

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0611779-1 A2**

(22) Data de Depósito: 16/06/2006
(43) Data da Publicação: 28/09/2010
(RPI 2073)



(51) *Int.Cl.:*
C23C 30/00

(54) Título: **ARTIGO DE POLÍMERO TENDO UM REVESTIMENTO DELGADO FORMADO POR PLASMA PELO MENOS EM UM DE SEUS LADOS E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE TAL ARTIGO**

(30) Prioridade Unionista: 16/06/2005 FR PCT/EP05/007063

(73) Titular(es): INNOVATIVE SYSTEMS & TECHNOLOGIES

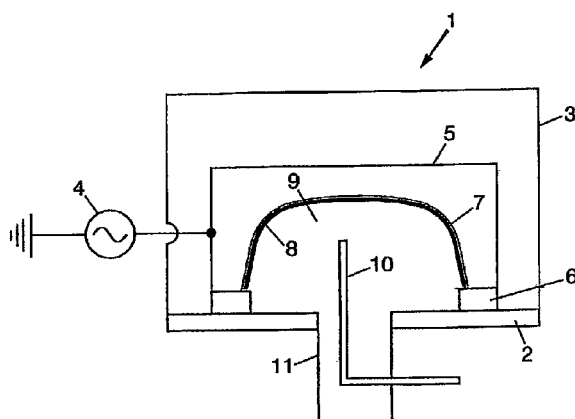
(72) Inventor(es): NASSER BELDI, PATRICK CHOLLET

(74) Procurador(es): Montauray Pimenta, Machado & Lioce S/C LTDA

(86) Pedido Internacional: PCT IB2006002483 de 16/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/072120 de 28/06/2007

(57) Resumo: ARTIGO DE POLÍMERO TENDO UM REVESTIMENTO DELGADO FORMADO POR PLASMA PELO MENOS EM UM DE SEUS LADOS E MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE TAL ARTIGO. Artigo de polímero tendo um revestimento delgado pelo menos em um de seus lados, caracterizado pelo fato de que o revestimento compreende um primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado com plasma depositado na superfície do artigo de polímero, o valor x estando entre 0 e 1,7, o valor y estando entre 0,5 e 0,8, o valor z estando entre 0,35 e 0,6 para o primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e um segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado com plasma depositado na superfície do primeiro revestimento, o valor x estando entre 1,7 e 1,99, o valor y estando entre 0,2 e 0,7, o valor z estando entre 0,2 e 0,35 para o segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e pelo fato de que a espessura do primeiro revestimento é de aproximadamente 1 nanômetro a aproximadamente 15 nanômetros e pelo fato de que a espessura do segundo revestimento é de aproximadamente 10 nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros, preferivelmente aproximadamente 30 nanômetros.



**ARTIGO DE POLÍMERO TENDO UM REVESTIMENTO DELGADO FORMADO
POR PLASMA PELO MENOS EM UM DE SEUS LADOS E MÉTODO PARA A
PRODUÇÃO DE TAL ARTIGO**

5 A invenção refere-se a um artigo de polímero tendo um revestimento delgado formado pelo menos em um de seus lados por plasma e um método para fabricação de tal artigo.

10 A invenção refere-se também a um artigo de polímero fabricado pelo método, esse artigo sendo de qualquer formato e obtido por injeção, moldagem por extrusão, moldagem a sopro, moldagem por compressão, formação a vácuo e similares.

15 A invenção refere-se mais particularmente a um método para a fabricação de um artigo moldado de polímero, preferencialmente polipropileno ou polietileno, que é adaptado para ser utilizado como um recipiente de alimento por ter excelentes propriedades superficiais como tendência reduzida a ficar manchado, boa resistência contra produtos químicos, esse recipiente sendo lavável em uma máquina de lavar louças, e sendo também capaz de ser colocado em um
20 refrigerador, ou em um freezer ou um forno de microondas.

25 Um tratamento com plasma é um processo químico onde um composto gasoso em um dado volume é decomposto sob atmosfera reduzida por uma descarga elétrica incandescente resultando no revestimento de um filme delgado sobre as paredes de um recipiente. No relatório descritivo abaixo, o termo "filme delgado" significa um filme com uma espessura menor do que algumas centenas de nanômetros.

30 Mais precisamente, Deposição Química a Vapor Enriquecida por Plasma (doravante mencionada como PECVD) é utilizada para depositar uma variedade de filmes delgados em temperatura mais baixa do que aquelas utilizadas em reatores de Deposição a vapor químico.

A PECVD utiliza energia elétrica para gerar uma descarga incandescente na qual a energia é transferida para uma mistura de gás. Isso transforma a mistura de gás em radicais reativos, íons, átomos neutros e moléculas e outras espécies excitadas.

A PECVD é amplamente utilizada em eletrônica na deposição de muitos filmes como nitreto de silício, DLC carbono semelhante a diamante, poli-silício, silício amorfo, oxinitreto de silício, óxido de silício, dióxido de silício.

De forma exemplar, o documento US 3.485.666 descreve um método para depositar uma camada de silício depositada sobre uma superfície de um substrato por estabelecer um plasma adjacente à superfície em uma atmosfera contendo um hidreto gasoso de silício e um hidreto gasoso de nitrogênio. É desse modo obtido uma camada de nitreto de silício que tem aplicação na provisão de um revestimento de superfície transparente de proteção em um artigo de um material relativamente macio e/ou facilmente danificado.

Como bem sabido, plásticos utilizados para recipientes permitem que gás molecular com baixa atômica, como oxigênio e dióxido de carbono, permeie através dos mesmos, e além disso, plástico sorve dentro do mesmo composto inorgânico molecular com baixa atômica. Como consequência, componente de aroma pode ser absorvido dentro do plástico; oxigênio pode oxidar gradualmente o conteúdo do recipiente, deteriorar o sabor, qualidade e pureza do conteúdo.

Em um modo para melhorar a impermeabilidade desses tipos de recipientes, filmes de óxido de silício depositados por deposição química a vapor enriquecida por plasma receberam atenção considerável na indústria de

embalagens devido a seu excelente desempenho de barreira de gás e sua transparência.

5 O documento US 3.442.686 revela um filme de embalagem transparente flexível que tem permeabilidade extremamente baixa a gases e líquidos, o filme compreendendo em combinação um filme de base polimérica orgânica transparente flexível, um revestimento intermediário impermeável a líquido e gás substancialmente aderente, de material inorgânico em uma superfície do filme de base e um revestimento superior aderente vedável de material polimérico orgânico no revestimento intermediário, o material inorgânico sendo um óxido de silício e o filme de base sendo filme de base de poliéster. Assim, como um 10 óxido de camada de silício é transparente, também é conhecido o uso de óxido de silício SiO_x para melhorar a impermeabilidade de filmes poliméricos. 15

O US 5.691.007 revela um processo PECVD pelo que um revestimento de material inorgânico pode ser colocado em artigos 3 D em uma matriz estreitamente espaçada. Esse 20 material inorgânico pode ser um óxido de metal como SiO_x onde x é de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,5; ou uma composição à base de óxido de alumínio. A composição à base de óxido de silício é substancialmente densa e impermeável a vapor e é desejavelmente derivada de compostos de organossilício voláteis e um oxidante como 25 oxigênio ou óxido nitroso. Preferivelmente, a espessura do material à base de óxido de silício é de aproximadamente 50 a 400 nm. Um fluxo de 2,6 centímetros cúbicos padrão por minuto (sccm) de HMDSO (hexametil disiloxano) e 70 sccm de oxigênio é estabelecido e a pressão regulada para 120 mTorr por estrangulamento de bomba e uma deposição de SiO_x de 3 30 min. é produzida com uma excitação RF de 120 watts de 11,9 MHz em tubo PET.

O US 6.338.870 revela o uso de HMDSO ou tetrametil disiloxano TMDSO para deposição de SiO_xC_y em produto laminado de PET onde x está compreendido na faixa de 1,5 - 2,2 e y está compreendido na faixa de 0,15 - 0,80.

5 O documento US 4.830.873 revela um processo para aplicar uma camada transparente delgada sobre a superfície de elementos de plástico onde o processo compreende as etapas de aplicar sobre a superfície dos elementos de plástico um vapor monomérico de composições orgânicas e
10 formar uma camada de proteção a partir de uma descarga elétrica de gás por meio de uma polimerização a partir da fase de vapor com o auxílio de radiação. No exemplo IV, durante a polimerização incandescente de hexametildisiloxano puro (HMDS), um filme de polímero é gerado na superfície do plástico. Oxigênio (O_2) é
15 adicionado na descarga incandescente após a formação de um filme de polímero incandescente-HMDS puro de somente alguns 100 nanômetros para aumentar a dureza da camada. A adição de oxigênio é executada com um retardo com relação ao
20 início do processo de polimerização. É assim obtido um revestimento de duas camadas com uma primeira camada formada durante a polimerização incandescente de HMDS puro e uma segunda camada formada durante a polimerização incandescente de HMDS e oxigênio. A segunda camada é então
25 um revestimento semelhante a SiO_x .

O documento US 5.718.967 também revela um laminado compreendendo:

- a) um substrato de plástico tendo uma superfície,
- b) uma camada de promotor de adesão que é um
30 primeiro composto de organossilício polimerizado a plasma depositado na superfície do substrato na ausência substancial de oxigênio, o composto de organossilício sendo preferivelmente tetrametil disiloxano,

c) uma camada de revestimento de proteção que é um segundo composto de organossilício polimerizado a plasma depositado na superfície da camada de promotor de adesão na presença de um excesso estequiométrico suficiente de oxigênio para formar um polímero de silício de $\text{SiO}_{1,8-2,4}\text{C}_{0,3-1,0}\text{H}_{0,7-4,0}$. O composto de organossilício é preferivelmente tetrametil disiloxano,

d) uma camada de SiO_x que é uma camada de um tetrametil disiloxano polimerizado a plasma depositado na superfície da camada de revestimento de proteção.

O US 2003/0215652 revela um substrato polimérico tendo um revestimento de barreira compreendendo:

um substrato polimérico

uma primeira zona de plasma condensada de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, onde x é de 1 a 2,4, y é de 0,2 a 2,4 e z é de zero a 4 no substrato polimérico onde o plasma é gerado de um composto de organossilano em uma atmosfera de oxidação e

uma zona de plasma condensada adicional de SiO_x no substrato polimérico onde o plasma é gerado de um organossilano em uma atmosfera de oxidação suficiente para formar uma camada de SiO_x .

A barreira formada de plasma é então um continuum de um revestimento depositado de plasma tendo uma composição que varia de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ na interface entre a camada de plasma e a superfície polimérica para SiO_x , que é a nova superfície do recipiente.

Esse substrato é utilizado para garrafa de polímero, particularmente a garrafa não reenchível utilizada para bebidas carbonatadas, o objetivo do revestimento sendo o de ser uma barreira para a permeação de odorantes, aromatizantes, ingredientes, vapor de água e gás. É afirmado que os revestimentos de plasma condensado desse documento da técnica anterior possam ser aplicados em

qualquer substrato apropriado incluindo poliolefina como polipropileno ou polietileno. Entretanto, exemplos 1 a 7 nesse documento da técnica anterior são revestimentos de plasma em PET, nenhuma informação sendo dada para os exemplos 8a, 8b e 8c com relação ao polímero utilizado, um filme de HDPE de 150 microns sendo mencionado no exemplo 9, filmes de PET sendo utilizados no exemplo 10, policarbonato sendo utilizado para os últimos exemplos 11 a 13.

De acordo com a técnica anterior os gases de reação utilizados como HMDSO são líquidos com uma pressão de vapor baixa em temperatura ambiente. O uso desses gases requer um gás de arraste como argônio para transportar o vapor a partir do recipiente em direção à câmara de reação. Além disso, é necessário aquecer a linha de gás para evitar a condensação do gás entre o recipiente e a câmara de reação.

Sumário da Invenção

O presente inventor percebeu que permanece particularmente difícil obter camadas de SiO_x ou $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ com boas propriedades de adesão em algum substrato de polímero especialmente polipropileno, utilizando a rota de PECVD.

O presente inventor percebeu também que a principal parte da literatura de patente sobre deposições de PECVD para substrato de polímero refere-se a PET (vide, por exemplo, EP 469 926, FR 2 812 568), os filmes delgados de óxido de silício em polipropileno obtidos por técnicas de PECVD da técnica anterior (vide o exemplo 4 de US 5.378.510 ou FR 2814382, FR 2670506, EP 787828) não sendo capazes de produzir recipientes laváveis tendo tendência reduzida de ficarem manchados.

Mais precisamente, de acordo com as camadas da técnica anterior, como em US 4.830.873 ou US 5.718.967, não

se obtém uma camada transparente, de proteção, resistente à lavagem.

5 Na realidade, o requerente percebeu que um revestimento externo de SiO_x ou semelhante a SiO_x mostra uma resistência ruim em uma máquina de lavar louças e não mostra boas propriedades anti-manchas após várias lavagens em uma máquina de lavar louças, especialmente em temperaturas mais elevadas.

10 Além disso, de acordo com o documento US 5.718.967, a camada promotora de adesão tem uma espessura de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 200 nm e a camada de revestimento de proteção tem uma espessura de não menos que aproximadamente 0,1 micron e não maior que aproximadamente 2 microns.

15 Para melhorar a característica de transparência do laminado, e para obter camadas resistentes à lavagem com tendência reduzida a ficarem manchados, seria preferível ter camadas com uma espessura tão reduzida quanto possível.

20 Na realidade, quanto mais espessa a camada, menos flexível a mesma é, e mais quebrável é, especialmente após várias lavagens em uma máquina de lavar louças.

25 Um objetivo da presente invenção é fornecer um revestimento para um artigo de polímero e um método para fabricar um artigo de polímero tendo um revestimento de acordo com a presente invenção.

30 Outro objetivo da invenção é fornecer um artigo de polímero com um revestimento tendo uma tendência reduzida de ser manchado, isto é, um artigo que tem tendência reduzida de ser manchado quando contatado com alimento ou líquido, e mais precisamente quando contatado com café, chá, cenouras e molho de tomate.

Outro objetivo da invenção é fornecer um artigo de polímero com um revestimento, de acordo com a presente

invenção, que não é lavado em uma máquina de lavar louças, isto é, que é resistente à lavagem.

Um objetivo da invenção é fornecer um revestimento com uma boa resistência a vapor.

5 Outro objetivo da invenção é fornecer um revestimento com uma boa adesão em um substrato de polímero sem desprendimento.

10 Outro objetivo da invenção é fornecer um artigo de polímero que permanece transparente após várias lavagens em uma máquina de lavar louças.

15 Outro objetivo da presente invenção é fornecer um artigo de polímero incorporando um revestimento com uma espessura reduzida de parede enquanto mantém uma barreira apropriada à permeação de odorantes, aromatizantes, ingredientes, vapor de água e gás.

20 Outro objetivo da presente invenção é um método para fabricar um artigo de polímero tendo um revestimento delgado formado pelo menos em um de seus lados por plasma, esse artigo sendo capaz de ser colocado em um refrigerador ou em um freezer ou em um forno de microondas.

Um objetivo da invenção é fornecer um gás de reação que é estável e não reage em contato com oxigênio.

25 Um objetivo da invenção é fornecer um gás de reação que está em uma pressão de vapor de saturação suficiente para ser movido de um local de armazenagem para uma câmara de reação sem adicionar um gás de arraste.

30 Um objetivo da invenção é fornecer um gás de reação que não necessita ser aquecido durante seu deslocamento de um local de armazenagem para uma câmara de reação a fim de evitar a condensação do gás de reação.

Um objetivo da invenção é fornecer um gás de reação sem combustão espontânea.

Um objetivo da invenção é fornecer um revestimento com melhor controle da percentagem de oxigênio no revestimento.

Um objetivo da invenção é um artigo de polímero tendo um revestimento delgado pelo menos em um de seus lados, caracterizado pelo fato de que o revestimento compreende um primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado por plasma ou um tetrametilsilano polimerizado por plasma e um gás oxidante, preferivelmente oxigênio ou dióxido de carbono, depositado na superfície no artigo de polímero, o valor x estando entre 0 e 1,7, o valor y estando entre 0,5 e 0,8, o valor z estando entre 0,35 e 0,6 para o primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e um segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado por plasma e um gás oxidante, preferivelmente oxigênio ou dióxido de carbono, depositado na superfície no primeiro revestimento, o valor x estando entre 1,7 e 1,99, o valor y estando entre 0,2 e 0,7, o valor z estando entre 0,2 e 0,35 para o segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e em que a espessura do primeiro revestimento é de aproximadamente 1 nanômetro a aproximadamente 15 nanômetros e em que a espessura do segundo revestimento é de aproximadamente 10 nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros, preferivelmente aproximadamente 30 nanômetros.

De acordo com a invenção, o método para fabricar um artigo de polímero tendo um revestimento delgado formado pelo menos em um de seus lados por plasma, caracterizado pelo fato de que o método compreende sucessivamente:

- um tratamento com plasma no artigo de polímero, vantajosamente um tratamento com plasma de argônio;
- uma deposição de um primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por geração de um plasma a partir de

tetrametilsilano, ou a partir de tetrametilsilano e um gás oxidante, preferivelmente oxigênio ou dióxido de carbono, o valor x estando entre 0 e 1,7, o valor y estando entre 0,5 e 0,8, o valor z estando entre 0,35 e 0,6 para o primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, e

- uma deposição subsequente de um segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por geração de um plasma a partir de tetrametilsilano na presença de um gás oxidante, preferivelmente oxigênio O_2 ou dióxido de carbono CO_2 , o valor x estando entre 1,7 e 1,99, o valor y estando entre 0,2 e 0,7, o valor z estando entre 0,2 e 0,35 para o segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, a espessura do primeiro revestimento sendo de aproximadamente 1 nanômetro a aproximadamente 15 nanômetros, e a espessura do segundo revestimento sendo de aproximadamente 10 nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros, preferivelmente em torno de 30 nanômetros.

De acordo com a invenção, obtém-se um revestimento com as características acima mencionadas, isto é, tendência reduzida a ficar manchado, resistência a vapor, transparência, espessura reduzida.

Ademais, a porcentagem de oxigênio no revestimento é facilmente controlada visto que o tetrametilsilano não contém nenhum elemento de oxigênio. Assim, a porcentagem de oxigênio na camada de revestimento é somente controlada pelo fluxo do gás oxidante.

Além disso, o tetrametilsilano é utilizável como tal, isto é, sem adicionar um gás de arraste entre um local de armazenagem para a câmara de reação.

Em uma modalidade, o artigo de polímero é configurado na forma de um recipiente, o seu lado interno sendo tratado com plasma e revestido.

Vantajosamente, o artigo de polímero é feito em polipropileno ou polietileno.

5 Preferivelmente, o revestimento é feito utilizando orientação magnética, ou um eletrodo de geração de plasma, ou tanto orientação magnética como eletrodo de geração de plasma.

Em uma modalidade, energia é carregada no plasma utilizando uma frequência de 13,56 MHz.

10 A razão entre oxigênio e tetrametilsilano está entre aproximadamente zero e quatro de modo a obter o primeiro revestimento, a razão estando entre em torno de quatro e dez de modo a obter o segundo revestimento sobre o primeiro.

15 Em um aspecto da invenção, a razão entre oxigênio e tetrametilsilano é mantida durante uma primeira etapa em torno de um a quatro segundos em seu primeiro valor em torno de zero a quatro, a razão sendo mantida durante uma segunda etapa em torno de cinco a trinta segundos em seu segundo valor em torno de quatro a dez.

20 Descrição da Modalidade Preferida

Uma modalidade preferida da invenção será descrita agora com referência ao desenho em anexo, no qual:

A FIG. 1 mostra um equipamento para produzir camadas em um artigo.

25 Em uma modalidade, um recipiente de polipropileno de 3D do tipo utilizado para alimento é colocado em uma câmara a vácuo desse modo definindo um volume interno, o volume interno formando a câmara de reação para o tratamento com plasma. O termo "tratamento com plasma"

30 significa a decomposição química de um composto gasoso por uma descarga elétrica incandescente sob atmosfera reduzida. Através de um tratamento com plasma, obtém-se uma camada ou revestimento sobre as paredes internas do recipiente no

qual a pressão foi reduzida e a descarga elétrica incandescente ocorreu.

5 O equipamento 1 para produzir o revestimento de acordo com a invenção compreende uma placa de suporte 2 revestida por uma blindagem de Faraday de radiofrequência 3 tendo um eletrodo de radiofrequência 5 suportado por meio de isolamento 6 fornecido na placa de suporte 2. O eletrodo 5 é conectado a um gerador de radiofrequência 4, conhecido como tal.

10 O eletrodo 5 tem uma parede moldada interna 7 na qual o artigo a ser revestido 8 é colocado. Vantajosamente, a parede moldada interna 7 tem uma forma complementar da forma do artigo 8.

15 O artigo a ser revestido 8 forma um volume interno 9 que é a câmara de reação na qual gás a partir de uma entrada 10 é injetado.

Meios de bombear são fornecidos também para reduzir a pressão dentro do volume interno através de uma abertura 11 na placa de suporte 2.

20 Pressão é gradualmente reduzida dentro da câmara de reação 9 até um valor de aproximadamente 0,01 mbar. Gases de reação são então introduzidos através da entrada de gás 10 na câmara de reação 9 até uma pressão de aproximadamente 0,1 mbar.

25 A seguir, uma descarga elétrica incandescente é aplicada através do eletrodo 5 disposto em torno do recipiente próximo a sua superfície externa de modo que o plasma é gerado somente na superfície interna do recipiente 8.

30 Primeiramente, tratamento com plasma de argônio é feito na superfície interna do recipiente 3D. Preferivelmente, o tratamento com plasma de argônio é entre 1 e 20 s, mais preferivelmente entre 5 e 10 s.

O tratamento com plasma de argônio aumenta a energia na superfície para obter uma melhor aderência na mesma de uma deposição de plasma.

5 A seguir, um primeiro depósito de plasma é feito na superfície interna do recipiente tratada com plasma utilizando tetrametilsilano $\text{Si}-(\text{CH}_3)_4$ e oxigênio O_2 ambos injetados em uma dada taxa de fluxo no volume interno do recipiente formando a câmara de reação. Preferivelmente, energia é carregada no plasma por radiofrequência, a
10 frequência sendo de 13,56 MHz. A razão entre oxigênio e tetrametilsilano está entre zero e três na câmara a vácuo e o tempo de tratamento está entre um e quatro segundos.

O tetrametilsilano tem uma pressão de vapor de saturação em torno de 900 mbar em temperatura ambiente e
15 não necessita ser adicionado em um gás de arraste para ser movido de um local de armazenagem para a câmara de reação 9.

Além disso, não é necessário aquecer o gás durante o processo de acordo com a invenção, e mais
20 precisamente durante a movimentação entre o local de armazenagem do gás e a câmara de reação para evitar a condensação do gás.

O primeiro depósito é uma primeira camada de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (ou revestimento) com espessura de alguns
25 nanômetros, a espessura do primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é de aproximadamente 0,1 nanômetro a aproximadamente 15 nanômetros.

Utilizando uma razão em torno de dois entre oxigênio e tetrametilsilano no volume interno do recipiente que forma a câmara de reação, isto é, utilizando uma taxa
30 de fluxo de oxigênio duas vezes maior que a taxa de fluxo de tetrametilsilano, a composição química desse primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é a seguinte:

Si: 27,6%

O: 43,6%

C: 17,1%

H: 11,7%

5 A fórmula $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ x sendo 1,58, y sendo 0,62 e z sendo 0,42.

10 Para determinar a composição química dos primeiro e segundo revestimentos, Análise Química por Espectroscopia de Elétrons (ESCA), Transmissão infravermelha (FTIR) e Detecção de recuo de elétron (ERD) foram utilizadas.

15 Um segundo depósito de plasma é então feito na superfície interna revestida do recipiente, utilizando tetrametilsilano e oxigênio novamente. Energia é novamente carregada por RF, a mesma frequência sendo utilizada. A razão entre oxigênio e tetrametilsilano no volume interno do recipiente formando a câmara de reação é mantida entre quatro e dez, isto é a taxa de fluxo de oxigênio no volume interno é entre quatro e dez vezes maior do que a taxa de fluxo de tetrametilsilano no volume interno e o tempo de tratamento está entre cinco a trinta segundos. Preferivelmente, a razão entre oxigênio e tetrametilsilano está entre quatro e sete.

20 Para resumir, a razão entre oxigênio e tetrametilsilano está entre aproximadamente zero e três de modo a obter o primeiro revestimento e a razão está entre em torno de quatro e dez de modo a obter o segundo revestimento sobre o primeiro.

25 O segundo depósito é uma camada de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (ou revestimento) com alguns nanômetros de espessura. Mais precisamente, a espessura do segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é de aproximadamente 10 nanômetros a 30 aproximadamente 100 nanômetros, preferivelmente de 15 a 50

nanômetros, e mais preferivelmente em torno de 30 nanômetros.

5 Utilizando uma razão em torno de 4,5 entre oxigênio e tetrametilsilano no volume interno do recipiente formando a câmara de reação, a composição química desse segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é a seguinte (análises ESCA, FTIR e ERD):

Si: 28,5%

O: 50,55%

10 C: 12,55%

H: 8,35%

A fórmula $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ x sendo 1,77, y sendo 0,44 e z sendo 0,29.

15 Utilizando uma razão de aproximadamente 8,5 entre oxigênio e TMS, a composição química desse segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é a seguinte (análises ESCA, FTIR e ERD):

Si: 28,75%

O: 54,95%

20 C: 8,9%

H: 7,4%

A fórmula $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ x sendo 1,91, y sendo 0,31 e z sendo 0,257.

25 Após o segundo depósito do segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, a atmosfera reduzida é aumentada para a atmosfera ambiente.

30 O presente inventor verificou surpreendentemente que o artigo moldado obtido tem uma tendência muito baixa de ser manchado durante seu tempo de vida, esse artigo moldado sendo lavável em uma máquina de lavar louças, e sendo também capaz de ser colocado em um refrigerador, um freezer ou um forno de microondas.

Um número de 125 lavagens foram feitas a 85°C utilizando um detergente denominado Neodisher Alka 300 e um agente de líquido de enxágüe denominado Neodisher TS, fornecidos por Dr Weigert Cie.

5 Para verificar a característica de anti-manchas do revestimento de acordo com a presente invenção, tigelas foram cheias de tipo diferente de molhos alimentícios e produtos corantes agressivos e então armazenadas em um forno a 80°C durante 24 horas.

10 A tendência de ficar manchado foi visualmente observada antes e após a lavagem da louça.

 Resultados muito bons foram obtidos com os recipientes tratados pelo método descrito acima, isto é, foi visualmente percebido que as tigelas com um
15 revestimento de acordo com a invenção não ficam manchadas em comparação com qualquer outra tigela.

 O requerente também percebeu que após a lavagem das louças a superfície do revestimento se torna muito hidrofílica.

20 O requerente também percebeu que uma razão demasiadamente elevada entre oxigênio e tetrametilsilano envolve a formação de um revestimento semelhante a SiO_x , que não é resistente à lavagem após várias lavagens em uma máquina de lavar louças, especialmente em temperaturas mais
25 elevadas.

 O método para fabricar um artigo de polímero tendo um revestimento delgado formado pelo menos em um de seus lados por plasma de acordo com a presente invenção compreende sucessivamente:

30 - um tratamento com plasma no artigo de polímero, vantajosamente um tratamento com plasma de argônio;

 - uma deposição de um primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ pela geração de um plasma a partir de

tetrametilsilano, preferivelmente na presença de um gás oxidante, preferivelmente oxigênio O_2 ou dióxido de carbono, o valor x estando entre 0 e 1,7, o valor y estando entre 0,5 e 0,8, o valor z estando entre 0,35 e 0,6 para o primeiro revestimento de $SiO_xC_yH_z$, e

- uma deposição subsequente de um segundo revestimento de $SiO_xC_yH_z$ por geração de um plasma a partir de tetrametilsilano na presença de um gás oxidante, preferivelmente oxigênio O_2 ou dióxido de carbono, o valor x estando entre 1,7 e 1,99, o valor y estando entre 0,2 e 0,7, o valor z estando entre 0,2 e 0,35 para o segundo revestimento de $SiO_xC_yH_z$, a espessura do primeiro revestimento sendo de aproximadamente 1 nanômetro a aproximadamente 15 nanômetros e a espessura do segundo revestimento sendo de aproximadamente 10 nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros, preferivelmente aproximadamente 30 nanômetros.

Preferivelmente, o artigo de polímero é configurado na forma de um recipiente, seu lado interno sendo tratado a plasma e revestido.

Além disso, quando o artigo de polímero é um artigo tendo um volume interno, o método de acordo com a invenção compreende antes da etapa de tratamento com plasma no artigo de polímero as seguintes etapas de:

- colocar um artigo de polímero em uma câmara a vácuo;

- diminuir a pressão na câmara a vácuo;

- diminuir a pressão no volume interno do artigo de polímero;

- aplicar uma descarga elétrica incandescente através de um eletrodo disposto em torno do recipiente próximo a sua superfície externa.

O requerente verificou surpreendentemente que um primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado com plasma ou um tetrametilsilano polimerizado com plasma e um gás oxidante, preferivelmente oxigênio ou dióxido de carbono, depositado na superfície em um artigo de polímero, com um valor de x entre 0 e 1,7, um valor de y entre 0,5 e 0,8, e um valor de z entre 0,35 e 0,6 para o primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é altamente preferencial e que um segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetra metil silano polimerizado com plasma e um gás oxidante, preferencialmente oxigênio ou dióxido de carbono, depositado na superfície no primeiro revestimento, com um valor x entre 1,7 e 1,99, um valor y entre 0,2 e 0,7, e um valor z entre 0,2 e 0,35 para o segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é altamente preferencial.

O artigo de polímero pode ser polipropileno ou polietileno ou policarbonato ou poli butil tereftalato.

O revestimento de acordo com a invenção pode ser feito utilizando orientação magnética, ou um eletrodo de geração de plasma, ou tanto orientação magnética como um eletrodo de geração de plasma.

Preferivelmente, o artigo de polímero é moldado em 3D, esse artigo sendo colocado em uma câmara a vácuo e definindo um volume interno e um volume externo, a parte interna do artigo definindo o volume interno como a câmara de reação, a pressão dentro da câmara de reação estando em torno de 0,01 mbar.

O requerente percebeu também que um método com um tratamento com plasma de argônio feito na superfície interna de um recipiente de polietileno 3D e uma deposição de plasma de um revestimento feito na superfície interna utilizando tetrametilsilano e oxigênio também resulta na formação de um recipiente tendo tendência muito baixa de

ser manchado durante seu tempo de vida e é lavável em uma máquina de lavar louças e capaz de ser colocado em um refrigerador, freezer ou um forno de microondas.

5 A razão entre oxigênio e tetrametilsilano no volume interno do recipiente formando a câmara de reação é mantida entre quatro e dez, isto é, a taxa de fluxo de oxigênio no volume interno está entre quatro e dez vezes maior do que a taxa de fluxo de tetrametilsilano no volume interno e o tempo de tratamento está entre cinco e trinta
10 segundos. Preferencialmente, a razão entre oxigênio e tetrametilsilano está entre quatro e sete.

A camada é uma camada de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (ou revestimento) com alguns nanômetros de espessura. Mais precisamente, a espessura do revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é de
15 aproximadamente 10 nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros, preferencialmente de 15 a 50 nanômetros, e mais preferencialmente em torno de 30 nanômetros.

Não obstante, um método com um primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e um segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ é altamente preferencial e resulta em um artigo de
20 polímero com características aperfeiçoadas (resistência à lavagem, transparência, etc.).

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo de polímero tendo um revestimento delgado pelo menos em um de seus lados, caracterizado pelo fato de que o revestimento compreende um primeiro
5 revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado com plasma ou um tetrametilsilano polimerizado com plasma e um gás oxidante, preferivelmente oxigênio ou dióxido de carbono, depositado na superfície do artigo de polímero, o valor x estando entre 0 e 1,7, o valor y
10 estando entre 0,5 e 0,8, o valor z estando entre 0,35 e 0,6 para o primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e um segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado por plasma e um gás oxidante, preferivelmente oxigênio ou dióxido de carbono, depositado na superfície do
15 primeiro revestimento, o valor x estando entre 1,7 e 1,99, o valor y estando entre 0,2 e 0,7, o valor z estando entre 0,2 e 0,35 para o segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e pelo fato de que a espessura do primeiro revestimento é de aproximadamente 1 nanômetro a aproximadamente 15 nanômetros
20 e pelo fato de que a espessura do segundo revestimento é de aproximadamente 10 nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros, preferivelmente aproximadamente 30 nanômetros.

2. Método para fabricar um artigo de polímero tendo um revestimento delgado formado com plasma pelo menos
25 em um de seus lados, caracterizado pelo fato de que o método compreende sucessivamente:

- um tratamento com plasma no artigo de polímero, vantajosamente um tratamento com plasma de argônio;

- uma deposição de um primeiro revestimento de
30 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por geração de um plasma a partir de tetrametilsilano, ou a partir de tetrametilsilano e um gás oxidante, preferivelmente oxigênio ou dióxido de carbono, o valor x estando entre 0 e 1,7, o valor y estando entre 0,5

e 0,8, o valor z estando entre 0,35 e 0,6 para o primeiro revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, e

- uma deposição subsequente de um segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ por geração de um plasma a partir de tetrametilsilano na presença de um gás oxidante, preferivelmente oxigênio O_2 ou dióxido de carbono CO_2 , o valor x estando entre 1,7 e 1,99, o valor y estando entre 0,2 e 0,7, o valor z estando entre 0,2 e 0,35 para o segundo revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, a espessura do primeiro revestimento sendo de aproximadamente 1 nanômetro a aproximadamente 15 nanômetros, e a espessura do segundo revestimento sendo de aproximadamente 10 nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros, preferivelmente em torno de 30 nanômetros.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o artigo de polímero é configurado na forma de um recipiente, o seu lado interno sendo tratado com plasma e revestido.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o artigo de polímero é feito em polipropileno ou polietileno.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato de que o revestimento é feito utilizando orientação magnética, ou um eletrodo de geração de plasma, ou tanto orientação magnética como eletrodo de geração de plasma.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a energia é carregada no plasma utilizando uma frequência de 13,56 MHz.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de que a razão entre oxigênio e tetrametilsilano está entre aproximadamente zero e quatro de modo a obter o primeiro

revestimento, a razão estando entre aproximadamente quatro e dez de modo a obter o segundo revestimento sobre o primeiro.

5 8. Método, de acordo com a reivindicação 7,
caracterizado pelo fato de que a razão entre oxigênio e
tetrametilsilano é mantida durante uma primeira etapa de
aproximadamente um a quatro segundos em seu primeiro valor
de aproximadamente zero a quatro, a razão sendo mantida
durante uma segunda etapa de aproximadamente cinco a trinta
10 segundos em seu segundo valor de aproximadamente quatro a
dez.

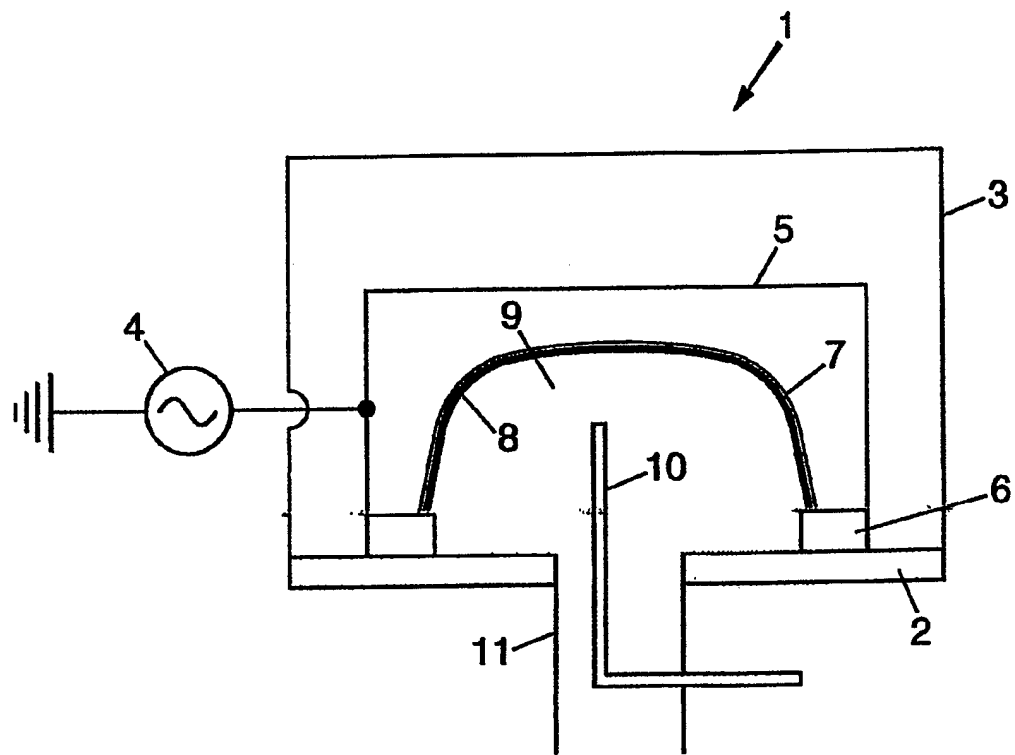


FIG. 1

RESUMO

**ARTIGO DE POLÍMERO TENDO UM REVESTIMENTO DELGADO FORMADO
POR PLASMA PELO MENOS EM UM DE SEUS LADOS E MÉTODO PARA A
PRODUÇÃO DE TAL ARTIGO**

5 Artigo de polímero tendo um revestimento delgado
pelo menos em um de seus lados, caracterizado pelo fato de
que o revestimento compreende um primeiro revestimento de
10 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado com plasma
depositado na superfície do artigo de polímero, o valor x
estando entre 0 e 1,7, o valor y estando entre 0,5 e 0,8, o
valor z estando entre 0,35 e 0,6 para o primeiro
revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e um segundo revestimento de
15 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que é um tetrametilsilano polimerizado com plasma
depositado na superfície do primeiro revestimento, o valor
x estando entre 1,7 e 1,99, o valor y estando entre 0,2 e
0,7, o valor z estando entre 0,2 e 0,35 para o segundo
revestimento de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ e pelo fato de que a espessura do
20 primeiro revestimento é de aproximadamente 1 nanômetro a
aproximadamente 15 nanômetros e pelo fato de que a
espessura do segundo revestimento é de aproximadamente 10
nanômetros a aproximadamente 100 nanômetros,
preferivelmente aproximadamente 30 nanômetros.