

(19)



(11)

EP 1 827 716 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

21.05.2014 Bulletin 2014/21

(51) Int Cl.:

B05D 1/24 (2006.01)

B05D 7/22 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2005/003277

(21) Numéro de dépôt: **05850613.0**

(22) Date de dépôt: **23.12.2005**

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2006/070136 (06.07.2006 Gazette 2006/27)

(54) **PROCÉDÉ DE TRAITEMENT D'UN MATÉRIAU POLYMÈRE, DISPOSITIF POUR LA MISE EN
OEUVRE DE CE PROCÉDÉ ET UTILISATION DE CE DISPOSITIF AU TRAITEMENT DE CORPS
CREUX**

VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINES POLYMER MATERIALS, VORRICHTUNG ZUR
DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS UND VERWENDUNG DER VORRICHTUNG ZUR
BEHANDLUNG VON HOHLKÖRPERN

METHOD FOR TREATING A POLYMER MATERIAL, DEVICE FOR IMPLEMENTING SAID METHOD
AND USE OF SAID DEVICE FOR TREATING HOLLOW BODIES

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

• **CHOLLET, Patrick**

F-22300 Lannion (FR)

• **OGE, Fabrice**

F-22300 Lannion (FR)

(30) Priorité: **23.12.2004 FR 0413862**

(43) Date de publication de la demande:

05.09.2007 Bulletin 2007/36

(74) Mandataire: **Novagraaf Technologies**

122, rue Edouard Vaillant

92593 Levallois-Perret Cedex (FR)

(73) Titulaire: **Innovative Systems & Technologies**
22300 Lannion (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 739 655 WO-A-01/37314

WO-A-03/035154 DE-A1- 4 318 084

DE-A1- 4 318 086 US-A1- 2004 149 225

(72) Inventeurs:

• **BELDI, Nasser**

F-22300 Lannion (FR)

EP 1 827 716 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

5 **[0001]** La présente invention se rapporte au domaine technique des procédés de traitement de surface d'objets en matériau polymère, ces objets étant destinés au conditionnement de produits gazeux, liquides ou solides, ou au conditionnement de mélanges de tels produits.

[0002] L'invention concerne plus particulièrement les techniques de dépôt sur la surface de matériaux polymères à l'aide d'une vapeur de gaz précurseur chimiquement activée par une décharge électrique sous atmosphère réduite, dans le but de modifier les propriétés physico-chimiques de la surface dudit objet en matériau polymère.

10 **[0003]** Le procédé selon l'invention trouve une application et un intérêt industriel important en ce qu'il permet de diminuer la diffusion des gaz et des liquides à travers la paroi de l'objet en polymère.

[0004] Le procédé selon l'invention permet notamment d'améliorer les propriétés barrières de récipients en PEHD vis-à-vis de l'essence, du White Spirit (coupe de distillation du pétrole, raffinée, contenant moins de 0,05 % de benzène), de l'eau, du n-Butyle acétate, de l'oxygène.

15 **[0005]** Le procédé de l'invention trouve en particulier un intérêt industriel majeur en ce qu'il permet d'augmenter les propriétés de barrière à la diffusion aux hydrocarbures obtenues par dépôt plasma basse pression sur un matériau polymère donné, par décharge électrique sous atmosphère réduite d'un gaz fluoré ou d'une composition gazeuse comprenant au moins un gaz fluoré.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0006] L'utilisation des polymères dans le domaine du conditionnement et de la conservation de produits divers, notamment produits alimentaires, produits chimiques, présente de nombreux avantages.

25 **[0007]** Les matériaux polymères sont en effet légers, souples, résistants, moins coûteux et de mise en oeuvre plus facile comparativement aux métaux ou aux verres.

[0008] Malheureusement, leurs propriétés de barrière par rapport à la diffusion de certains produits liquides ou gazeux, comme l'oxygène ou le dioxyde de carbone, sont généralement mauvaises comparées à celles des métaux et du verre.

30 **[0009]** Ceci est en particulier vrai pour les polymères les plus employés dans l'industrie du conditionnement comme le PE (polyéthylène), le PP (polypropylène) ou encore le PET (polyéthylène téréphtalate).

[0010] Par ailleurs, la résistance de ces polymères est trop faible pour que leur emploi soit possible dans le conditionnement de certains solvants et composés volatiles à faible poids moléculaire, certains acides comme l'acide acétique, ou encore des solutions de tensioactifs.

35 **[0011]** Des tels produits conditionnés dans un récipient en matériau polymère peuvent dégrader d'une part la surface du récipient en contact avec ledit produit et d'autre part diverses propriétés du matériau polymère conduisant ainsi dans le temps à une fragilisation mécanique irréversible dudit récipient.

[0012] De plus, à cause des phénomènes de diffusion, ces mêmes produits peuvent migrer lentement et de façon continue de l'intérieur du récipient en matériau polymère vers l'extérieur en traversant la paroi dudit récipient en matériau polymère et se propager ainsi dans l'environnement.

40 **[0013]** Durant cette migration, une part plus ou moins importante de ces produits est piégée, augmentant ainsi le poids initial du récipient en matériau polymère.

[0014] La variation de poids peut être de plusieurs pourcents et, avec le temps, la paroi du récipient en matériau polymère gonfle, sa composition chimique se modifie.

45 **[0015]** Ses propriétés mécaniques évoluent parfois de manière dramatique et une fragilisation mécanique irréversible dudit récipient peut être constatée.

[0016] Le dépôt d'un matériau en couche mince, reconnu pour ses propriétés de barrière ou ses propriétés de protection, sur la surface interne et/ou externe d'un récipient en matériau polymère est largement connu et employé depuis de nombreuses années à titre de solution aux différents problèmes posés ci-dessus.

50 **[0017]** Cette opération de dépôt d'un matériau en couche mince sur de tels substrats en matériau polymères peut être réalisée par exemple par dépôt en phase vapeur sous vide poussé (communément désigné par PVD, Physical Vapor Déposition) ou dépôt en phase plasma sous vide primaire (communément désigné par PCVD, Plasma Chemical Vapor Deposition ou encore PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

[0018] D'une façon plus précise, les techniques de dépôt d'un matériau en couche mince par plasmas consistent à utiliser un gaz ou un mélange gazeux à partir duquel les éléments atomiques formant la structure moléculaire dudit matériau en couche sont présents.

55 **[0019]** De tels gaz ou mélanges gazeux sont dits précurseurs. Ce(s) gaz est (sont) introduits dans une chambre de réaction à l'état de vapeur à basse pression puis décomposé(s) par une décharge électrique formant ainsi le plasma.

[0020] La vapeur de plasma ainsi créée libère des atomes et des molécules plus ou moins instables mais très réac-

tionnelles qui se recombinent et se condensent en une couche mince sur la surface du polymère à revêtir.

[0021] Le document US 3 485 666 (de 1965) divulgue un procédé de réalisation d'une couche barrière à base de nitrure de silicium. Le document US 3442686 (de 1969) divulgue un procédé de réalisation d'une couche barrière à base d'oxyde de silicium. Les documents US 4756964 (de 1986) et WO99/49991 décrivent des dépôts de carbone. Le document US 4830873 (de 1985) décrit la réalisation d'une couche de protection contre les agressions chimiques et physiques, le gaz précurseur utilisé étant un mélange de HMDSO (hexamethyldisiloxane) et d'oxygène.

[0022] Le document WO 03/035154 A, décrit un procédé pour revêtir un article en matériau polymère comprenant la création d'un plasma de décharge dans un gaz de tétrafluoroéthane-1,1,1,2. Il n'est pas fait mention d'une préparation de la surface à l'aide d'un plasma d'acétylène.

[0023] Les dépôts de matériaux en couches minces fluorées sur des surfaces en polymère permettent l'amélioration de l'effet de barrière à la diffusion des hydrocarbures de ladite surface en polymère (voir le document US 4869 922)

[0024] Pour la réalisation d'une barrière à la diffusion des hydrocarbures de surface en polymère ci-dessus citée, l'utilisation de la technique de dépôt par plasma peut être très avantageuse et constituer une alternative extrêmement intéressante à la méthode classique de fluoration.

[0025] En effet, ladite méthode classique de fluoration consiste conventionnellement à exposer la surface en matériau polymère à un gaz fluoré dans des conditions de pression et de température précises, pendant un temps très long, pouvant atteindre plusieurs heures.

[0026] Cette technique de fluoration, qui est d'un investissement très coûteux, nécessite l'utilisation de gaz fluorés en grande quantité qu'il est nécessaire de retraiter en fin de phase de fluoration.

[0027] Le dépôt par plasma permet d'obtenir des performances de barrière à la diffusion des hydrocarbures comparables à celles obtenues par fluoration classique en utilisant cependant des quantités de gaz précurseur très faibles et des temps de réalisation en général beaucoup plus courts.

[0028] Cependant, les deux inconvénients majeurs de la technique de dépôt par plasma sont l'utilisation de gaz précurseurs généralement très coûteux et les procédés de mise en oeuvre souvent complexes qui en font une technique très difficilement industrialisable.

[0029] La réalisation d'une barrière à la diffusion des hydrocarbures de surface en polymère trouve une importante application dans le domaine des réservoirs automobiles.

[0030] Le document DE 3027531 (de 1980) décrit une méthode de traitement de tels réservoirs à carburant en polymère PE haute densité (PEHD ou HDPE) par une technique plasma PECVD dans laquelle le précurseur est une vapeur de gaz fluoré ou un mélange de gaz fluorés introduit à basse pression. Le document DE3908418 décrit l'utilisation du mélange d'un précurseur fluoré CHF_3 et du C_4H_6 . Le document EP 0739655 décrit la réalisation de multicouches à partir des précurseurs C_2H_4 , CF_3H .

[0031] La mise en oeuvre industrielle des techniques ci-dessus évoquées reste délicate et peu adaptée aux contraintes technico-économiques, du fait notamment du coût élevé des gaz précurseurs et des temps de cycle élevés.

[0032] Préalablement à la réalisation du dépôt d'une couche mince à effet de barrière à la diffusion sur une surface en polymère, il est souvent procédé à une préparation de ladite surface en polymère avec par exemple la même technique de génération de plasma sous basse pression que celle utilisée pour réaliser ledit dépôt de couche mince.

[0033] Les gaz ou les mélanges gazeux utilisés dans ce cas doivent modifier l'état énergétique et parfois même chimique de la surface en polymère sans entraîner si possible la croissance d'une couche mince d'un matériau amorphe.

[0034] Parmi ces gaz on peut citer, de manière non exhaustive, l'argon, l'oxygène, le dioxyde de carbone, l'hydrogène ou une combinaison de ces gaz.

[0035] Le document US 4536271 (de 1983) décrit par exemple l'emploi d'un plasma d'oxygène. Le brevet EP 0460966 (de 1991) décrit la génération de plasma à pression atmosphérique, comme un traitement corona, pour préparer la surface.

PRESENTATION SOMMAIRE DE L'INVENTION

[0036] Dans un premier mode de réalisation actuellement préféré de la présente invention, le revêtement sur matériau polymère est obtenu à basse pression à partir d'un plasma gazeux de tétrafluoroéthane-1,1,1,2 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, ou $\text{H}_2\text{FC-CF}_3$), mélange désigné conventionnellement par l'appellation HFC R134a.

[0037] Dans un deuxième mode de réalisation actuellement préféré de la présente invention, le revêtement sur matériau polymère est obtenu à basse pression à partir d'un plasma gazeux de pentafluoroéthane (C_2HF_5 ou $\text{HF}_2\text{C-CF}_3$), produit conventionnellement désigné sous l'appellation HFC R125.

[0038] D'autres objets et avantages de la présente invention apparaîtront clairement dans la description détaillée ci-dessous.

[0039] L'invention permet, entre autres, l'obtention d'un revêtement ayant des propriétés barrières à plusieurs composés simultanément dans des conditions technico-économiques très avantageuses.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0040] Les inventeurs ont découvert de manière très surprenante que l'amélioration des propriétés de barrière à la diffusion aux hydrocarbures obtenue par dépôt plasma basse pression sur un matériau polymère donné pouvait varier dans une plage de gain très large, pouvant aller de un à plusieurs dizaines, selon le gaz fluoré ou la composition gazeuse comprenant au moins un gaz fluoré porté à l'état de plasma employé, et ceci pour des conditions opératoires par ailleurs identiques (débit des gaz, pression, température, puissance de la décharge électrique pour la génération du plasma, technique de génération du plasma, durée de l'application du plasma).

[0041] Les inventeurs ne sont pas en mesure de donner une explication de cette surprenante découverte.

[0042] Les inventeurs ont constaté que, dans le domaine exploré, il n'y a pas de corrélations évidentes entre les performances de barrière à la diffusion aux hydrocarbures et les rapports entre les différentes quantités d'atomes par unité de volume de gaz fluoré ou de composition gazeuse comprenant au moins un gaz fluoré.

[0043] Les inventeurs ont également découvert que, de manière surprenante, il peut être extrêmement avantageux de réaliser une première couche de dépôt particulière puis de procéder ensuite au dépôt de la couche fluorée, sans pouvoir l'expliquer de manière claire.

[0044] De manière préférentielle, les auteurs proposent la réalisation d'un premier dépôt de carbone amorphe hydrogéné avec un gaz d'acétylène à basse pression porté à l'état de plasma, puis la réalisation d'un second dépôt de carbone fluoré à l'aide d'un plasma de R134 ($C_2H_2F_4$, ou H_2FC-CF_3 ou Tétrafluoroéthane-1,1,1,2)

[0045] Outre les excellentes performances de propriétés de barrière à la diffusion aux hydrocarbures obtenues, un des avantages d'un tel procédé est que les fluides réactionnels utilisés sont inertes, pas dangereux et peu onéreux, ce qui rend l'invention très avantageuse d'un point de vue économique.

[0046] Les inventeurs ont par ailleurs pu vérifier que la réalisation de la seconde couche fluorée à partir du gaz R134 est particulièrement intéressante, parce que l'hydrogène et/ou les molécules hydrogénées libérées par ce précurseur permettaient, par leur incorporation dans ladite seconde couche fluorée, d'améliorer très sensiblement la stabilité de la couche.

[0047] Ils attribuent ce comportement à des phénomènes de saturation des liaisons pendantes qui permet de diminuer les contraintes mécaniques aux interfaces.

[0048] Cette particularité n'a pas été constatée lorsque la seconde couche fluorée était réalisée à partir d'autres gaz fluorocarbonés comme le C_2F_6 , C_6F_6 ou le C_4F_8 qui nécessitent généralement l'addition d'hydrogène ou bien encore à partir d'autres gaz fluorés pourtant a priori similaires au gaz R134.

[0049] Du point de vue opératoire, la surface polymère pour laquelle on souhaite améliorer les propriétés de barrière à la diffusion aux hydrocarbures est introduite dans une chambre de traitement étanche au vide.

[0050] On réalise le vidage de l'air contenu initialement de ladite chambre de traitement grâce à des moyens conventionnels de pompage, jusque un niveau de vide compris entre 0.001 mbar et 1 mbar; préférentiellement en dessous de 0.1 mbar.

[0051] Ensuite, un débit de gaz ou de mélange gazeux est introduit dans ladite chambre de traitement.

[0052] Cela a généralement pour effet d'augmenter la pression à l'intérieur de la chambre de traitement à des valeurs comprises entre 0.002 mbar et 10 mbar; le débit étant choisi de préférence pour atteindre une pression en dessous de 1 mbar mais au-dessus de 0.01 mbar.

[0053] Le gaz ou le mélange gazeux est libéré à proximité de la surface polymère qui a été introduite dans la chambre de traitement que l'on appellera zone de traitement.

[0054] Dans cette zone de traitement, une énergie électrique ou électromagnétique est appliquée à l'aide de moyens spécifiques de génération et de transport de la dite énergie, ce qui a généralement pour effet de porter le gaz ou le mélange gazeux à l'état de plasma si certaines conditions de pression et de densité de puissance d'énergie sont réunies.

[0055] L'ensemble des réactions décrites plus haut et qui se produisent dans tout le volume délimité par la présence du plasma se produit également à proximité immédiate du polymère.

[0056] Elles dépendent d'un certain nombre de paramètres de procédé comme la pression ou bien encore la nature de l'énergie utilisée pour créer le plasma par exemple mais aussi et principalement du gaz ou du mélange gazeux utilisé.

[0057] Les énergies utilisées pour la création dudit plasma peuvent être issues d'une tension continue (DC), d'une haute fréquence HF, d'une radiofréquence (13,46 MHz et ses harmoniques par exemple) ou bien encore de micro-ondes (915 MHz, 2 450 MHz).

[0058] Les densités volumiques de puissance mises en jeu sont comprises entre 0.01 W/cm³ et 10 W/cm³, mais préférentiellement comprises entre 0.1 W/cm³ et 3 W/cm³.

[0059] Les fréquences préférentiellement utilisées sont celles, industrielles, de 40 kHz, 13.56 MHz et 2450 MHz.

[0060] L'état plasma a alors pour effet de porter dans un état d'ionisation partielle dudit gaz ou mélange gazeux.

[0061] Les particules issues de ces mécanismes d'excitation et de décomposition peuvent alors soit se recombiner entre-elles pour aboutir à des particules plus ou moins instables qui peuvent alors se condenser sur la surface du polymère qui se trouve plongée dans ce mélange plasma, soit également se condenser sur la surface du polymère.

[0062] On observe alors, pour le procédé de dépôt, la réalisation d'une couche de dépôt dont l'épaisseur dépend du temps d'application de la phase plasma.

[0063] Donc, après un temps de phase plasma suffisant qui peut être compris entre une seconde et quelques minutes mais préférentiellement au moins de une seconde et au plus de trente secondes, l'application d'énergie est arrêtée ce qui stoppe toute génération de plasma.

[0064] Le débit de gaz ou de mélange gazeux est également arrêté, puis l'enceinte est remise à la pression atmosphérique.

[0065] Dans une variante, avant de remettre l'enceinte à la pression atmosphérique, un second cycle de dépôt est réalisé en reproduisant selon le cycle décrit précédemment à partir d'un nouveau gaz ou mélange gazeux.

[0066] Dans une autre variante, plusieurs cycles sont réalisés avec différents gaz ou mélanges gazeux permettant ainsi de revêtir la surface du polymère d'autant de couches.

[0067] Dans une autre variante, le premier cycle peut être une étape de préparation de la surface du polymère qui consiste à « nettoyer chimiquement » ladite surface du polymère.

[0068] Dans cette dernière variante, il est procédé à une préparation de la surface du polymère en utilisant de manière préférentielle un plasma d'argon ou de mélange argon + hydrogène.

[0069] Les inventeurs ont également constaté qu'il pouvait être avantageux d'utiliser un plasma de dioxyde de carbone pour augmenter le nombre de sites oxydés sur la surface du polymère favorable en particulier à l'obtention de meilleures performances des dépôts barrières à l'oxygène par exemple.

[0070] Les conditions de pression sont comprises alors entre 0.01 mbar et 5 mbar mais de façon préférentielle comprises entre 0.05 mbar et 1 mbar.

[0071] Les conditions de puissance sont celles décrites plus haut et les temps de préparation plasma sont généralement compris entre 1 seconde et 30 secondes selon la nature de la surface polymère à préparer.

[0072] Après cette phase de préparation, il est procédé au dépôt de la couche barrière ou des différentes sous-couches constituant la couche barrière.

[0073] Ainsi, cette couche barrière peut être constituée d'une couche unique ou de la superposition de deux ou plusieurs couches de nature chimique différente.

[0074] De manière préférentielle, et selon une variante préférée, les inventeurs réalisent deux types de sous-couches : une première sous-couche de carbone amorphe hydrogéné et une seconde sous-couche de carbone amorphe fluoré.

[0075] La première sous-couche de carbone amorphe hydrogéné est réalisée à partir du gaz acétylène dont la particularité bénéfique est un effondrement plus ou moins important de la pression quand ce gaz est mis dans un état de plasma favorisant ainsi l'obtention d'un dépôt plus homogène.

[0076] La seconde sous-couche de carbone amorphe fluoré est réalisée à partir du gaz précurseur R134 de formulation chimique $C_2F_4H_2$ ou bien à partir du gaz précurseur R125 de formulation chimique C_2F_5H selon l'application.

[0077] Le R125 est utilisé dans certains cas, car il permet une meilleure stabilité et résistance chimique notamment aux produits ayant un effet tensio-actif important.

RESULTATS

Résultats 1

[0078] Des récipients en polymère Polyéthylène Haute Densité (PEHD) rigides, creux et à ouverture totale, d'une contenance de 0,2 litre ont été traités selon le procédé de l'invention.

[0079] On entend par rigide un récipient dont la paroi est d'une épaisseur d'au moins un mm comme c'est le cas dans le présent exemple.

[0080] Un tel récipient est placé dans une chambre de traitement métallique de forme cylindrique reliée à un dispositif d'émission de micro-ondes émettant à 2450 MHz avec des moyens classiques de guide d'ondes aux dimensions standards.

[0081] Dans la pratique, le dispositif permet de réaliser une pression différentielle entre le volume interne du récipient et le volume externe de sorte que la pression extérieure soit supérieure à la pression interne.

[0082] De cette façon, si la pression externe est suffisamment grande, la génération du plasma se fait uniquement à l'intérieur du récipient et le dépôt est alors réalisé sur la paroi interne de ce dernier.

[0083] Conformément à la présente invention, le traitement du récipient se fait en plusieurs étapes.

[0084] Le circuit de pompage est mis en communication avec la chambre de traitement et du volume interne du récipient en polymère.

[0085] Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe primaire à vide classique.

[0086] La pression à l'intérieur du récipient est ramenée jusqu'à une pression inférieure à 0.05 mbar alors que la pression à l'extérieur est maintenue à environ 30 mbar.

[0087] Un débit de mélange de gaz argon et hydrogène est introduit dans le récipient dans des proportions 90/10 bien

que cela ne soit pas une exigence de sorte que la pression interne se retrouve à une valeur comprise entre 0.05 et 1 mbar.

[0088] Une énergie micro-ondes est alors appliquée avec une puissance d'environ 200 W, ce qui permet la création d'un plasma de préparation de surface maintenu pendant une durée de 6 secondes. Après ce temps, l'énergie micro-ondes et le débit de mélange de gaz sont coupés.

[0089] Un débit de gaz acétylène est introduit dans le récipient de sorte que la pression interne se retrouve à une valeur comprise entre 0.05 et 0.3 mbar.

[0090] Une énergie micro-ondes est alors appliquée avec une puissance d'environ 300 W, ce qui permet la création d'un plasma de dépôt maintenu pendant une durée de une seconde.

[0091] Après ce temps, l'énergie micro-onde et le débit de gaz sont coupés.

[0092] Un débit de gaz R134 est introduit dans le récipient de sorte que la pression interne se retrouve à une valeur comprise entre 0.05 et 0.3 mbar.

[0093] Une énergie micro-ondes est alors appliquée avec une puissance d'environ 300 W, ce qui permet la création d'un plasma de dépôt maintenu pendant une durée de six secondes.

[0094] Après ce temps, l'énergie micro-onde et le débit de gaz sont coupés.

[0095] Le circuit de pompage est isolé de la chambre de traitement et du volume interne du récipient en polymère.

[0096] La chambre de traitement et le récipient en polymère sont remis à la pression atmosphérique.

[0097] Il a été suivi un protocole de conditionnement et de mesure qui est décrit dans les normes relatives au transport de matières dangereuses.

[0098] Les récipients sont remplis d'une charge de liquide d'environ 100 grammes, puis leurs ouvertures sont fermées à l'aide d'un film aluminium thermo-scellable.

[0099] Ainsi conditionnés, les récipients sont placés en étude à 40 °C pendant un certain temps. On mesure la perméabilité par pesées à intervalles réguliers d'au moins 1 jour sur une période pouvant s'étaler sur plusieurs mois.

[0100] Les pertes de produit par diffusion au travers de la paroi du récipient sont alors exprimés en mg/jour.

[0101] La mesure de perméabilité à l'oxygène est faite avec un appareil OXTRAN (MOCON) sur une durée d'au moins 24 heures. La perméabilité est exprimée dans ce cas en cm^3/jour .

[0102] Les performances de barrières à la diffusion de produits standards ont été mesurées et sont rappelées dans le tableau 1.

[0103] Les valeurs de pertes de produit sont données après un temps de conditionnement (en jours) indiqué entre parenthèses.

Tableau 1 : Performances barrières à la diffusion.

	O2 (24h)	Essence F (40)	n-butyle acétate (40)	Eau (40)	White spirit (40)
Non traité	0.27	374	96	2.3	250
Traité	0.05	13	20	0.5	15
Gain	5	28	5	4	17

[0104] Les récipients ainsi traités ont montré une très bonne barrière à plusieurs composés tels que l'essence, le White Spirit, l'eau, le n-Butyle acétate, l'oxygène.

[0105] Lors du processus de diffusion du produit contenu au travers d'une paroi en polymère, une part plus ou moins grande dudit produit est piégée dans la masse du polymère se traduisant ainsi à une prise de poids.

[0106] L'application du procédé inventif tel que décrite ci dessus, sur ces récipients en polymères, donnent également une amélioration de leur tenue à la prise de poids après 40 jours de conditionnement.

	White spirit	N butyle acétate	Acide acétique	Acide nitrique
Non traité	3.85 %	1.87 %	0.44 %	0.31 %
Traité	2.64 %	0.95 %	0.25 %	0.11 %
Gain	1.46	1.97	1.76	2.82

[0107] De même, une amélioration à la tenue à l'abrasion est constatée.

[0108] Ces résultats ont pu être confirmés par une expertise réalisée par le TNO (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research).

Résultats 2

[0109] Des récipients en polymère Polyéthylène Haute Densité (PEHD) souples, creux, d'une contenance de 0,5 litre ont été traités selon le procédé de l'invention.

[0110] On entend par souple un récipient dont la paroi est d'une épaisseur inférieure à 1 mm comme c'est le cas dans le présent exemple pour lequel l'épaisseur est de 0.5 mm.

[0111] Un tel récipient est placé dans une chambre de traitement métallique de forme cylindrique reliée à un dispositif d'émission de micro-ondes émettant à 2450 MHz avec des moyens classiques de guide d'ondes aux dimensions standards.

[0112] Ces récipients sont traités de manière similaire à la procédure décrite dans les résultats 1 ci-dessus.

[0113] La puissance est ajustée dans chaque phase en relation avec la surface à traiter.

[0114] Les récipients ainsi traités ont montré une très bonne barrière à plusieurs composés tels que l'essence, le White Spirit, l'eau, le n-Butyle acétate, l'oxygène et hydrocarbures classiques.

[0115] Par exemple, de tels récipients non traités présentent un pouvoir de barrière à la diffusion aux hydrocarbures de 3000 mg/jour, alors que ces mêmes récipients traités ont un pouvoir de barrière à la diffusion aux hydrocarbures de 25 mg/jour à 40 °C.

Résultats 3 :

[0116] Des récipients en polymère Polyéthylène Haute Densité (PEHD) rigides, creux et à ouverture totale, d'une contenance de 5 litres ont été traités selon le procédé de l'invention.

[0117] Un tel récipient est placé dans une chambre de traitement métallique de forme cylindrique reliée à un dispositif d'émission de micro-ondes émettant à 2450 MHz avec des moyens classiques de guide d'ondes aux dimensions standards.

[0118] Ces récipients sont traités de manière similaire à la procédure décrite dans les résultats 1 ci-dessus.

[0119] La puissance est ajustée dans chaque phase en relation avec la surface à traiter.

[0120] Les récipients ainsi traités ont montré une très bonne barrière à plusieurs composés tels que l'essence, le White Spirit, l'eau, le n-Butyle acétate, l'oxygène et hydrocarbures classiques.

[0121] Par exemple, de tels récipients non traités présentent un pouvoir de barrière à la diffusion au white spirit de 1400 mg/jour, alors que ces mêmes récipients traités ont un pouvoir de barrière à la diffusion au white spirit de 15 mg mg/jour à 40 °C et après 2 mois de macération.

Revendications

1. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère pour y déposer un revêtement à effet barrière sur au moins une de ses faces, **caractérisé en ce qu'il** comprend la création d'un plasma de décharge dans un gaz précurseur de tétrafluoroéthane-1,1,1,2. ou de pentafluoroéthane et **en ce qu'il** comprend, avant la création d'un plasma de décharge dans un gaz de tétrafluoroéthane-1,1,1,2 ou de pentafluoroéthane, la création d'un plasma de décharge dans un gaz d'acétylène à basse pression.

2. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les densités volumiques de puissance sont comprises entre 0.01 W/cm³ et 10 W/cm³, préférentiellement entre 0.1 W/cm³ et 3 W/cm³.

3. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les fréquences sont de 40 kHz, 13.56 MHz ou 2450 MHz.

4. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le temps de phase plasma est compris entre une seconde et quelques minutes, préférentiellement entre une seconde et trente secondes.

5. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le gaz précurseur est introduit dans la chambre réactionnelle à un débit tel que la pression à l'intérieur de cette chambre de traitement est portée à des valeurs comprises entre 0.002 mbar et 10 mbar, de préférence entre 0.01 mbar et 1 mbar.

6. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé**

en ce qu'il comprend en outre une préparation préalable de la surface de l'article en matériau polymère à revêtir, cette préparation mettant en oeuvre un plasma de décharge à basse pression dans un gaz comprenant au moins un des gaz suivants oxygène hydrogène, argon, dioxyde de carbone, hélium, azote.

- 5 7. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon la revendication 6, **caractérisé en ce que**, pour l'étape de préparation de surface, le plasma de décharge à basse pression est un plasma de mélange d'argon/hydrogène, la pression étant comprise entre 0.01 mbar et 5 mbar, de préférence comprise entre 0.05 mbar et 1 mbar.
- 10 8. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon la revendication 7, **caractérisé en ce que**, pour la préparation de surface, les densités volumiques de puissance sont comprises entre 0.01 W/cm³ et 10 W/cm³, préférentiellement entre 0.1 W/cm³ et 3 W/cm³.
- 15 9. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** le temps de préparation de surface par plasma est compris entre une seconde et trente secondes.
- 20 10. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel un revêtement supplémentaire est réalisé avec un plasma de décharge à basse pression dans un gaz de C₂H₂ ou de pentafluoroéthane à basse pression.
- 25 11. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le polymère est un polyéthylène, un polypropylène, un polyamide, un PET, un polychlorure de vinyle.
- 30 12. Procédé de traitement d'un article en matériau polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'article est un récipient creux et à ouverture totale.
- 35 13. Application du procédé selon la revendication 12 au traitement d'un récipient rigide ou souple en polyéthylène haute densité (PEHD), **caractérisée en ce que** la pression à l'intérieur du récipient est ramenée jusqu'à une pression inférieure à 0.05 mbar alors que la pression à l'extérieur est maintenue à environ 30 mbar, et **en ce qu'un** débit de mélange de gaz argon et hydrogène est introduit dans le récipient de sorte que la pression interne se retrouve à une valeur comprise entre 0.05 et 1 mbar, une énergie micro-ondes étant alors appliquée avec une puissance d'environ 200 W, provoquant la création d'un plasma de préparation de surface maintenu pendant une durée de 6 secondes, l'énergie micro-ondes et le débit de mélange de gaz étant coupés après ce temps de préparation de surface.
- 40 14. Application selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'un** débit de gaz acétylène est ensuite introduit dans le récipient de sorte que la pression interne se retrouve à une valeur comprise entre 0.05 et 0.3 mbar, une énergie micro-ondes étant alors appliquée avec une puissance d'environ 300 W, provoquant la création d'un plasma de dépôt maintenu pendant une durée de une seconde, l'énergie micro-ondes et le débit de gaz étant par la suite coupés.
- 45 15. Application selon la revendication 13 ou 14, **caractérisée en ce qu'un** débit de gaz précurseur tétrafluoroéthane-1,1,1,2 est introduit dans le récipient de sorte que la pression interne se retrouve à une valeur comprise entre 0.05 et 0.3 mbar, une énergie micro-ondes étant alors appliquée avec une puissance d'environ 300 W, provoquant la création d'un plasma de dépôt maintenu pendant une durée de six secondes, après quoi l'énergie micro-ondes et le débit de gaz sont coupés.

Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial, um darauf eine Beschichtung mit Barrierewirkung auf wenigstens eine seiner Seiten aufzubringen, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die Erzeugung eines Entladungsplasmas in einem Vorläufergas von 1,1,1,2-Tetrafluorethan oder von Pentafluorethan beinhaltet, und dadurch, dass es vor der Erzeugung eines Entladungsplasmas in einem 1,1,1,2-Tetrafluorethan- oder Pentafluorethangas die Erzeugung eines Entladungsplasmas in einem Niederdruck-Acetylgas beinhaltet.
- 55 2. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Volumenleistungsdichten zwischen 0,01 W/cm³ und 10 W/cm³, vorzugsweise zwischen 0,1 W/cm³ und 3 W/cm³, liegen.

3. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Frequenzen 40 kHz, 13,56 MHz oder 2450 MHz betragen.
- 5 4. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zeit der Plasmaphase zwischen einer Sekunde und einigen Minuten, vorzugsweise zwischen einer Sekunde und dreißig Sekunden, liegt.
- 10 5. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vorläufergas in die Reaktionskammer mit einer solchen Durchflussmenge eingeleitet wird, dass der Druck im Inneren dieser Behandlungskammer auf Werte gebracht wird, die zwischen 0,002 mbar und 10 mbar, vorzugsweise zwischen 0,01 mbar und 1 mbar, liegen.
- 15 6. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es außerdem eine vorausgehende Vorbehandlung der Oberfläche des zu beschichtenden Artikels aus Polymermaterial beinhaltet, wobei bei dieser Vorbehandlung ein Niederdruckentladungsplasma in einem Gas zur Anwendung kommt, das mindestens eines der folgenden Gase umfasst: Sauerstoff, Wasserstoff, Argon, Kohlendioxid, Helium, Stickstoff.
- 20 7. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** für den Schritt der Oberflächen-vorbehandlung das Niederdruckentladungsplasma ein Mischplasma von Argon und Wasserstoff ist, wobei der Druck zwischen 0,01 mbar und 5 mbar liegt und vorzugsweise zwischen 0,05 mbar und 1 mbar liegt.
- 25 8. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Oberflächenvorbehandlung die Volumenleistungsdichten zwischen 0,01 W/cm³ und 10 W/cm³, vorzugsweise zwischen 0,1 W/cm³ und 3 W/cm³, liegen.
- 30 9. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zeit der Oberflächenvorbehandlung durch Plasma zwischen einer Sekunde und dreißig Sekunden liegt.
- 35 10. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei eine zusätzliche Beschichtung mit einem Niederdruckentladungsplasma in einem Gas von C₂H₂ oder von Pentafluorethan mit niedrigem Druck realisiert wird.
- 40 11. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer ein Polyethylen, ein Polypropylen, ein Polyamid, ein PET oder ein Polyvinylchlorid ist.
- 45 12. Verfahren zur Behandlung eines Artikels aus Polymermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Artikel ein hohler Behälter mit vollständiger Öffnung ist.
- 50 13. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 12 auf die Behandlung eines starren oder flexiblen Behälters aus Polyethylen hoher Dichte (PEHD), **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck im Inneren des Behälters bis auf einen Druck unter 0,05 mbar verringert wird, während der Druck außerhalb desselben bei ungefähr 30 mbar gehalten wird, und dadurch, dass ein Strom eines Argon-Wasserstoff-Gasgemisches in den Behälter eingeleitet wird, derart, dass der Innendruck einen Wert zwischen 0,05 und 1 mbar erreicht, wobei dann eine Mikrowellenenergie mit einer Leistung von ungefähr 200 W angewendet wird, welche die Erzeugung eines Oberflächenvorbehandlungsplasmas hervorruft, das während einer Dauer von 6 Sekunden aufrechterhalten wird, wobei die Mikrowellenenergie und der Strom des Gasgemisches nach dieser Oberflächenvorbehandlungszeit abgeschaltet werden.
- 55 14. Anwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** anschließend ein Strom von Acetylgas in den Behälter eingeleitet wird, derart, dass der Innendruck einen Wert zwischen 0,05 und 0,3 mbar erreicht, wobei dann eine Mikrowellenenergie mit einer Leistung von ungefähr 300 W angewendet wird, welche die Erzeugung eines Abscheidungsplasmas hervorruft, das während einer Dauer von einer Sekunde aufrechterhalten wird, wobei die Mikrowellenenergie und der Gasstrom anschließend abgeschaltet werden.
15. Anwendung nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Strom von 1,1,1,2-Tetrafluorethan-Vorläufergas in den Behälter eingeleitet wird, derart, dass der Innendruck einen Wert zwischen 0,05 und 0,3 mbar

erreicht, wobei dann eine Mikrowellenenergie mit einer Leistung von ungefähr 300 W angewendet wird, welche die Erzeugung eines Abscheidungsplasmas hervorruft, das während einer Dauer von sechs Sekunden aufrechterhalten wird, wonach die Mikrowellenenergie und der Gasstrom abgeschaltet werden.

5

Claims

1. Method for treatment of an article made of polymer material in order to deposit on it a coating with a barrier effect on at least one of its surfaces, **characterised in that** it comprises the creation of a discharge plasma in tetrafluoroethane-1,1,1,2 or pentafluoroethane precursor gas and **in that** it comprises, before the creation of a discharge plasma in tetrafluoroethane-1,1,1,2 or pentafluoroethane gas, the creation of a discharge plasma in acetylene gas at low pressure.
2. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in claim 1, **characterised in that** the space densities of power are between 0.01 W/cm³ and 10 W/cm³, preferentially between 0.1 W/cm³ and 3 W/cm³.
3. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in claim 1 or 2, **characterised in that** the frequencies are 40 kHz, 13.56 MHz or 2,450 MHz.
4. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in any of claims 1 to 3, **characterised in that** the plasma phase time is between one second and a few minutes, preferentially between one second and thirty seconds.
5. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in any of claims 1 to 4, **characterised in that** the precursor gas is introduced into the reaction chamber at a flow rate such that the pressure inside this treatment chamber is brought to values between 0.002 mbar and 10 mbar, more preferably between 0.01 mbar and 1 mbar.
6. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in any of claims 1 to 5, **characterised in that** it comprises, in addition, a prior preparation of the surface of the article made of polymer material that is to be coated, this preparation implementing a low pressure discharge plasma in a gas comprising at least one of the following gases: oxygen, hydrogen, argon, carbon dioxide, helium, nitrogen.
7. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in claim 6, **characterised in that**, for the surface preparation step, the low pressure discharge plasma is a plasma made of a mixture of argon/hydrogen, the pressure being between 0.01 mbar and 5 mbar, more preferably between 0.05 mbar and 1 mbar.
8. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in claim 7, **characterised in that**, for the surface preparation, the space densities of power are between 0.01 W/cm³ and 10 W/cm³, preferentially between 0.1 W/cm³ and 3 W/cm³.
9. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in claim 7 or 8, **characterised in that** the time for surface preparation by the plasma is between one second and thirty seconds.
10. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in any of claims 1 to 9, wherein an additional coating is created with a low pressure discharge plasma in C₂H₂ or pentafluoroethane gas at low pressure.
11. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in any of claims 1 to 10, **characterised in that** the polymer is a polyethylene, a polypropylene, a polyamide, a PET or a vinyl polychloride.
12. Method for treatment of an article made of polymer material as claimed in any of claims 1 to 11, **characterised in that** the article is a totally open hollow container.
13. Application of the method as claimed in claim 12 to the treatment of a rigid or flexible container made of high density polyethylene (PEHD), **characterised in that** the pressure inside the container is brought to a pressure less than 0.05 mbar while the pressure on the outside is maintained at approximately 30 mbar, and **in that** a flow of a mixture of argon and hydrogen gases is introduced into the container in such a way that the internal pressure attains a value between 0.05 and 1 mbar, microwave energy then being applied with a power of approximately 200 W, causing the

creation of a surface preparation plasma that is maintained for a duration of 6 seconds, the microwave energy and the flow of the gas mixture being cut off after this surface preparation time.

5 14. Application as claimed in claim 13, **characterised in that** a flow of acetylene gas is then introduced into the container in such a way that the internal pressure attains a value between 0.05 and 0.3 mbar, microwave energy then being applied with a power of approximately 300 W, causing the creation of a deposit plasma that is maintained for a duration of one second, the microwave energy and the gas flow being cut off afterwards.

10 15. Application as claimed in claim 13 or 14, **characterised in that** a flow of tetrafluoroethane-1,1,1,2 precursor gas is introduced into the container in such a way that the internal pressure attains a value between 0.05 and 0.3 mbar, microwave energy then being applied with a power of approximately 300 W, causing the creation of a deposit plasma that is maintained for a duration of six seconds, after which the microwave energy and gas flow are cut off.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3485666 A [0021]
- US 3442686 A [0021]
- US 4756964 A [0021]
- WO 9949991 A [0021]
- US 4830873 A [0021]
- WO 03035154 A [0022]
- US 4869922 A [0023]
- DE 3027531 [0030]
- DE 3908418 [0030]
- EP 0739655 A [0030]
- US 4536271 A [0035]
- EP 0460966 A [0035]