



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 511**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05756057 .5**

96 Fecha de presentación : **16.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1765921**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Estructura de capas múltiples para polímeros.**

30 Prioridad: **02.07.2004 DE 10 2004 032 013**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **REHAU AG. + Co.**
Rheniumhaus
95111 Rehau, DE

72 Inventor/es: **Schettler, Thomas y**
Quandt, Edgar

74 Agente: **Arpe Fernández, Manuel**

ES 2 308 511 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

Estructura de capas múltiples para polímeros.

5 La invención se refiere a una estructura estratificada de capas múltiples, particularmente adecuada para el sellado protector contra arañazos y la mejora decorativa metálica de superficies poliméricas topográficamente definidas, así como a los procedimientos de técnica de vacío para producir la serie de estratos.

Estado actual de la técnica

10 Debido a las siempre crecientes exigencias en lo que se refiere al aspecto tanto estético (brillo, color) como funcional (protección contra arañazos, resistencia a los impactos) de superficies de piezas moldeadas, especialmente también en el campo de las piezas moldeadas de plástico, se trabaja desde hace tiempo en la mejora de los revestimientos ya conocidos, pero también en parte insuficientes, para plásticos. Como ya se ha indicado anteriormente, estos revestimientos han de cumplir varias funciones y al mismo tiempo adherirse bien a la pieza moldeada revestida y ser muy resistentes.

15 Entre los procedimientos de revestimiento y los revestimientos ya conocidos en el estado actual de la técnica se incluyen, por ejemplo, procedimientos químicos por vía húmeda, tal como la técnica electrogalvánica, pero también técnicas de vacío, como el procedimiento PVD (Physical Vapour Deposition [depósito físico de vapor]). Los procedimientos de este tipo se emplean también para el revestimiento de piezas moldeadas.

20 Así, el documento DE 19523442 A1 da a conocer procedimientos para el revestimiento de objetos de metal o aleaciones metálicas, en los que se deposita un revestimiento mediante un procedimiento CVD (Chemical Vapour Deposition [deposición química en fase gaseosa]). En dichos procedimientos se produce una capa protectora sobre la pieza moldeada mediante deposición de un revestimiento cuarzo. Con este fin se someten a una reacción de descarga eléctrica gaseosa una mezcla gaseosa reactiva, que incluye oxígeno, y un compuesto orgánico con contenido en silicio, para obtener un revestimiento cuarzo.

25 El documento DE 19901834 A1 da a conocer un procedimiento de revestimiento de varias etapas para aplicar distintas capas sobre sustratos de plástico. En este procedimiento se producen capas, tales como capas de base, capas de barrera, capas protectoras contra arañazos y capas antifricción, mediante una reacción de oxígeno con compuestos orgánicos de silicio. Los procedimientos descritos para ello son procedimientos de vacío, que comprenden la generación de un plasma.

30 El documento WO 2004/069904 A1 da a conocer un cuerpo de plástico dispersor de agua, resistente a los arañazos y con auto-limpieza, que puede obtenerse aplicando y endureciendo sobre un sustrato de plástico un revestimiento de siloxano, aumentando la parte polar de la energía de superficie del revestimiento de siloxano endurecido hasta un valor de, al menos, 10 mN/m y aplicando y endureciendo un revestimiento que contiene una partícula de TiO₂ fotocatalíticamente activa y aplicando y endureciendo un revestimiento inorgánico dispersor de agua.

35 Las distintas capas se aplican en forma líquida y se secan al calor.

40 El documento WO 03/102056 A1 muestra un enfoque comparable al del derecho de protección arriba mencionado y describe un cuerpo de plástico con auto-limpieza que también puede obtenerse con un procedimiento de revestimiento líquido del tipo descrito.

45 A continuación se resumen brevemente las desventajas de los procedimientos ya conocidos y las ventajas del procedimiento según la invención, y del revestimiento según la invención.

1. Procedimientos de revestimiento galvano-técnicos

50 Debido a las muy diferentes técnicas de procedimiento (técnica de deposición en fase de vacío en comparación con técnica de revestimiento electrolítica húmeda), el procedimiento descrito en el marco de esta solicitud presenta algunas diferencias muy grandes - y que por regla general resultan ventajosas - con respecto a la técnica electrogalvánica. Pueden mencionarse por ejemplo el riesgo medioambiental ostensiblemente menor, la mayor flexibilidad en lo que se refiere a metales depositados y un enmascaramiento y una estructuración más exentos de problemas.

2. Procedimientos de revestimiento en fase de vacío

60 Con ayuda de modernos procedimientos de revestimiento en fase de vacío (como por ejemplo las tecnologías PVD y CVD), es posible producir un gran número de capas y sistemas estratificados capaces de aportar una revalorización en la superficie del cuerpo revestido. Los intereses de aplicación pueden tener como base, por ejemplo, una reducción del desgaste y de la fricción o también la revalorización decorativa de las superficies, o combinaciones de las mismas. Sin embargo, dado que la presente invención no está limitada a capas con contenido en silicio, la presente invención permite también una mayor diversidad de combinaciones de materiales y capas.

ES 2 308 511 T3

De la bibliografía especializada correspondiente se desprende que la aplicación de capas duras o sistemas estratificados duros sometibles a esfuerzos (se trata de revestimientos de materiales duros, en esencia nitruros, carburos, carbonitruros, óxidos de metales o aleaciones metálicas) se extiende de forma preponderante al campo de aplicación de la técnica de herramientas y maquinaria - o sea sobre sustratos metálicos.

5

Véase a este respecto: Klaus W. Mertz, Hermann A. Jehn, Praxishandbuch moderne Beschichtungen, Carl Hanser 2001, capítulos 1.2, 1.3 Tribologische Schichten.

10 En lo que se refiere a la aplicación del procedimiento de revestimiento en fase de vacío sobre piezas de plástico se remite a la misma fuente, como punto esencial, a la formación de capas con funciones ópticas, decorativas y eléctricas. Con vistas a formar sellados resistentes a los arañazos sobre materiales poliméricos transparentes existen patentes de procedimiento para fabricar compuestos de SiOx.

15 Hasta la fecha, las combinaciones de capas de material duro en un material mixto con materiales poliméricos se han considerado en principio problemáticas debido al contraste que puede esperarse en el perfil de propiedades (dureza, plasticidad, coeficiente de dilatación térmica).

20 De Markus Riestler, Berichte aus der Chemie, Titanitrid auf Thermoplasten, editorial Shaker, 1998, página 17, Probenübersicht, página 64, Rissbildung, se desprende que, en la deposición de capas de material duro (aquí sistemas estratificados de capas múltiples de TiN o Ti/TiN (2 a 6 capas dobles)) sobre superficies muy lisas de polímeros, existe, ya a partir de un espesor de capa de 0,06 μm , una gran tendencia a la formación de fisuras en la estructura estratificada.

Objetivo

25 Del estado actual de la técnica mencionado se desprende como objetivo la puesta a disposición de una estructura estratificada que permita lograr las siguientes propiedades de capa:

- aspecto metálico,
- 30 - superficie sin fisuras,
- gran dureza de bordes, resistencia a la abrasión y resistencia a los arañazos,
- superficie tenaz al impacto,
- 35 - gran adherencia de la capa sobre el sustrato,
- estructura estratificada sin influencia de la topografía de la superficie,
- 40 - resistencia química, especialmente resistencia a la corrosión.

Además se ha de poner a disposición un procedimiento de revestimiento que garantice la formar la estructura estratificada deseada y se distinga por:

45

- una técnica de procedimiento no contaminante,
- una producción económica mediante una integración de todas las etapas del procedimiento en un sólo entorno de procedimiento.

50

Breve descripción de la presente invención

55 El presente objetivo pudo lograrse mediante una estructura estratificada según la reivindicación 1. En las sub-reivindicaciones se definen configuraciones preferidas. La presente invención pone además a disposición un procedimiento para fabricar la estructura estratificada, así como una pieza moldeada de plástico que comprende la estructura estratificada según la invención. En las sub-reivindicaciones se hallan formas de realización preferidas y perfeccionamientos.

Descripción detallada de la invención

60

La invención se basa en el reconocimiento de que la consideración de los siguientes factores es esencial para lograr el objetivo:

- anclaje seguro de la capa o del sistema estratificado sobre el sustrato polimérico,
- 65 - compatibilidad de las distintas capas principales entre sí, en particular en lo que se refiere a coeficiente de dilatación térmica, adherencia, dureza y flexibilidad

ES 2 308 511 T3

- en caso dado incorporación de capas intermedias que tiendan un puente sobre un salto de propiedades entre capas principales demasiado grande, de tal modo que el material mixto estratificado en sí y su adherencia sobre el sustrato polimérico no fallen en caso de un esfuerzo térmico o mecánico.

5 Según la invención, la estructura estratificada comprende las siguientes capas principales (partiendo del sustrato de plástico):

I Capa de apoyo, a base de SiOx,

10 II Material mixto de capas múltiples duro a base de un revestimiento de capas múltiples,

III Capa cromófora de metal o compuesto metálico.

15 Dependiendo del sustrato polimérico, de las propiedades pretendidas para el material mixto estratificado y de las propiedades resultantes para las capas principales respectivas, están previstas adicionalmente capas intermedias opcionales según las circunstancias.

20 Según la invención, la incorporación de capas adicionales opcionales en forma de capas intermedias y/o capas de funcionalidad puede dar como resultado una estructura estratificada como la indicada a continuación.

	Zona de capa		Intervalo de espesor
25	0	Substrato polimérico	cualquiera
	I a	Capa intermedia a base de una capa polimérica funcional (opcional)	máx. 1.000 nm
30			
	I	Capa de apoyo a base de SiOx	máx. 10.000 nm
	II a	Capa intermedia a base de metal, compuesto metálico, capa de polimerización (opcional)	máx. 1.000 nm
35			
	II	Material mixto de capas múltiples duro a base de un revestimiento de capas múltiples	máx. 2.000 nm máx. 1.000 nm
40			
	III a	Capa intermedia a base de metal, compuesto metálico, capa de polimerización (opcional)	máx. 1.000 nm
45			
	III	Capa cromófora a base de un metal o un compuesto metálico	máx. 5.000 nm
50			
	III b	Capa de funcionalidad (opcional)	
55			

60 Mediante la combinación según la invención de capas principales I a III y la incorporación opcional de capas intermedias Ia, IIa, IIIa y la capa de funcionalidad IIIb, la presente invención pone a disposición un sistema para producir y aplicar revestimientos sobre sustratos poliméricos, que puede emplearse de forma universal y permite la aplicación de las combinaciones de capas deseadas sobre un gran número de sustratos diferentes. Mediante la incorporación de las capas intermedias adicionales opcionales, también pueden producirse combinaciones de capas que hasta la fecha parecían inimaginables debido a las diferencias entre las propiedades de los materiales (véase más arriba, por ejemplo coeficientes de expansión distintos, por ello peligro de formación de fisuras). Dado que la presente invención ha identificado los factores influyentes determinantes de los problemas del estado actual de la técnica (adherencia, dureza, flexibilidad, coeficientes de dilatación térmica), el sistema de revestimiento de la presente invención puede poner a disposición una gran diversidad de combinaciones de materiales y capas, ya que, especialmente mediante la

ES 2 308 511 T3

incorporación de las capas intermedias opcionales, es posible lograr una compensación de propiedades de materiales en caso dado problemáticas. La incorporación de capas intermedias opcionales se realiza siempre que los valores de las propiedades de material y capa elegidas para dos capas principales adyacentes (adherencia, dureza, flexibilidad, coeficientes de dilatación térmica) difieran demasiado entre sí. La incorporación de las capas intermedias opcionales permite aquí, según la invención, una compensación o una adaptación gradual de las propiedades, con lo que se hace posible una sucesión de capas exenta de problemas.

0: *Substrato polimérico*

El substrato polimérico a emplear según la invención no está limitado en lo que se refiere a la elección del material, el espesor de capa ni la forma. Según la invención, pueden emplearse todos los materiales plásticos, especialmente los plásticos utilizados de forma muy extendida en el campo técnico, tales como policarbonatos, poliamidas, poliolefinas, poliésteres o similares, especialmente policarbonatos.

El espesor de los substratos poliméricos y su forma tampoco están limitados, aunque, por motivos térmicos, se prefieren espesores de más de unos pocos milímetros. Los substratos poliméricos pueden prepararse de forma especialmente preferente en un proceso de moldeo por inyección, aunque también son posibles otros procedimientos de conformación, tales como extrusión, conformación en frío y en caliente, embutición profunda y combinaciones de los mismos. El substrato polimérico puede comprender sólo una capa o varias capas, pudiendo utilizarse también combinaciones de materiales. El substrato polimérico puede comprender también materiales auxiliares, etc., por ejemplo materiales de relleno o materiales de refuerzo, tales como fibras de vidrio.

La configuración de la superficie del substrato polimérico tampoco está limitada. Pueden emplearse tanto superficies lisas como superficies ásperas, así como superficies con una configuración de forma específica, por ejemplo cavidades, elevaciones, etc. En las superficies de este tipo, el procedimiento según la invención permite también una aplicación segura y duradera de las capas deseadas de tal modo que se logra el efecto protector o decorativo deseado sin perder la estructura superficial.

Ia: *Capa intermedia*

La misión de la zona de capa intermedia opcional es mejorar la adherencia entre el substrato polimérico y la capa de apoyo de óxido de silicio I.

En el caso de la capa intermedia puede tratarse de la superficie límite del substrato polimérico, modificada mediante adición de grupos funcionales (por ejemplo grupos hidroxilo, carboxilo y/o amino). Como procedimiento típico puede mencionarse por ejemplo la activación superficial mediante un tratamiento con plasma de oxígeno. Como capa intermedia puede funcionar también el producto de polimerización de monómeros que lleven nuevamente grupos funcionales. Como ejemplo puede mencionarse la polimerización por plasma de monómeros funcionales, como el alcohol alílico, el ácido acrílico o la alilamina. Un revestimiento por plasma con hexametildisiloxano (HMDSO), con poca ligadura de oxígeno y una gran parte orgánica (capa de SiO_x con $x > 1,6$, preferentemente $x < 1,5$), puede producir también una mejora de la adherencia.

Los procedimientos a emplear en este contexto y el control de proceso correspondiente puede determinarlos el técnico en la materia a partir de la información proporcionada en los ejemplos que siguen más adelante, o identificarlos mediante ensayos orientativos. Resulta adecuada, por ejemplo, una capa intermedia obtenible mediante una polimerización por plasma de baja presión de HMDSO.

El espesor de esta capa intermedia está habitualmente comprendido entre 0,1 y 1.000 nm, prefiriéndose los espesores dentro de un margen de hasta 100 nm.

Esta capa intermedia opcional se emplea si la adherencia entre la capa de apoyo y el substrato polimérico es demasiado pequeña.

I: *Capa de apoyo*

La capa de apoyo I sirve especialmente para la provisión de una superficie con funcionalidad, de modo que la capa de material duro subsiguiente pueda aplicarse con seguridad sobre el substrato polimérico. Para la capa de apoyo se prefiere un espesor entre 100 a 10.000 nm, pero en la mayoría de los casos es suficiente un espesor hasta los 6.000 nm. Esta capa contiene como componente constitutivo preferentemente un sistema de SiO_x, estando x preferentemente comprendida entre 1,4 y 2. La capa de apoyo puede contener además otros componentes orgánicos o inorgánicos, siempre que con ello no se vea menoscabada la función ni la integridad de la capa.

Composición

Además de los componentes orgánicos, esta capa está compuesta sobre todo de silicio y oxígeno (SiO_x), normalmente con una proporción de entre 1,4 y 2 átomos de oxígeno por cada átomo de silicio (SiO_{1,4} a SiO₂). Mediante una alimentación adicional de oxígeno gaseoso (O₂) durante la preparación, es posible aumentar la proporción de oxígeno en la capa hasta obtener una capa similar al cuarzo, con x siendo casi igual a 2.

ES 2 308 511 T3

Según la invención, la capa de apoyo está constituida preferentemente en gradiente o como de capas múltiples. En el lado del sustrato debería comenzarse con una menor proporción de oxígeno ($x \sim 1,4$), para lograr la mejor adherencia posible.

5 A continuación debe aumentarse la proporción de oxígeno (preferentemente hasta que x sea casi igual a 2), para aumentar la dureza de la capa y adaptar las propiedades a las de la capa de material duro II, de modo que también en este lado también quede asegurada una buena adherencia. El intervalo para la variable x , está comprendida en muchas formas de realización entre 1,4 y 2, siendo también suficiente un intervalo entre 1,7 y 1,9, o entre 1,75 y 1,85, para cumplir la función deseada. Esta capa está caracterizada preferentemente porque la variable x varía bien de forma
10 continua (estructura en gradiente) o bien gradual (estructura de capas múltiples), respetándose la regla antes indicada (x es menor en el lado del sustrato que hacia fuera). Esto puede lograrse mediante un control de proceso adecuado, en particular mediante una modificación continua o gradual de la proporción de oxígeno en el gas de reacción. El espesor de las distintas capas de una estructura de capas múltiples no está limitado, siempre que se alcance el espesor total deseado. Sin embargo, normalmente las distintas capas de la estructura de capas múltiples son muy similares. Resultan
15 particularmente adecuadas las capas que pueden obtenerse mediante una polimerización por plasma de baja presión de HMDSO con proporciones variables de oxígeno, por ejemplo hasta una relación de mezcla de un 60 por ciento en volumen de HMDSO y un 40 por ciento en volumen de O_2 .

Preparación

20 La capa de apoyo se produce preferentemente con el procedimiento de deposición química en fase gaseosa asistida por plasma (PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Las moléculas del gas monomérico se fragmentan bajo la influencia del plasma y a continuación se polimerizan sobre los sustratos introducidos en la cámara de plasma.

25 En condiciones de vacío (presión de proceso entre 0,001 mbares y 100 mbares, preferentemente entre 0,01 y 10 mbares), se pasa un gas monomérico con contenido en silicio (por ejemplo hexametildisiloxano (HMDSO), hexametildisilazano (HMDSN), tetraetilortosilicato (TEOS)) a la fase de plasma mediante acoplamiento de energía eléctrica (por ejemplo en forma de radiación de radiofrecuencia o radiación de microondas), con lo que se obtiene una mezcla
30 de monómeros, fragmentos de monómeros, moléculas, átomos, iones y electrones.

La energía eléctrica alimentada al gas de plasma se encuentra aquí normalmente comprendida dentro de un rango de unos pocos cientos a varios miles de vatios.

35 Mediante una alimentación de gases fácilmente ionizables (por ejemplo argón, xenón) puede favorecerse la ignición del plasma, la homogeneidad del plasma y la estabilidad del plasma. Mediante la incorporación de oxígeno adicional puede controlarse además la composición química de la capa de modo que también pueda alcanzarse en particular el gradiente deseado para la variable x .

40 IIa: Capa intermedia

Análogamente a Ia, la capa intermedia opcional IIa cumple funciones de agente adherente para la disposición de las capas sucesivas. La capa intermedia IIa puede aplicarse como una capa metálica compuesta, por ejemplo, de aluminio (Al) o cobre (Cu) o cobalto (Co) o hierro (Fe) o níquel (Ni) o titanio (Ti) o hafnio (Hf) o vanadio (V) o niobio (Nb) o tántalo (Ta) o cromo (Cr) o molibdeno (Mo) o wolframio (W) o circonio (Zr) o lantano (La) o torio (Th), o de una composición mixta de los metales arriba mencionados, o como una capa de un compuesto metálico, por ejemplo dióxido de titanio (TiO_2), carburo de titanio (TiC), nitruro de titanio (TiN), oxinitruro de titanio (TiON), carbonitruro de titanio (TiCN), o como producto de reacción de procesos de polimerización por plasma, por ejemplo
45 capas "diamond-like-Carbon (carbón tipo diamante)" (capas DLC), véanse también las explicaciones con relación a Ia. El espesor está normalmente comprendido entre 0 y 100 nm, siendo frecuentemente suficiente un espesor de hasta 50 nm.

Composición

55 El espesor de capa necesario para la formación de una capa intermedia IIa es como máximo de 1.000 nm. La capa intermedia IIa es preferentemente una capa metálica de Al, Cu, Co, Fe, Ni, Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W o una mezcla de los mismos, o una capa basada en titanio (TiO_2 , TiC, TiN, TiON, TiCN). Resulta particularmente adecuada una capa metálica, preferentemente una capa de titanio, que puede obtenerse mediante pulverización catódica, como por ejemplo pulverización catódica con magnetron DC.

Preparación

60 La tecnología de formación de capa empleada para la preparación de capas de agente adherente eficaces está orientada a las particularidades técnicas del proceso instaladas para la formación de la capa base y las capas sucesivas.

65 Resultan adecuados los procedimientos por plasma (véase Ia, arriba), pero también los procedimientos de deposición de metales, como la pulverización catódica. Remitimos aquí además a las descripciones siguientes en los puntos I Capa de apoyo - Preparación y II Capa de material duro - Preparación. Dado que en la elección del espesor y del

ES 2 308 511 T3

material para la capa intermedia IIa son decisivos los materiales de las capas circundantes (adyacentes), no es posible indicar aquí una regla exacta para la elección de los materiales y procedimientos de preparación.

II: *Material mixto de capas múltiples duro*

La capa de material duro II sirve especialmente de capa protectora frente a perjuicios mecánicos, especialmente de capa protectora contra los arañazos y para fijación de un atributo de color para la superficie. El espesor de esta capa está normalmente comprendido entre 20 y 2.000 nm, siendo frecuentemente suficiente un espesor comprendido entre 600 nm y 700 nm.

Composición

La capa de material duro constituye una combinación de múltiples capas individuales (de capas múltiples), preparadas a base de una combinación de

a. Un metal, elegido entre cobalto (Co) o titanio (Ti) o hafnio (Hf) o vanadio (V) o niobio (Nb) o tántalo (Ta) o cromo (Cr) o molibdeno (Mo) o wolframio (W) o circonio (Zr) o lantano (La) o torio (Th) y/o una composición mixta y/o una aleación de los metales arriba mencionados con

b. Un compuesto de material duro, elegido entre dióxido de titanio (TiO₂) o boruro de titanio (TiB₂) o carburo de titanio (TiC) o nitruro de titanio (TiN) o carbonitruro de titanio (TiCN) o boruro de circonio (ZrB₂) o carburo de circonio (ZrC) o nitruro de circonio (ZrN) o boruro de vanadio (VB₂) o carburo de vanadio (VC) o nitruro de vanadio (VN) o boruro de niobio (NbB₂) o carburo de niobio (NbC) o nitruro de niobio (NbN) o boruro de tántalo (TaB₂) o carburo de tántalo (TaC) o boruro de cromo (CrB₂) o carburo de cromo (Cr₃C₂) o nitruro de cromo (CrN) o boruro de molibdeno (Mo₂B₅) o carburo de molibdeno (Mo₂C) o boruro de wolframio (W₂B₅) o carburo de wolframio (WC) o boruro de lantano (LaB₆).

La composición de las distintas capas se diferencia en lo que se refiere a la proporción de N y/o C y/u O y/o B.

La capa de material duro está compuesta preferentemente de titanio y/o aleaciones de titanio y compuestos de titanio con boruro, carburo, nitruro, óxido y/o carbonitruro.

Según la invención, los siliciuros de los metales mencionados en el punto "a." también resultan adecuados para formar la capa de material duro y resultan particularmente adecuados para la preparación en un proceso de pulverización catódica.

Según la invención, los compuestos del tipo mencionado en el punto "b." resultan particularmente adecuados para ser empleados como compuestos de material duro para la formación de la capa de material duro II.

La disposición de las distintas capas se realiza - como se explicará detalladamente más adelante - de modo que produzcan un mínimo de esfuerzos internos en la estructura estratificada, lo que a la postre se traduce de forma macroscópicamente perceptible en una ausencia de fisuras en las capas producidas y en sus propiedades elásticas.

Los dos siguientes principios arquitectónicos fundamentales definen la estructura de la de capas múltiples de material duro según la invención y deben tenerse en cuenta:

a) *Principio de simetría*

La simetría en la estructura es tal que - partiendo de una zona central depositada como capa pura de metal o de aleación metálica - tanto hacia el lado del substrato como hacia el lado exterior se suceden capas de compuestos de reacción en forma de boruro, nitruro, carburo o carbonitruro u óxido u oxinitruro de los metales o de la aleación metálica. La composición química respectiva de las capas que se corresponden entre sí en el material mixto de capas múltiples es idéntica, es decir que las capas adyacentes a la capa central son iguales, las respectivas capas siguientes a ambos lados son iguales, etc. Esta configuración de la capa de material duro comprende preferentemente una capa metálica central de mayor espesor que las demás capas del material mixto de capas múltiples.

El número total de capas en el material mixto de capas múltiples es variable, pero es preferible que sean entre 7 y 99 capas y especialmente entre 11 y 49 capas. El espesor de la capa metálica central está entre 50 y 150 nm, preferentemente entre 70 y 100 nm y con especial preferencia es de aproximadamente 90 nm. Las demás capas del material mixto de capas múltiples son de manera respectiva ostensiblemente más delgadas, prefiriéndose aquí espesores entre 8 y 25 nm y con especial preferencia entre 10 y 20 nm. Al mismo tiempo, las respectivas capas correspondientes entre sí presentan espesores muy similares (de forma simétrica a la capa central).

b) *Principio de gradiente*

En la formación, el principio de gradiente se realiza de modo que en la sucesión de capas de la estructura de capas múltiples se presente en primer lugar un gradiente decreciente en lo que se refiere a la dureza de la capa y a

ES 2 308 511 T3

continuación - partiendo de una zona intermedia puramente metálica - de nuevo un gradiente de dureza creciente. El gradiente puede producirse mediante un control correspondiente de la reacción.

Preparación

Para la preparación de la zona intermedia II entran en consideración preferentemente procedimientos de técnica de vacío, como

- evaporación por arco catódico y anódico,

- técnica de pulverización catódica con magnetrón RF,

- técnica de pulverización catódica con magnetrón pulsada de forma unipolar y bipolar,

- técnica de pulverización catódica con magnetrón dual pulsada de forma bipolar,

- procedimientos de ablación por rayo (como procedimientos de ablación por rayo láser y/o procedimientos de ablación por haz electrónico),

- evaporación por haz electrónico.

La formación de capas puramente metálicas se realiza utilizando un gas de proceso inerte, por ejemplo argón y/o xenón. Para producir capas de compuestos metálicos (compuestos de material duro en forma de boruro, carburo, nitruro, óxido y carbonitruro) se añaden a la atmósfera de proceso gases formadores de nitruros y/o gases formadores de carburos y/o gases formadores de óxidos y/o gases formadores de boruros. Los procedimientos y parámetros de procedimiento que han de elegirse respectivamente se desprenden de la información proporcionada en el ejemplo de realización que sigue más adelante.

Para la formación de un compuesto de tipo carburo resultan particularmente adecuadas las mezclas gaseosas de argón (u otro gas inerte) y nitrógeno u oxígeno y una fuente de carbono, por ejemplo metano. La proporción de gas inerte está normalmente entre un 85 y un 99 por ciento en volumen.

IIIa: Capa intermedia

Análogamente a Ia y IIa, la capa intermedia IIIa cumple funciones de agente adherente para la disposición de las capas sucesivas. La capa intermedia IIIa puede aplicarse como una capa metálica (por ejemplo Cr o Ti) o como una capa de un compuesto metálico (por ejemplo TiO_2 , TiC, TiN, TiON, TiCN) o como productos de reacción de procesos de polimerización por plasma (por ejemplo capas DLC). En relación con la capa IIIa remitimos a las explicaciones relativas a las capas Ia y IIa, que se aplican aquí análogamente para la capa IIIa.

Composición

El espesor de capa necesario para la formación de una capa intermedia IIIa es como máximo de 1.000 nm. El espesor de capa está preferentemente comprendido entre 1 y 100 nm, siendo también con frecuencia suficiente un espesor de capa de hasta 70 o 60 nm.

Preparación

La tecnología de formación de capa empleada para la preparación de capas de agente adherente eficaces está orientada a las particularidades técnicas del proceso instaladas para la formación de la capa base y las capas sucesivas. Véanse a este respecto las descripciones de los puntos I *Capa de apoyo* - Preparación, II *Material mixto de capas múltiples duro* - Preparación y III *Capa de recubrimiento* - Preparación. Aquí también se prefieren materiales a base de titanio, bien como material metálico o bien en forma de TiO_2 , TiC, TiN, TiON, o TiCN.

III: Capa cromófora de recubrimiento

La capa cromófora de recubrimiento tiene especialmente un efecto decorativo, para conferir a la pieza moldeada polimérica (substrato revestido) un color deseado o un efecto de color o brillo deseado.

Sin embargo, si la capa de material duro II ya proporciona el color deseado (especialmente los sistemas mixtos de capas múltiples a base de TiN pueden estar ya teñidos), puede prescindirse de la capa III. El espesor de la capa III depende de los materiales cromóforos elegidos y de los efectos de color deseados. Sin embargo, son usuales los espesores comprendidos entre 10 y 1.000 nm, siendo con frecuencia suficiente un espesor comprendido entre sólo 50 y 500 nm.

ES 2 308 511 T3

Composición

El matiz resultante de las etapas de formación I a II en la superficie de la estructura estratificada presenta el color correspondiente a la capa marginal exterior, o sea un tono dorado, que puede resultar ya adecuado para algunos casos de aplicación.

Para ajustar otros colores se requiere la formación de una capa adicional (capa cromófora de recubrimiento), que determine el efecto decorativo en lo que se refiere a un determinado color final. Resultan adecuados todos los revestimientos metálicos, o capas de compuestos metálicos, de metales que sean capaces de complementar el sistema de la estructura en lo que se refiere a su dureza o sus propiedades elásticas. Para ello resultan particularmente adecuados los metales y los compuestos metálicos usuales, como por ejemplo Cr, Ti, TiC, etc.

Los criterios de elección relevantes a este respecto pueden resumirse de la siguiente manera:

- La capa cromófora de recubrimiento ha de presentar una dureza o resistencia a la abrasión comparable a la subestructura, para presentar una durabilidad correspondiente a la de la estructura total.

- La capa cromófora de recubrimiento ha de presentar una estabilidad contra la aparición de fisuras comparable a la de la subestructura.

Preparación

Para la preparación de la zona de capa III entran en consideración preferentemente procedimientos de técnica de vacío como:

- evaporación por arco catódico y anódico,

- técnica de pulverización catódica con magnetrón RF,

- técnica de pulverización catódica con magnetrón pulsada de forma unipolar y bipolar,

- técnica de pulverización catódica con magnetrón dual pulsada de forma bipolar,

- procedimientos de ablación por rayo (como procedimientos de ablación por rayo láser y/o procedimientos de ablación por haz electrónico),

- evaporación por haz electrónico.

La formación de capas puramente metálicas se realiza utilizando un gas de proceso inerte. Para producir capas de compuestos metálicos se añaden a la atmósfera de proceso gases formadores de nitruros y/o gases formadores de carburos y/o gases formadores de óxidos y/o gases formadores de boruros. En este contexto remitimos a lo explicado anteriormente en relación con la capa II.

IIIb: Capa funcional transparente

La capa funcional transparente opcional puede aplicarse como última capa. Su espesor depende de la función deseada y de los materiales elegidos para la misma, pero normalmente está comprendido entre 50 y 500 nm. Mediante esta última capa de terminación puede lograrse una funcionalidad adicional, por ejemplo una configuración hidrófila o hidrófoba.

Composición

Para fijar otras propiedades funcionales deseables a la superficie de la estructura estratificada (por ejemplo efecto contra huellas, propiedades hidrófilas o hidrófobas, funciones de auto-limpieza) puede formarse opcionalmente una capa transparente de recubrimiento, con el fin de mejorar las características de uso de la superficie.

Preparación

Para la preparación de la zona de capa IIIb entran en consideración todos los sistemas de revestimiento adaptables a materiales metálicos y materiales de compuestos metálicos, si no influyen de un modo esencial en el efecto de color de la superficie:

Ejemplos de éstos son:

- procedimiento sol-gel,

- revestimientos PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition [deposición química en fase gaseosa asistida por plasma]),

ES 2 308 511 T3

- revestimientos pirolíticos,
- sistemas de revestimiento de acción adhesiva a base de suspensiones con compuestos con contenido en flúor,
- 5 - capas producidas por técnica de vacío, que comprende:
 - evaporación por arco catódico y anódico,
 - técnica de pulverización catódica con magnetrón RF,
 - 10 - técnica de pulverización catódica con magnetrón pulsada de forma unipolar y bipolar,
 - técnica de pulverización catódica con magnetrón dual pulsada de forma bipolar,
 - 15 - procedimientos de ablación por rayo (como procedimientos de ablación por rayo láser y/o procedimientos de ablación por haz electrónico),
 - evaporación por haz electrónico.

20 Las configuraciones de la presente invención anteriormente descritas ponen en claro que ésta proporciona un sistema de revestimiento que puede utilizarse de forma variable, que permite realizar sobre sustratos poliméricos una funcionalidad y una configuración estética deseadas y en el que el revestimiento aplicado se adhiere firmemente al sustrato y presenta una tendencia a la formación de fisuras ostensiblemente reducida. Las opciones descritas en cada una de las capas para la preparación de la capa en cuestión ponen también en claro para el técnico en la materia, las múltiples opciones existentes para la realización del procedimiento según la invención descrito en las reivindicaciones. Las configuraciones preferidas descritas en relación con las distintas capas son válidas también para la pieza moldeada de plástico según la invención y para el procedimiento según la invención para fabricar la estructura estratificada de capas múltiples o de la pieza moldeada de plástico.

30 El siguiente ejemplo de realización (tabla 1) ilustra la presente invención.

Ejemplo de realización de la invención

35 Estructura estratificada de capas múltiples sobre policarbonato (PC) en color plateado metálico según la tabla 1, se indican la composición, los espesores de capa y los parámetros de procedimiento para la producción, las capas presentan la siguiente estructura:

- 0 substrato polimérico,
- 40 I a capa intermedia a base de SiO_x, siendo x = 1,4 - 1,6,
- I capa de apoyo a base de SiO_x, siendo x = 1,75 - 1,85,
- II a capa intermedia a base de Ti,
- 45 II capa de material duro flexible a base de nitruro de titanio (estructura simétrica, 21 capas),
- III capa cromófora de recubrimiento a base de carburo de titanio.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 308 511 T3

TABLA 1

	Espesor de capa	Procedimiento de preparación	Condiciones de formación de capa								
			Gases de proceso (% en vol.)	Presión (µbares)	Fuente revestim.	Distancia a sustrato (mm)	Datos de potencia (kW) (V)		Tiempo de proceso (s)		
0	Polímero	PC	Placa de 3 mm	Moldeo por inyección	-	-	-	-	-	-	-
I a	Capa intermedia	SiOx	0,5 µm	Microondas - plasma de baja presión	HMDSO:100	100	Fuente lineal de MO 2,45 GHz	100	2	-	30
I	Capa de apoyo	SiOx	5 µm	Pulverización catódica con magnetrón DC	HMDSO:60 O2:40	100	Fuente lineal de MO 2,45 GHz	100	2	-	300
II a	Capa intermedia	Ti	30 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:100	2,5	Magnetron DC	100	0,5	450	20
II	Capa de material duro	TiN (10)	10 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:90 N2:10	2,6	Magnetron DC	100	0,5	474	15
		TiN (9)	13 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:91 N2:9	2,5	Magnetron DC	100	0,5	466	20
		TiN (8)	15 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:92 N2:8	2,5	Magnetron DC	100	0,5	459	25
		TiN (7)	19 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:93 N2:7	2,5	Magnetron DC	100	0,5	459	30
		TiN (6)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:94 N2:6	2,5	Magnetron DC	100	0,5	460	30
		TiN (5)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:95 N2:5	2,4	Magnetron DC	100	0,5	461	30
		TiN (4)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:96 N2:4	2,4	Magnetron DC	100	0,5	460	30
		TiN (3)	19 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:97 N2:3	2,4	Magnetron DC	100	0,5	457	30
		TiN (2)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:98 N2:2	2,4	Magnetron DC	100	0,5	450	30
		TiN (1)	19 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:99 N2:1	2,4	Magnetron DC	100	0,5	443	30

ES 2 308 511 T3

5		Ti	90 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:100	2,4	Magnetron DC	100	0,5	432	60	
10		TiN (1)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:99 N2:1	2,4	Magnetron DC	100	0,5	421	30	
15		TiN (2)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:98 N2:2	2,4	Magnetron DC	100	0,5	442	30	
20		TiN (3)	19 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:97 N2:3	2,4	Magnetron DC	100	0,5	457	30	
25		TiN (4)	19 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:96 N2:4	2,4	Magnetron DC	100	0,5	463	30	
30		TiN (5)	19 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:95 N2:5	2,4	Magnetron DC	100	0,5	464	30	
35		TiN (6)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:94 N2:6	2,5	Magnetron DC	100	0,5	462	30	
40		TiN (7)	20 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:93 N2:7	2,5	Magnetron DC	100	0,5	458	30	
45		TiN (8)	15 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:92 N2:8	2,5	Magnetron DC	100	0,5	456	25	
		TiN (9)	13 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:91 N2:9	2,5	Magnetron DC	100	0,5	454	20	
		TiN (10)	10 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:90 N2:10	2,5	Magnetron DC	100	0,5	452	15	
	III	Capa de recubrimiento	TiC	88 nm	Pulverización catódica con magnetrón DC	Ar:94 CH4:6	2,7	Magnetron DC	100	0,5	444	120

TiN (i) con $i = 1$ a 10 caracteriza la capa de TiN por medio de la composición del gas de proceso, por ejemplo para $i = 4$ la proporción de N_2 en el gas de proceso es de un 4 por ciento en volumen y en consecuencia la proporción de Ar es de un 96 por ciento en volumen.

Propiedades de las capas

Análisis de las capas

Para comprobar las capas realizadas durante el proceso de formación se emplean procedimientos de análisis orientados a la superficie y mediciones de microdureza según Martens.

Para evitar que las capas subyacentes puedan influir en los resultados de los análisis, éstos pueden realizarse en capas que se hayan producido con un espesor uno o dos órdenes de magnitud mayor que el que presentan en el material mixto de capas múltiples. En el caso del sistema de capas múltiples de material duro, formado a partir de TiN, existe una relación entre el color y el contenido en nitrógeno en la capa de compuesto metálico TiN, lo que permite seguir visualmente la realización de la estructura en gradiente.

La prueba sobre una amplia conservación de las características topográficas de la superficie polimérica revestida se realiza mediante un examen comparativo por microscopio electrónico de barrido.

ES 2 308 511 T3

Criterios de calificación

La calificación en cuanto a los requisitos ópticos, mecánicos, térmicos y químicos exigidos al sistema estratificado se realiza con los siguientes criterios:

- 5
- caracterización del color mediante análisis espectral,
 - resistencia térmica:
- 10
- resistencia a los cambios de temperatura DIN 53496 A,
 - resistencia a los cambios de temperatura 110°C/1 h,
- 15
- resistencia a los choques térmicos 3 x 100°C H₂O/18°C H₂O,
 - aptitud para la exposición a la intemperie,
 - simulación de luz solar DIN 75220,
- 20
- esfuerzo mecánico,
 - ensayo de caída de bola m = 1 kg, H = 500 mm, T = -30°C,
 - resistencia a los arañazos según Erichsensen 435, F = 10N,
- 25
- resistencia a impacto de piedras múltiple DIN 55996-1,
 - resistencia a las sustancias químicas DIN 53449 T3,
- 30
- resistencia a la corrosión DIN 50021-CASS.

El ejemplo de realización según la invención demuestra que mediante la presente invención es posible depositar un revestimiento excelente sobre, por ejemplo, un sustrato de policarbonato. El revestimiento según la invención satisface los requisitos de dureza, durabilidad, flexibilidad y estabilidad.

Con el procedimiento según la invención para fabricar una estructura estratificada de capas múltiples pueden revestirse también sustratos conformados de material polimérico, como por ejemplo cantos de acceso de puertas, emblemas, piezas decorativas, elementos de mando y cubiertas en el campo de la construcción automovilística, cintas cubre-cantos, perfiles, piezas decorativas y cubiertas en el campo de los muebles, la cocina, la oficina, el baño, piezas de conexión revestidas interiormente con material polimérico, cubiertas, elementos de mando y piezas decorativas en aparatos para el procesamiento de datos y en el campo de la electrónica de consumo, perfiles de ventanas en la parte exterior y la parte interior, piezas moldeadas huecas en la superficie exterior y la superficie interior, fabricados en un proceso de extrusión.

45

Referencias citadas en la descripción

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citado en la descripción

- 55
- DE 19523442 A1 [0004]
 - WO 2004069904 A1 [0006]
 - DE 19901834 A1 [0005]
 - WO 03102056 A1 [0007]

Bibliografía de patentes citada en la descripción

- 60
- **KLAUS W. MERTZ; HERMANN A. JEHN.** Praxishandbuch moderne Beschichtungen. 2001 [0011].

65

ES 2 308 511 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Estructura estratificada de capas múltiples para sustratos poliméricos, que comprende una capa de apoyo (I), una capa de material duro (II) y una capa de recubrimiento (III), en la que la capa de apoyo contiene compuestos con contenido en silicio y la capa de material duro contiene compuestos con contenido en metal.
- 10 2. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 1, en la que la capa de material duro (II) está configurada como material mixto de capas múltiples.
- 15 3. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 2, en la que el material mixto de capas múltiples se ha elegido entre sistemas de material mixto de capas múltiples según el principio de simetría y sistemas de material mixto de capas múltiples según el principio de gradiente.
- 20 4. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 3, en la que el sistema de material mixto de capas múltiples según el principio de simetría comprende en total entre 11 y 99 capas, con una capa de metal o de una aleación metálica dispuesta aproximadamente en el centro de la estructura estratificada de capas múltiples, habiéndose elegido el metal o la aleación metálica entre: cobalto o titanio o hafnio o vanadio o niobio o tántalo o cromo o molibdeno o wolframio o circonio o lantano o torio o una combinación de los mismos.
- 25 5. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 3, en la que el sistema de material mixto de capas múltiples se compone de uno o varios compuestos formados a partir de los metales o las aleaciones metálicas según la reivindicación 4.
- 30 6. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa de apoyo (I) contiene un material con la composición SiO_x , estando comprendido el valor de x entre 1,4 y 2.
- 35 7. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 6, en la que la composición del material SiO_x se modifica de forma gradual o continua o discontinua con un valor estequiométrico x creciente en dirección a la capa de material duro (II).
- 40 8. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa intermedia (Ia) dispuesta entre el sustrato polimérico (0) y la capa de apoyo (I).
- 45 9. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa intermedia (IIa) entre la capa de apoyo (I) y la capa de material duro (II).
- 50 10. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa intermedia (IIIa) dispuesta entre la capa de material duro (II) y la capa de recubrimiento (III).
- 55 11. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa de funcionalidad (IIIb) dispuesta sobre la capa de recubrimiento (III).
- 60 12. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el espesor de la capa de apoyo (I) es como máximo de 10.000 nm.
- 65 13. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el espesor de la capa de material duro (II) es como máximo de 2.000 nm.
14. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el espesor de la capa de recubrimiento (III) es como máximo de 1.000 nm.
15. Estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa de recubrimiento (III) contiene un compuesto de titanio.
16. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 15, en la que el compuesto de titanio es TiO_2 y/o TiC y/o TiN y/o TiON y/o TiCN .
17. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 9, en la que la capa intermedia (IIa) está compuesta de aluminio (Al) o cobre (Cu) o cobalto (Co) o hierro (Fe) o níquel (Ni) o titanio (Ti) o hafnio (Hf) o vanadio (V) o niobio (Nb) o tántalo (Ta) o cromo (Cr) o molibdeno (Mo) o wolframio (W) o circonio (Zr) o lantano (La) o torio (Th), o de una composición mixta de los metales mencionados, o de una capa de un compuesto metálico, o de un producto de reacción de procesos de polimerización por plasma, por ejemplo capas "carbono tipo diamante" (capas DLC).
18. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 17, en la que la capa de compuesto metálico es TiO_2 o TiC o TiN o TiON o TiCN .

ES 2 308 511 T3

19. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 9 ó 17, en la que la capa intermedia (IIa) presenta un espesor de, como máximo, 1.000 nm.

5 20. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 8, en la que la capa intermedia (Ia) presenta un espesor de, como máximo, 1.000 nm.

21. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 10, en la que la capa intermedia (IIIa) presenta un espesor de, como máximo, 1.000 nm.

10 22. Estructura estratificada de capas múltiples según la reivindicación 11, en la que la capa de funcionalidad (IIIb) presenta un espesor de, como máximo, 5.000 nm.

15 23. Pieza moldeada de plástico que comprende un sustrato polimérico y sobre al menos una superficie del mismo una estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones anteriores.

24. Pieza moldeada de plástico según la reivindicación 23, en la que el sustrato polimérico contiene un material elegido del grupo formado por policarbonato, poliamida, poliéster y poliolefina.

20 25. Procedimiento para fabricar una estructura estratificada de capas múltiples o de una pieza moldeada de plástico según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas: (a) formar una capa de apoyo (I) mediante un procedimiento PE-CVD (deposición química en fase gaseosa asistida por plasma); (b) formar una capa de material duro (II) sobre la capa de apoyo (I) mediante evaporación por arco catódico o anódico o pulverización catódica; y (c) formar una capa de recubrimiento (III) sobre la capa de material duro (II) mediante evaporación por arco catódico o anódico o pulverización catódica.

25 26. Procedimiento según la reivindicación 25, que comprende además las etapas: (a') formar una capa intermedia (Ia) entre la capa de apoyo (I) y el sustrato polimérico (0); y/o (b') formar una capa intermedia (IIa) entre la capa de apoyo (I) y la capa de material duro (II); y/o (c') formar una capa intermedia (IIIa) entre la capa de material duro (II) y la capa de recubrimiento (III); y/o (d') formar una capa funcional (IIIb) sobre la capa de recubrimiento (III).

30 27. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la capa intermedia (Ia) se forma mediante un tratamiento con un plasma de oxígeno, mediante polimerización por plasma de monómeros funcionales o mediante revestimiento por plasma con compuestos que contienen silicio.

35 28. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la capa intermedia (IIa) se forma mediante PE-CVD, evaporación por arco catódico o anódico o pulverización catódica.

40 29. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la capa intermedia (IIIa) se forma mediante PE-CVD, evaporación por arco catódico o anódico o pulverización catódica.

30. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la capa funcional (IIIb) se forma mediante un procedimiento sol-gel, PE-CVD, procedimientos pirolíticos, evaporación por arco catódico o anódico, pulverización catódica o procedimientos de revestimiento adhesivo.

45 31. Procedimiento según una de las reivindicaciones 25 a 30, en el que se emplea argón como gas inerte para el procedimiento de plasma.

50 32. Utilización del procedimiento para fabricar una estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones 25 a 31 para la decoración de cuerpos moldeados de todo tipo.

55 33. Utilización del procedimiento para fabricar una estructura estratificada de capas múltiples según una de las reivindicaciones 25 a 31 para el revestimiento resistente a los arañazos de cuerpos moldeados sometidos a esfuerzos en su superficie.

55

60

65