aromas, componentes, gas y vapor de agua. Se afirma que los recubrimientos de plasma condensado de este documento del estado de la técnica pueden aplicarse sobre cualquier sustrato adecuado que incluye poliolefina tal como polipropileno o polietileno. Sin embargo, los Ejemplos 1 a 7 en este documento del estado de la técnica son recubrimientos de plasma sobre PET, no dándose información para los Ejemplos 8a, 8b y 8c en cuanto al polímero usado, mencionándose una película de HDPE de 150 micrómetros en el Ejemplo 9, usándose películas de PET en el Ejemplo 10, usándose policarbonato para los últimos Ejemplos 11 a 13.

60 Según el estado de la técnica, el gas de reacción usado como HMDSO son líquidos con una baja presión de vapor a temperatura ambiente. El uso de estos gases requiere un gas portador como argón para transportar el vapor del recipiente hacia la cámara de reacción. Además, es necesario calentar la línea de gas para evitar la condensación del gas entre el recipiente y la cámara de reacción.

Objeto de la invención

65 El presente inventor ha observado que sigue siendo particularmente difícil obtener capas de SiO_x o $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ con buenas propiedades de adhesión sobre algún sustrato de polímero, especialmente polipropileno, usando la vía de

PECVD.

El presente inventor también ha observado que la mayor parte de la bibliografía de patente sobre las deposiciones de PECVD para sustrato de polímero se refiere a PET (véanse, por ejemplo, los documentos EP 469 926, FR 2 812 568), las delgadas películas de óxido de silicio sobre el polipropileno obtenido por técnicas de PECVD del estado de la técnica (véase el Ejemplo 4 del documento US 5.378.510 o los documentos FR 2814382, FR 2670506, EP 787828) que no son capaces de producir recipientes lavables que tienen tendencia reducida a ser teñidos.

Más precisamente, según las capas del estado de la técnica, como en los documentos US 4.830.873 o US 5.718.967, no se obtiene una capa transparente protectora resistente al lavado.

En realidad, el solicitante ha notado que tanto un recubrimiento externo tanto similar a SiO_x como de SiO_x muestra una mala resistencia en un lavavajillas y no muestra buenas propiedades anti-tinción después de varios lavados en un lavavajillas, especialmente a mayores temperaturas.

Además, según el documento US 5.718.967, la capa de promotor de la adhesión tiene un espesor de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 200 nm y la capa de recubrimiento protectora tiene un espesor no inferior a aproximadamente 0,1 micrómetros y no superior a aproximadamente 2 micrómetros.

Con el fin de mejorar la característica de transparencia del laminado, y para obtener capas resistentes al lavado con una tendencia reducida a ser teñidas, se preferiría tener capas con un espesor tan reducido como fuera posible.

En realidad, cuanto más gruesa sea la capa, menos flexible es, y más rompible es, especialmente después de varios lavados en un lavavajillas.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un recubrimiento para un artículo de polímero y un método para la fabricación de un artículo de polímero que tiene un recubrimiento según la presente invención.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un artículo de polímero con un recubrimiento que tiene una tendencia reducida a ser teñido, es decir, un artículo que tiene tendencia reducida a ser teñido cuando se pone en contacto con tanto comida como líquido, y más precisamente cuando se pone en contacto con café, té, zanahorias y salsa de tomate.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un artículo de polímero con un recubrimiento según la presente invención que no se lava en un lavavajillas, es decir, que es resistente al lavado.

Un objetivo de la invención es proporcionar un recubrimiento con una buena resistencia al vapor.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un recubrimiento con una buena adhesión sobre un sustrato de polímero sin desprendimiento.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un artículo de polímero que siga siendo transparente después de varios lavados en un lavavajillas.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un artículo de polímero que incorpora un recubrimiento con un espesor de pared reducido mientras que mantiene una barrera adecuada a la permeación de odorizantes, aromas, componentes, gas y vapor de agua.

Otro objetivo de es un método para la fabricación de un artículo de polímero que tiene un recubrimiento fino formado sobre al menos una de sus caras por plasma, pudiendo colocarse este artículo tanto en un refrigerador como en un congelador o en un horno microondas.

Es un objetivo proporcionar un gas de reacción que sea estable y no reaccione en contacto con oxígeno.

Es un objetivo proporcionar un gas de reacción que esté a una presión de vapor de saturación suficiente con el fin de moverse de un sitio de almacenamiento a una cámara de reacción sin añadir un gas portador.

Es un objetivo proporcionar un gas de reacción que no necesite calentarse durante su movimiento de un sitio de almacenamiento a una cámara de reacción con el fin de evitar la condensación de dicho gas de reacción.

Es un objetivo proporcionar un gas de reacción sin combustión espontánea.

Es un objetivo de la invención proporcionar un recubrimiento con un mejor control del porcentaje de oxígeno en el recubrimiento.

Es un objetivo de la invención un artículo de polímero según la reivindicación 1 para obtener el artículo de polímero

que tiene un recubrimiento fino formado sobre al menos una de sus caras por plasma según la invención, el método de fabricación comprende sucesivamente:

- 5 - un tratamiento con plasma sobre dicho artículo de polímero, ventajosamente un tratamiento con plasma de argón;
- una deposición de un primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por generación de un plasma tanto de tetrametilsilano como de tetrametilsilano y un gas oxidante, preferentemente oxígeno o dióxido de carbono, estando el valor x entre 0 y 1,7, estando el valor y entre 0,5 y 0,8, estando el valor z entre 0,35 y 0,6 para dicho primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, y
- 10 - una deposición posterior de un segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por generación de un plasma de tetrametilsilano en presencia de un gas oxidante, preferentemente oxígeno O_2 o dióxido de carbono CO_2 , estando el valor x entre 1,7 y 1,99, estando el valor y entre 0,2 y 0,7, estando el valor z entre 0,2 y 0,35 para dicho segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, siendo el espesor de dicho primer recubrimiento de aproximadamente 1 nanómetro a aproximadamente 15 nanómetros y siendo el espesor de dicho segundo recubrimiento de aproximadamente 10 nanómetros a aproximadamente 100 nanómetros, preferentemente aproximadamente 30 nanómetros.

Según la invención, se obtiene un recubrimiento con las características anteriormente mencionadas aquí, es decir, tendencia reducida a ser teñido, resistencia al vapor, transparencia, espesor reducido.

Además, el porcentaje de oxígeno en el recubrimiento se controla fácilmente, ya que el tetrametilsilano no contiene ningún elemento de oxígeno. Así, el porcentaje de oxígeno en la capa de recubrimiento solo está controlado por el flujo de gas oxidante.

Además, el tetrametilsilano es útil como tal, es decir, sin añadir un gas portador entre un sitio de almacenamiento a la cámara de reacción.

En una realización, el artículo de polímero está configurado en forma de un recipiente, siendo su cara interna tratada y recubierta con plasma.

Ventajosamente, el artículo de polímero está hecho de polipropileno o polietileno.

Preferencialmente, el recubrimiento se hace usando tanto orientación magnética como un electrodo generador de plasma, o ambos, orientación magnética y un electrodo generador de plasma.

En una realización, la potencia se carga al plasma usando una frecuencia de 13,56 MHz.

La relación entre oxígeno y tetrametilsilano está entre aproximadamente cero y cuatro de manera que se obtenga dicho primer recubrimiento, estando dicha relación entre aproximadamente cuatro y diez de manera que se obtenga dicho segundo recubrimiento sobre dicho primero.

En un aspecto, la relación entre oxígeno y tetrametilsilano se mantiene durante una primera etapa de aproximadamente uno a cuatro segundos en su primer valor de aproximadamente cero a cuatro, manteniéndose dicha relación durante una segunda etapa de aproximadamente cinco a treinta segundos en su segundo valor de aproximadamente cuatro a diez.

Descripción de las figuras

Una realización preferida de la invención se describirá ahora con referencia al dibujo adjunto, en el que:

La FIG. 1 muestra un aparato para producir capas sobre un artículo.

Descripción detallada de la invención

55 En una realización, un recipiente de polipropileno 3D del tipo usado para comida se coloca en una cámara de vacío definiéndose así un volumen interno, formando el volumen interno la cámara de reacción para el tratamiento con plasma. El término "tratamiento con plasma" significa la descomposición química de un compuesto gaseoso por una descarga incandescente eléctrica bajo atmósfera reducida. Mediante un tratamiento con plasma, se obtiene una capa o recubrimiento sobre las paredes internas del recipiente en el que se ha reducido la presión y ha tenido lugar la descarga incandescente eléctrica.

60 El aparato 1 para producir el recubrimiento según la invención comprende una placa de soporte 2 recubierta por una jaula de Faraday de radiofrecuencia 3 que tiene un electrodo de radiofrecuencia 5 soportado por medios de aislamiento 6 proporcionados sobre la placa de soporte 2. El electrodo 5 está conectado a un generador de radiofrecuencia 4, conocido como tal.

El electrodo 5 tiene una pared moldeada interna 7 sobre la que se coloca el artículo que va a recubrirse 8. Ventajosamente, la pared moldeada interna 7 tiene una forma complementaria de la forma del artículo 8.

5 El artículo que va a recubrirse 8 forma un volumen interno 9 que es la cámara de reacción en la que se inyecta el gas de una entrada 10.

También se proporcionan medios de bombeo con el fin de reducir la presión dentro del volumen interno a través de una abertura 11 en la placa de soporte 2.

10 La presión se reduce gradualmente dentro de la cámara de reacción 9 a un valor de aproximadamente 0,01 mbar. A continuación se introducen los gases de reacción a través de la entrada de gas 10 en la cámara de reacción 9 hasta una presión de aproximadamente 0,1 mbar.

15 Entonces se aplica una descarga incandescente eléctrica a través del electrodo 5 dispuesto alrededor del recipiente cerca de su superficie externa de manera que el plasma se genera solo sobre la superficie interna del recipiente 8.

En primer lugar, se hace el tratamiento con plasma de argón sobre la superficie interna del recipiente 3D. Preferencialmente, el tratamiento con plasma de argón es entre 1 y 20 s, más preferentemente entre 5 y 10 s.

20 El tratamiento con plasma de argón aumenta la energía sobre la superficie con el fin de obtener una mejor adherencia sobre ella de una deposición de plasma.

25 Entonces, se hace un primer depósito de plasma sobre la superficie interna tratada con plasma del recipiente, usando tetrametilsilano $\text{Si}-(\text{CH}_3)_4$ y oxígeno O_2 ambos inyectados a una velocidad de flujo dada en dicho volumen interno del recipiente que forma la cámara de reacción. Preferencialmente, la potencia se carga al plasma por radiofrecuencia, siendo la frecuencia de 13,56 MHz. La relación entre el oxígeno y el tetrametilsilano es entre cero y tres en la cámara de vacío y el tiempo de tratamiento es entre uno y cuatro segundos.

30 El tetrametilsilano tiene una presión de vapor de saturación de aproximadamente 900 mbar a temperatura ambiente y no necesita añadirse a un gas portador con el fin de ser movido de un sitio de almacenamiento a la cámara de reacción 9.

35 Además, es necesario calentar el gas durante el proceso según la invención, y más precisamente durante el movimiento entre el sitio de almacenamiento del gas y la cámara de reacción con el fin de evitar la condensación del gas.

40 El primer depósito es una primera capa de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (o recubrimiento) de algunos nanómetros de espesor, el espesor de dicho primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ es de aproximadamente 0,1 nanómetros a aproximadamente 15 nanómetros.

45 Usando una relación de aproximadamente dos entre oxígeno y tetrametilsilano en dicho volumen interno del recipiente que forma la cámara de reacción, es decir, usando una velocidad de flujo de oxígeno dos veces tan grande como la velocidad de flujo del tetrametilsilano, la composición química de este primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ es la siguiente:

Si: 27,6 %
O: 43,6 %
C: 17,1 %
H: 11,7 %

50 en la fórmula $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ siendo x 1,58, siendo y 0,62 y siendo z 0,42.

55 Con el fin de determinar la composición química del primer y segundo recubrimientos, se han usado análisis de espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), transmisión infrarroja (FTIR) y detección de rechazo electrónico (ERD).

60 Entonces se hace un segundo depósito de plasma sobre la superficie interna recubierta del recipiente, usando tetrametilsilano y oxígeno de nuevo. La potencia se carga de nuevo por RF, usándose la misma frecuencia. La relación entre el oxígeno y el tetrametilsilano en dicho volumen interno del recipiente que forma la cámara de reacción se mantiene entre cuatro y diez, es decir, la velocidad de flujo del oxígeno en dicho volumen interno es entre cuatro y diez veces mayor que la velocidad de flujo del tetrametilsilano en dicho volumen interno y el tiempo de tratamiento es entre cinco y treinta segundos. Preferencialmente, la relación entre el oxígeno y el tetrametilsilano es entre cuatro y siete.

65 En resumen, la relación entre oxígeno y tetrametilsilano es entre aproximadamente cero y tres de manera que se obtenga dicho primer recubrimiento y la relación es entre aproximadamente cuatro y diez de manera que se obtenga

dicho segundo recubrimiento sobre dicho primero.

5 El segundo depósito es una capa de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (o recubrimiento) de algunos nanómetros de espesor. Más precisamente, el espesor de dicho segundo recubrimiento $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ es de aproximadamente 10 nanómetros a aproximadamente 100 nanómetros, preferentemente de 15 a 50 nanómetros, y más preferentemente aproximadamente 30 nanómetros.

10 Usando una relación de aproximadamente 4,5 entre oxígeno y tetrametilsilano en dicho volumen interno del recipiente que forma la cámara de reacción, la composición química de este segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ es la siguiente (análisis de ESCA, FTIR y ERD):

15 Si: 28,5 %
O: 50,55 %
C: 12,55 %
H: 8,35 %

en la fórmula $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ siendo x 1,77, siendo y 0,44 y siendo z 0,29

20 Usando una relación de aproximadamente 8,5 entre oxígeno y TMS, la composición química de este segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ es la siguiente (análisis de ESCA, FTIR y ERD):

25 Si: 28,75 %
O: 54,95 %
C: 8,9 %
H: 7,4 %

30 en la fórmula $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ siendo x 1,91, siendo y 0,31 y siendo z 0,257.

Después del segundo depósito del segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, la atmósfera reducida se aumenta a la atmósfera ambiente.

35 El presente inventor ha descubierto sorprendentemente que el artículo moldeado obtenido tiene una tendencia muy baja a ser teñido durante su vida, siendo este artículo moldeado lavable en un lavavajillas, y pudiendo también ponerse en un refrigerador, un congelador o un horno microondas.

40 Se hicieron 125 lavados a 85 °C usando un detergente llamado Neodisher Alka 300 y un agente líquido de aclarado llamado Neodisher TS, suministrado por Dr Weigert Cie.

45 Con el fin de verificar la característica anti-tinción del recubrimiento según la presente invención, se han llenado tazones con diferentes tipos de salsas alimentarias agresivas y productos colorantes y a continuación se suministran a un horno a 80 °C durante 24 horas.

La tendencia a ser teñido se observó visualmente antes y después del lavado en lavavajillas.

50 Se obtuvieron resultados muy buenos con los recipientes tratados por el método anteriormente descrito, es decir, se ha observado visualmente que los tazones con un recubrimiento según la invención no se tiñen en comparación con cualquier otro tazón.

El solicitante también ha observado que después de lavar en lavavajillas la superficie del recubrimiento se vuelve muy hidrófila.

55 El solicitante también ha observado que una relación demasiado alta entre oxígeno y tetrametilsilano implica la formación de un recubrimiento similar a SiO_x , que no es resistente al lavado después de varios lavados en un lavavajillas, especialmente a mayores temperaturas.

60 El método para la fabricación de un artículo de polímero que tiene un recubrimiento fino formado sobre al menos una de sus caras por plasma comprende sucesivamente:

- un tratamiento con plasma sobre dicho artículo de polímero, ventajosamente un tratamiento con plasma de argón;
- una deposición de un primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por generación de un plasma de tetrametilsilano, preferentemente en presencia de un gas oxidante, preferentemente oxígeno O_2 o dióxido de carbono, estando el valor x entre 0 y 1,7, estando el valor y entre 0,5 y 0,8, estando el valor z entre 0,35 y 0,6 para dicho primer

recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, y

- una posterior deposición de un segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por generación de un plasma a partir de tetrametilsilano en presencia de un gas oxidante, preferentemente oxígeno O_2 o dióxido de carbono, estando el valor x entre 1,7 y 1,99, estando el valor y entre 0,2 y 0,7, estando el valor z entre 0,2 y 0,35 para dicho segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, siendo el espesor de dicho primer recubrimiento de aproximadamente 1 nanómetro a aproximadamente 15 nanómetros y siendo el espesor de dicho segundo recubrimiento de aproximadamente 10 nanómetros a aproximadamente 100 nanómetros, preferentemente aproximadamente 30 nanómetros.

Preferencialmente, el artículo de polímero está configurado en forma de un recipiente, siendo su cara interna tratada y recubierta con plasma.

Además, cuando el artículo de polímero es un artículo que tiene un volumen interno, el método según la invención comprende antes de dicha etapa de tratamiento con plasma sobre dicho artículo de polímero las siguientes etapas de:

- poner un artículo de polímero en una cámara de vacío;
- disminuir la presión en la cámara de vacío;
- disminuir la presión en el volumen interno del artículo de polímero;
- aplicar una descarga incandescente eléctrica mediante un electrodo dispuesto alrededor del recipiente cerca de su superficie externa.

El solicitante ha descubierto sorprendentemente que es altamente preferencial un primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que es tanto un tetrametilsilano polimerizado con plasma como un tetrametilsilano polimerizado con plasma y un gas oxidante, preferentemente oxígeno o dióxido de carbono, depositado sobre la superficie sobre un artículo de polímero, con un valor de x entre 0 y 1,7, un valor de y entre 0,5 y 0,8 y un valor de z entre 0,35 y 0,6 para dicho primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ y que es altamente preferencial un segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que es un tetrametilsilano polimerizado con plasma y un gas oxidante, preferentemente oxígeno o dióxido de carbono, depositado sobre la superficie sobre el primer recubrimiento, con un valor de x entre 1,7 y 1,99, un valor de y entre 0,2 y 0,7 y un valor de z entre 0,2 y 0,35 para dicho segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$.

El artículo de polímero puede ser tanto de polipropileno o polietileno o policarbonato como de poli(tereftalato de butilo).

El recubrimiento según la invención puede prepararse usando tanto orientación magnética como un electrodo generador de plasma, o ambos, orientación magnética y un electrodo generador de plasma.

Preferencialmente, el artículo de polímero es uno moldeado 3D, colocándose este artículo en una cámara de vacío y definiendo un volumen interno y un volumen externo, definiendo la parte interna del artículo el volumen interno como cámara de reacción, siendo la presión dentro de dicha cámara de reacción aproximadamente 0,01 mbar.

El solicitante también ha observado (no según la invención) que un método con un tratamiento con plasma de argón hecho sobre la superficie interna de un recipiente de polietileno 3D y una deposición de plasma de un recubrimiento hecha sobre la superficie interna usando tetrametilsilano y oxígeno también produce la formación de un recipiente que tiene tendencia muy baja a ser teñido durante su vida y que es lavable en un lavavajillas y puede colocarse en un refrigerador, un congelador o un horno microondas.

La relación entre oxígeno y tetrametilsilano en el volumen interno del recipiente que forma la cámara de reacción se mantiene entre cuatro y diez, es decir, la velocidad de flujo del oxígeno en dicho volumen interno es entre cuatro y diez veces mayor que la velocidad de flujo del tetrametilsilano en dicho volumen interno y el tiempo de tratamiento es entre cinco y treinta segundos. Preferencialmente, la relación entre oxígeno y tetrametilsilano es entre cuatro y siete.

La capa es una capa de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (o recubrimiento) de algunos nanómetros de espesor. Más precisamente, el espesor de dicho recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ es de aproximadamente 10 nanómetros a aproximadamente 100 nanómetros, preferentemente de 15 a 50 nanómetros, y más preferentemente aproximadamente 30 nanómetros.

Sin embargo, un método con un primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ y un segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ es altamente preferencial y produce un artículo de polímero con características mejoradas (resistencia al lavado, transparencia, etc.).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo de polímero que tiene un recubrimiento fino sobre al menos una de sus caras, **caracterizado porque** dicho recubrimiento comprende un primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que es tanto un tetrametilsilano polimerizado con plasma como un tetrametilsilano polimerizado con plasma y un gas oxidante, preferentemente oxígeno o dióxido de carbono, depositado sobre la superficie sobre dicho artículo de polímero, estando el valor x entre 0 y 1,7, estando el valor y entre 0,5 y 0,8, estando el valor z entre 0,35 y 0,6 para dicho primer recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ y un
- 10 segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que es un tetrametilsilano polimerizado con plasma y un gas oxidante, preferentemente oxígeno o dióxido de carbono, depositado sobre la superficie sobre dicho primer recubrimiento, estando el valor x entre 1,7 y 1,99, estando el valor y entre 0,2 y 0,7, estando el valor z entre 0,2 y 0,35 para dicho segundo recubrimiento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ y en que el espesor de dicho primer recubrimiento es de 1 nanómetro a 15 nanómetros y en que el espesor de dicho segundo recubrimiento es de 10 nanómetros a 100 nanómetros.
- 15 2. Artículo de polímero de la reivindicación 1, en el que el espesor de dicho segundo recubrimiento es de 15 nanómetros a 50 nanómetros.
3. Artículo de polímero de la reivindicación 1, en el que el espesor de dicho segundo recubrimiento es 30 nanómetros.

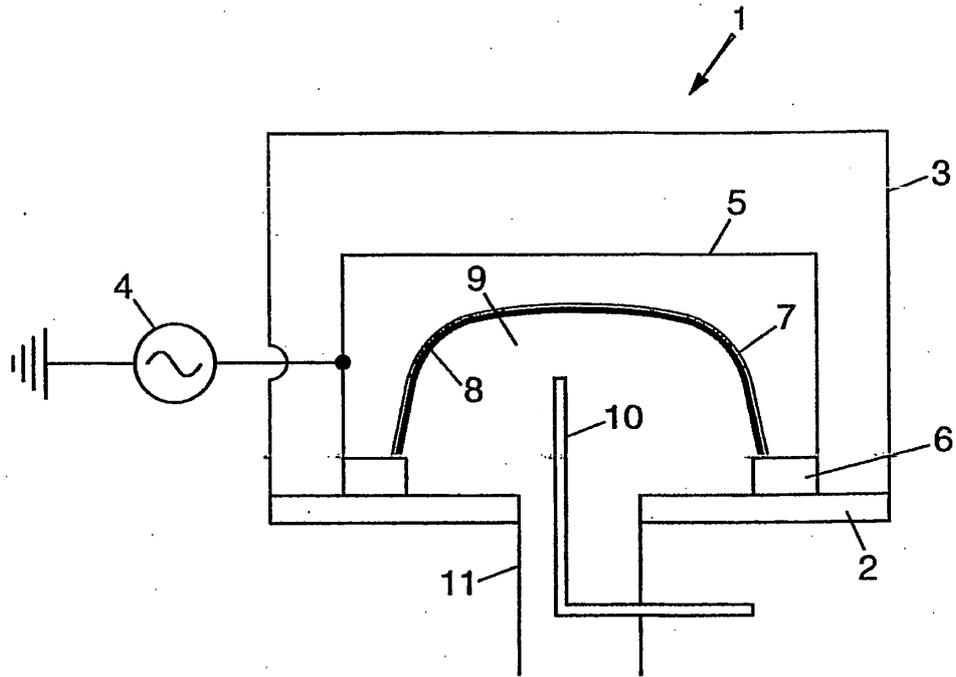


FIG. 1