

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 février 2013 (07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/017783 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C23G 5/00 (2006.01) *B08B 7/00* (2006.01)
B21B 45/02 (2006.01) *B05D 3/14* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/051773

(22) Date de dépôt international :

26 juillet 2012 (26.07.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1157111 3 août 2011 (03.08.2011) FR

(71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **CELINI LESTRADE, Natacha** [FR/FR]; 3 rue du Général de Gaulle, F-92330 Sceaux (FR). **COCOLIOS, Panayotis** [FR/FR]; 92 rue de l'Acquisition, F-78830 Bullion (FR). **RAMES-LANGLADE, Géraldine** [FR/FR]; 61 bis rue Joseph Bertrand, F-78220 Viroflay (FR).

(74) **Mandataire** : **MELLUL-BENDELAC, Sylvie**; L'air Liquide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))



WO 2013/017783 A1

(54) **Title** : PROCESS FOR PREPARING ALUMINIUM OR TIN/CHROMIUM SURFACES BY ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENT FOR THE DEPOSITION OF COATINGS WITHOUT ADHESION PROMOTERS

(54) **Titre** : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SURFACES D'ALUMINIUM OU D'ÉTAIN/CHROME PAR TRAITEMENT PAR PLASMA ATMOSPHÉRIQUE POUR LE DÉPÔT DE REVÊTEMENTS SANS PROMOTEURS D'ADHÉRENCE

(57) **Abstract** : The invention relates to a process for the surface treatment of substrates made of aluminium or of aluminium alloys or of tin/chromium alloys, which makes it possible in particular to functionalize this surface in order to promote the adhesion with subsequent coatings, according to which the surface of the substrates is exposed to several successive plasmas generated at atmospheric pressure in suitable nitrogen-based gas mixtures.

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un procédé de traitement de surface de substrats en aluminium ou en alliages d'aluminium ou en alliages étain/chrome, permettant notamment de fonctionnaliser cette surface pour favoriser l'adhésion avec des revêtements ultérieurs, selon lequel on expose la surface des substrats à plusieurs plasmas successifs générés à pression atmosphérique dans des mélanges gazeux appropriés à base d'azote.

Procédé de préparation de surfaces d'aluminium ou d'étain/chrome par traitement par plasma atmosphérique pour le dépôt de revêtements sans promoteurs d'adhérence

5 La présente invention concerne le domaine des procédés de traitement de surface de produits métalliques et s'intéresse tout particulièrement aux produits en aluminium, en alliages d'aluminium ou encore en alliages d'étain/chrome.

Elle s'attache notamment à proposer un procédé de préparation et
10 fonctionnalisation de surfaces de tels métaux ou alliages par plasma atmosphérique pour le dépôt de revêtements (encres, vernis, peinture) sans promoteurs d'adhérence.

Les métaux et alliages cités ci-dessus présentent un ensemble de
15 propriétés qui en font des matériaux actuellement utilisés dans une grande variété d'applications dans des secteurs industriels tels que l'emballage agroalimentaire et pharmaceutique, le transport, le bâtiment, l'électroménager etc.

On sait néanmoins que ces matériaux métalliques, quelle que soit
20 la forme sous laquelle ils se présentent, possèdent en surface une contamination organique qui peut être importante (jusqu'à atteindre de l'ordre de 30% de carbone en surface). On peut dès lors considérer que ces matériaux sont en fait multicouches, constitués du matériau métallique lui-même, recouvert d'une couche organique.

25 Ainsi à titre d'exemple, les produits finis en aluminium sont issus de deux grands types de transformation : la première transforme le métal brut en produits semi-finis (feuilles minces souples, bandes ou plaques rigides, lingots, billettes) qui seront eux-mêmes transformés ultérieurement lors d'une deuxième transformation pour conduire aux produits finis qui seront ensuite
30 mis en forme par des opérations diverses telles que le pliage, le perçage, le découpage, la mise en peinture etc.

Ainsi, la fabrication de produits semi-finis tels que les feuilles d'aluminium minces (vendues sous forme de bobines) résulte de la solidification de l'aluminium liquide par un processus de coulée suivi

d'opérations de laminage. Le laminage est une opération qui consiste à écraser et/ou étirer, plusieurs fois de suite, entre des cylindres, les bandes épaisses obtenues par coulée afin de planifier leur surface et de réduire leur épaisseur jusqu'à obtenir celle requise par l'application (typiquement de 6
5 microns à quelques dixième de millimètres).

Lors de cette opération, l'utilisation de lubrifiants, appliqués en grande quantité sur la surface des bandes est inéluctable car ils évitent d'endommager les bandes (rayures, griffures..) par contact direct avec les cylindres, et de plus, ils minimisent les coefficients de frottement et donc
10 diminuent l'énergie nécessaire au laminage. Cependant, ils laissent en surface une contamination organique qu'il conviendra d'éliminer ou de modifier avant de procéder à la deuxième transformation.

Comme mentionné ci-dessus, les substrats métalliques visés par la
15 présente invention, et notamment les bandes d'aluminium, vont subir classiquement en aval une deuxième transformation telle que laquage, vernissage, impression, pliage, etc... A titre d'exemple, on observe dans certaines industries la mise en peinture des bandes avant leur mise en forme.

Pour garantir l'adhésion de la peinture sur la surface métallique,
20 cette industrie met alors traditionnellement en œuvre un « promoteur d'adhérence » qui est appliqué avant la peinture.

Afin d'obtenir une bonne adhérence entre la surface métallique et le revêtement (promoteur d'adhérence, peinture, encre, colle), il est impératif de préparer la surface.
25

Un certain nombre de techniques de préparation de surface des métaux et alliages visés ici (l'aluminium et ses alliages ainsi que les alliages d'étain/chrome) avant le dépôt d'enduits (promoteurs d'adhérence, peintures, laques et vernis) sont rapportées dans la littérature.

30 On peut notamment citer les techniques suivantes :

i) le prétraitement par voie chimique par solvants ou en phase aqueuse :

Le nettoyage chimique par solvants consiste à utiliser des solvants organiques de diverses natures tels que les solvants chlorés et chlorofluorés,

les hydrocarbures, les dérivés oxygénés, ou encore les terpènes. Il est effectué soit par immersion de la bande dans les solvants à l'état liquide à froid ou à chaud, soit par projection de la phase vapeur des solvants ou soit successivement selon ces deux méthodes. Ils sont d'excellents nettoyeurs et
5 éliminent rapidement et efficacement les résidus de lubrifiants présents à la surface des bandes d'aluminium. Cependant, ils sont très inflammables dans leur majorité et nécessitent des précautions très particulières de mise en œuvre.

Néanmoins, après avoir connu un essor important, l'utilisation de
10 solvants organiques est maintenant limitée en raison des nuisances qu'ils peuvent aussi occasionner, tant sur la santé des opérateurs que sur l'environnement (destruction de la couche d'ozone). Certains solvants sont même interdits comme les dérivés chlorés et fluorés. Même si les machines sont étanches et les aires de travail bien ventilées, ces solvants sont nocifs et
15 toxiques pour la santé humaine. De plus, les composés organiques volatils doivent être détruits ou recyclés ce qui engendre un surcoût non négligeable.

Une alternative à l'utilisation de solvants organiques est le nettoyage chimique par des solutions alcalines qui sont des mélanges à base de phosphates, de silicates, d'hydroxydes, et de tensioactifs. Le nettoyage est
20 effectué par immersion de la bande en défilement continu dans des bains de solutions chauffées entre 50 et 70°C.

Ces solutions aqueuses agissent efficacement sur les graisses mais à la différence des solvants organiques, elles sont difficiles à mettre en œuvre. En effet, contrairement aux solvants, capables de dissoudre un large
25 spectre de souillures, les solutions aqueuses qui agissent par plusieurs mécanismes physico-chimiques, doivent être adaptées aux caractéristiques des contaminants à éliminer.

De plus, l'utilisation de solutions aqueuses requiert, après nettoyage, un rinçage rigoureux de la bande qui, en sortie du bain aqueux,
30 est recouverte d'une pellicule de tensioactifs qui peut nuire aux opérations ultérieures si elle n'est pas éliminée. Cette étape de rinçage est suivie d'un séchage ; étape indispensable du fait de la susceptibilité des métaux à la corrosion en présence d'humidité.

On voit donc que ce mode de nettoyage implique des opérations supplémentaires (rinçage et séchage) mettant en œuvre des volumes de bains importants et consommatrices d'énergie.

De plus, ce mode entraîne la génération d'effluents aux étapes de
5 nettoyage et de rinçage contenant des huiles, des sels inorganiques, des composés organiques, et même des métaux, qu'il est nécessaire de traiter avant rejet. Vis-à-vis de l'environnement, ce mode n'est donc pas satisfaisant. Enfin, vis-à-vis de la santé humaine, l'utilisation de ces produits peut présenter un risque du fait de leur caractère caustique et irritant.

10 Un autre inconvénient qu'il faut noter est la nécessité de disposer d'un espace important puisqu'une ligne d'enduction comprend au moins deux bains de nettoyage et trois bains de rinçage en cascade ; ce qui correspond à une longueur de plusieurs dizaines de mètres.

15 Outre que ces méthodes en phase liquide posent incontestablement des problèmes liés aux normes de respect de l'environnement qui sont de plus en plus sévères, il faut aussi signaler que l'application de ces méthodes se révèle très pointue et difficile à contrôler. Dans ce contexte, une deuxième catégorie de méthodes de traitement de
20 surface métalliques a fait son apparition depuis les années 1990, elles sont qualifiées de méthodes « par voie sèche ».

j) les traitements « par voie sèche » :

Un tel traitement dit « par voie sèche », apparu récemment sur le marché, consiste à traiter la surface des produits par plasma.

25 L'une des caractéristiques d'un plasma est que ce traitement est un traitement d'extrême surface. Seuls les premiers nanomètres du matériau sont impactés. Ainsi, dans le cas présent, cela revient à traiter la couche organique du dit matériau avec pour double-objectif l'amélioration de l'adhésion entre la couche organique et l'alliage ainsi que l'amélioration de
30 l'adhésion entre la couche organique et l'enduit. La technique du plasma sur les surfaces polymère est un procédé dit sec permettant de modifier les énergies de surface, la perméabilité, la conductivité de surface, la biocompatibilité et l'adhésion d'autres matériaux tels que les métaux. La caractéristique majeure de cette technique est que les propriétés de surface

du matériau sont modifiées sans aucun effet sur les propriétés de volume de ce dernier (propriétés mécaniques par exemple).

Les particules énergétiques et photons générés dans le plasma interagissent fortement avec la surface, le plus souvent par une chimie radicalaire. Trois effets majeurs sont généralement observés

1) L'effet «nettoyage» par un procédé d'ablation (correspondant à l'enlèvement de la contamination organique comme les poussières, les résidus liés au procédé précédent).

2) La réticulation qui renforce la cohésion de l'extrême surface.

3) La fonctionnalisation de la surface apportée par des fonctions covalentes, hydrophiles (fonctions azotées, hydroxyles par exemple).

Lors d'un traitement plasma, généralement toutes ces réactions se passent en synergie. Généralement, par exemple, pour des applications telles que l'adhésion (de polymères, de métaux), des groupements fonctionnels polaires sont greffés en surface.

Une technologie de cette catégorie, appelée « Openair » a été développée par la société Plasmatreat et a fait l'objet de publications. Le plasma est généré à pression atmosphérique dans de l'air et est émis sous forme d'un jet au travers d'une buse. La surface à traiter défile dans le jet plasma.

Cette technologie présente a priori des avantages économiques et environnementaux intéressants. En effet, ce mode de traitement n'utilise pas de produits chimiques et ne génère pas d'effluents. De plus, il est plus efficace que les modes de nettoyage chimique car en plus d'éliminer les contaminations organiques, le plasma active la surface d'aluminium ; ce qui favorise l'adhésion avec des revêtements ultérieurs.

Cependant, c'est un procédé qui reste onéreux. En effet, le coût d'une buse est élevé et le jet plasma ne traite qu'une largeur de quelques mm environ. Par conséquent, le traitement d'une bande de laize industrielle requiert l'utilisation d'une dizaine voire d'une centaine de buses à placer les unes à côté des autres ; ce qui rend cette technique de traitement chère. De plus, l'interruption de fonctionnement suite à une panne mécanique ou

électrique d'une des buses, donnera lieu à des sections non traitées de la bande, ce qui conduira à des rebus importants.

On note également qu'il existe un procédé développé par la société
5 EBG ELEKTROMAGNET WERKSTOFFE (voir le document EP-572780),
utilisant un mélange gazeux réducteur. Ce procédé consiste à projeter un
mélange constitué d'azote, d'hydrogène et de vapeur d'eau porté à haute
température (entre 750 et 950 °C), sur la bande d'aluminium préalablement
10 chauffée entre 250 et 500°C. On n'est donc pas ici en présence d'un plasma,
le procédé utilise un mélange de gaz N₂/H₂O/H₂ chauffé dans la gamme de
température ci-dessus mentionné, et projeté sur la surface. Dans cette
technique, ce sont l'effet réducteur de l'hydrogène, l'effet oxydant de l'eau et
l'effet thermique qui semble-t-il d'après l'auteur permet d'éliminer les graisses.

La vapeur d'eau permet de transformer les résidus vaporisés
15 contenant du carbone en CO et CO₂. L'angle de projection du mélange
gazeux riche en hydrogène (entre 31 et 100% en volume) est tel que le
courant de rebond est utilisé pour évacuer les vapeurs d'huile. Il est clair que
du fait que l'hydrogène est un gaz inflammable (sa plage d'inflammabilité
dans l'air est entre 4% et 74,5%), ce procédé ne peut pas être employé
20 industriellement dans des conditions de sécurité satisfaisantes.

Il a également été proposé des traitements de surface par plasma
sous basse pression, en vue d'introduire à la surface du métal des
fonctionnalités/groupements chimiques non explicitées facilitant la dite
adhésion. Cette méthode est en première approche très attractive car elle
25 présente l'avantage d'un très bon respect de l'environnement, mais sa forte
potentialité ne peut occulter ses inconvénients majeurs liés au fait qu'elle est
pratiquée sous pression réduite donc en mode discontinu, et est donc
incompatible avec le traitement des grandes surfaces ou encore avec des
cadences de production élevées qui doivent être mises en œuvre en mode
30 continu.

On peut également citer dans cette catégorie de traitements par
voie sèche les traitements de surface par décharge électrique à pression
atmosphérique.

Mais force est de constater que pour obtenir une bonne adhésion du primaire d'adhérence après un traitement plasma, dans la plupart des cas, il est nécessaire de travailler sur une surface contenant une très faible contamination organique (quantité typiquement comprise entre 3% et 8 % de carbone atomique).

Comme on le verra plus en détails dans ce qui suit, la présente invention s'attache à proposer un procédé capable d'améliorer la préparation de surface de telles surfaces de substrats en aluminium, en alliages d'aluminium ou encore en alliages d'étain/chromes, et notamment de fonctionnaliser cette surface pour favoriser l'adhésion avec des revêtements organiques ultérieurs (peintures, encres, vernis..), ceci sans promoteurs d'adhérence, et comme on va le voir elle propose pour cela d'exposer la surface des substrats à plusieurs plasmas successifs, générés à pression atmosphérique dans des mélanges gazeux appropriés à base d'azote.

Ces traitements ont une triple finalité puisqu'en jouant sur la nature des gaz du mélange gazeux, ils vont être capables simultanément :

- 1) de réticuler la couche organique en la transformant en une couche cohésive,
- 2) d'oxyder la contamination organique présente en surface en incorporant des fonctions oxygénées en surface,
- 3) de fonctionnaliser cette surface en greffant des fonctions covalentes telles que des fonctions azotées.

Et comme on le démontrera ci-dessous, le traitement de surface réalisé selon l'invention permet de réaliser ensuite le dépôt de revêtements (encres, vernis, peinture) sans utiliser de promoteurs d'adhérence.

Les mélanges gazeux qui sont utilisés selon l'invention pour fonctionnaliser la surface sont préférentiellement les mélanges gazeux binaires ou ternaires suivants (appelés dans ce qui suit « mélanges gazeux de type I ») :

- 1) les mélanges N_2/N_2O
- 2) les mélanges N_2/O_2
- 3) les mélanges N_2/CO_2

- 4) les mélanges N_2/H_2
- 5) les mélanges N_2/SiH_4
- 6) les mélanges $N_2/N_2O/SiH_4$
- 7) les mélanges $N_2/H_2/SiH_4$
- 5 8) les mélanges N_2/H_2O
- 9) les mélanges $N_2/Isopropanol$

L'invention peut mettre en œuvre différentes configurations pour effectuer les traitements nécessaires, parmi lesquelles on peut citer les exemples de mise en œuvre illustratifs suivants, mettant en œuvre des successions de traitements :

- 1) on effectue trois traitements successifs selon la séquence suivante : corona air + plasma N_2/Ar + plasma d'un des mélanges gazeux de type I ;
- 15 2) on effectue deux traitements successifs selon la séquence suivante : corona air + plasma d'un des mélanges gazeux de type I ;
- 3) on effectue deux traitements successifs selon la séquence suivante : plasma N_2/Ar + plasma d'un des mélanges gazeux de type I.

20 Selon d'autres modes de mise en œuvre de l'invention, les mélanges gazeux ternaires ou quaternaires (dits « mélanges gazeux de type II ») suivants sont également envisagés selon l'invention :

- 1) les mélanges $N_2/Ar/N_2O$
- 2) les mélanges $N_2/Ar/O_2$
- 25 3) les mélanges $N_2/Ar/CO_2$
- 4) les mélanges $N_2/Ar/H_2$
- 5) les mélanges $N_2/Ar/SiH_4$
- 6) les mélanges $N_2/Ar/N_2O/SiH_4$
- 7) les mélanges $N_2/Ar/H_2/SiH_4$
- 30 8) les mélanges $N_2/Ar/H_2O$
- 9) les mélanges $N_2/Ar/Isopropanol$

Les mélanges gazeux cités ci-dessus, qu'ils soient de type I ou de type II, sont des mélanges d'azote et de gaz dopants dans lesquels la concentration maximale de chacun des dopants est préférentiellement de :

- 5 1) 0.01 à 50 % pour l'argon, et de préférence dans la gamme allant de 10 à 40 % et encore plus préférentiellement de 20 à 30%;
- 2) 0.01 à 10% pour le N₂O, et de préférence dans la gamme allant de 0,5 à 2% ;
- 10 3) 50 à 30000 ppm pour H₂, et de préférence dans la gamme allant de 0,5 à 1% ;
- 4) 0.01 à 15 % pour H₂O, et de préférence dans la gamme allant de 1,5 à 3 % ;
- 5) 0.01 à 30 % pour l'Isopropanol, et de préférence dans la gamme allant de 3 à 5 % ;
- 15 6) 30 à 30000 ppm pour SiH₄, et de préférence dans la gamme allant de 0,2 à 0,6 % .
- 7) 0,01 à 10 % pour CO₂, préférentiellement entre 0,5 et 2 %.
- 20 8) 0,01 à 20% pour l'oxygène, préférentiellement entre 0,5 et 3 %.

A titre illustratif, les puissances spécifiques utilisées pour effectuer le traitement varient de 50 à 500 W.min/m² et sont de préférence voisines de 400 W.min/m² pour le corona air (traitement air) et de préférence voisines de 25 200 W.min/m² également pour les traitements plasma avec les mélanges gazeux de type I et II.

La présente invention concerne alors un procédé de traitement de surface de substrats en aluminium ou en alliages d'aluminium ou en alliages étain/chrome, permettant notamment de fonctionnaliser cette surface pour 30 favoriser l'adhésion avec des revêtements ultérieurs, selon lequel on expose la surface des substrats à plusieurs plasmas successifs générés à pression atmosphérique dans des mélanges gazeux appropriés à base d'azote, au moins un desdits plasmas successifs étant généré dans un mélange gazeux comprenant de l'azote et un ou plusieurs gaz oxydant et/ou réducteur, et où :

- un ou plusieurs desdits plasmas est générés dans l'air, ou un mélange N₂/Argon, ou un mélange à base de N₂O, ou un mélange à base de SiH₄, ou un mélange à base de H₂, ou leurs mélanges ; et

5 - un ou plusieurs desdits plasmas est généré dans un mélange gazeux choisi parmi :

- les mélanges N₂/N₂O

- les mélanges N₂/O₂

- les mélanges N₂/CO₂

- les mélanges N₂/H₂

10 - les mélanges N₂/SiH₄

- les mélanges N₂/N₂O/SiH₄

- les mélanges N₂/H₂/SiH₄

- les mélanges N₂/H₂O

- les mélanges N₂/Isopropanol

15 (mélanges gazeux dits de type I)

ou dans un mélange gazeux choisi parmi :

- les mélanges N₂/Ar/N₂O

- les mélanges N₂/Ar/O₂

20 - les mélanges N₂/Ar/CO₂

- les mélanges N₂/Ar/H₂

- les mélanges N₂/Ar/SiH₄

- les mélanges N₂/Ar/N₂O/SiH₄

- les mélanges N₂/Ar/H₂/SiH₄

25 - les mélanges N₂/Ar/H₂O

- les mélanges N₂/Ar/Isopropanol.

(mélanges gazeux dits de type II)

30 Par rapport aux solutions existantes, le procédé de traitement de surface selon l'invention présente les avantages suivants :

- il est facile à mettre en œuvre,

- il est compact et requiert peu d'espace,

- il est parfaitement adapté aux vitesses des lignes

d'enduction utilisées dans cette industrie,

- il n'utilise ni solvants ni solutions aqueuses et par conséquent :

- o n'engendre pas d'effluents liquides,
- o n'entraîne pas la formation de COV,

5 - il ne présente pas de risques pour la santé humaine : les dopants utilisés dans la gamme des concentrations recommandée ne sont pas toxiques et les effluents gazeux sont aspirés pour ne pas être rejetés dans l'aire de travail,

- il coûte moins cher,

10 - il est efficace car il permet de greffer des fonctions chimiques qui vont favoriser l'adhésion avec les revêtements organiques qui y seront déposés par la suite sans promoteurs d'adhérence.

15 On relate ci-dessous plusieurs séries d'essais de mise en œuvre de l'invention, réalisés à l'aide d'un traiteur de type classique comprenant un bloc d'électrodes connecté à une tension d'alimentation de plusieurs kV (haute tension), et muni de couteaux d'azote en entrée et en sortie de traiteur pour contrôler l'atmosphère de traitement.

20 L'expérience a montré que les conditions opératoires pratiquées, et notamment de vitesse de défilement (voisine de 10 m/mn), permettaient à l'aide d'un tel traiteur de limiter suffisamment les entrées d'air et ainsi d'obtenir une teneur en oxygène résiduelle dans la zone de traitement suffisamment faible (de l'ordre de 50 à 100 ppm).

25 On peut signaler que pour une ligne d'enduction fonctionnant à des vitesses de défilement plus élevées (typiquement d'au moins 50 m/min), il est possible d'utiliser des équipements plus élaborés, plus performants en termes d'élimination de couche limite et de contrôle d'atmosphère, et notamment ceux décrits dans le document EP-1 348 039, au nom de la Demanderesse.

30

Le traiteur utilisé ici pour ces essais comprenait alors :

- un réacteur de traitement comportant deux électrodes excitatrices entre lesquelles peut être disposée la pièce à traiter, dont l'une des électrodes est recouverte d'un matériau diélectrique et l'autre électrode (dite contre-

électrode) est un bloc d'électrodes en céramique placé au dessus de la pièce à traiter

- une source d'alimentation du réacteur en un gaz de traitement à la pression atmosphérique

5 - une source d'alimentation en tension raccordée aux électrodes excitatrices et pouvant délivrer à ces dernières une tension d'alimentation, le dispositif se caractérisant en ce que la source d'alimentation en tension est apte à délivrer une tension alternative adaptée pour provoquer l'apparition d'une décharge dans le gaz de traitement

10 - un système d'aspiration d'air et un système d'injection de mélanges gazeux connecté au bloc d'électrodes (le premier système est utilisé pour le mode corona : l'air est aspiré au travers de l'espace inter-électrode alors que le deuxième est utilisé pour injecter des mélanges gazeux dans l'espace inter-électrode)

15 - des fentes (couteaux) d'injection d'azote placées en entrée et en sortie du bloc d'électrodes utilisées pour réduire la teneur en oxygène dans l'espace inter-électrode

- le bloc d'électrodes est connecté à un panneau mélangeur de gaz ainsi qu'à un générateur électrique via un transformateur. Le panneau
20 mélangeur de gaz permet de préparer les mélanges gazeux requis et de les injecter dans le bloc d'électrodes au débit désiré, le générateur permet pour sa part d'engendrer la décharge électrique.

On l'aura compris, une installation industrielle comprendra préférentiellement plusieurs blocs d'électrodes placés les uns à côté des
25 autres ; chacun ayant un système d'injection propre qui permet d'injecter des mélanges gazeux différents et d'effectuer l'ensemble des traitements visés en un seul passage.

Le débit total d'azote injecté dans les fentes d'entrée et de sortie est de 18 Nm³/h alors que celui injecté dans le bloc d'électrodes est de 6 ou 8
30 Nm³/h. Dans ces conditions, la concentration en oxygène mesurée dans l'espace inter-électrode est de 80 ppm.

La vitesse de défilement des plaques dans le plasma est de 10 m/min et les puissances électriques utilisées sont de 540 W et de 1400 W ; ce qui correspond à des puissances spécifiques de 150 et 400 W.min/m².

Relatons ici une première série d'essais, réalisés avec des plaques d'alliages aluminium, spécifiquement des plaques minces alliages d'aluminium (avec une épaisseur de 0,02 mm) recouvertes d'une pellicule de graisse. La présence de graisse à la surface est détectée par le taux de carbone mesuré par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface d'alliages aluminium est caractérisé par des mesures d'énergie de surface et des mesures d'angles de contact.

10 L'énergie de surface est mesurée juste après le traitement en utilisant des encres calibrées selon la procédure DIN ISO 8296 en accord avec le test ASTM D2578-84.

L'angle de contact de la goutte d'eau est déterminé selon la procédure DIN ISO8296 en accord avec la norme ASTM D2578-84.

15 Un enduit (peinture, encre, vernis) est déposé sur cette surface traitée par le procédé sans utiliser de promoteurs d'adhérence. L'enduit est déposé avec un applicateur KPrinting Proof (de marque RKPrint Coat). Le mode de séchage de l'enduit est fonction de la nature de l'enduit.

20 L'adhésion de l'enduit sur ces surfaces d'alliages d'aluminium traitées par le procédé est évaluée selon le test ASTM D 3359. Deux types d'adhésifs sont utilisés : l'un est un adhésif de nature acrylique référencé 3M810 et l'autre est un adhésif de nature silicone référencé 3M600 (les deux produits par 3M). L'adhésion de l'enduit sur le substrat est évaluée selon une échelle variant de 0 à 5 ; 0 correspond à une mauvaise adhésion de l'enduit sur le substrat (ce qui signifie que la totalité de l'enduit est transférée sur le film adhésive lors du test de pelage) et 5 à une adhésion parfaite de l'enduit sur le substrat, dans ce dernier cas l'enduit adhère parfaitement au substrat, l'enduit n'est pas transféré sur l'adhésif.

30 Nous cherchons à obtenir grâce à l'invention une adhésion parfaite soit un niveau d'adhésion égal à 5 et ce pour les deux types d'adhésifs.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus en termes d'énergies de surface, d'angles de contact et en termes de concentration

d'atomes de carbone mesurés à la surface sont rassemblés dans le Tableau I ci-dessous.

<i>Essai</i>	<i>1^{er} traitement</i>	<i>2^{ème} traitement</i>				
<i>Réf essais</i>	<i>Nature des dopants dans N₂</i>	<i>Nature des dopants dans N₂</i>	<i>Conc. Des dopants dans N₂ (ppm)</i>	<i>% carbone</i>	<i>σ(mN/m)</i>	<i>θ(°) H₂O</i>
1	Aucun	Aucun	Aucun	19	30	92,5
2	Corona air	Aucun	Aucun	10,8	≥ 105	28,6
3	Corona air	Ar/N ₂ O	20% Ar/500 ppm N ₂ O	Non mesuré	≥ 105	29,7
4	Aucun	Ar/N ₂ O	20% Ar/500 ppm N ₂ O	Non mesuré	≥ 105	46
5	Aucun	N ₂ O	500	Non mesuré	≥ 105	41
6	Corona air	N ₂ O	500	9,4	≥ 105	29,3
7	Corona air	N ₂ O	250	Non mesuré	≥ 105	28
8	Corona air	O ₂	500	Non mesuré	≥ 105	27,6
9	Corona air	CO ₂	500	Non mesuré	≥ 105	29,4
10	Corona air	Isopropanol	1000	Non mesuré	≥ 105	33,4
11	Corona air	H ₂ O	2000	Non mesuré	≥ 105	33,5
12	Corona air	N ₂ O/H ₂ O	500ppm N ₂ O/2000ppm H ₂ O	Non mesuré	≥ 105	32,4
13	Aucun	N ₂ O/H ₂ O	500ppm N ₂ O/2000ppm H ₂ O	Non mesuré	≥ 105	49,6

Tableau I : Conditions opératoires des traitements effectués : taux de carbone obtenu, énergies de surface et angles de contact

Ces résultats selon les essais 2 et 6 montrent que le traitement plasma selon l'invention permet de diminuer le taux de carbone à la surface, spécifiquement les derniers résidus organiques présents à la surface.

Parmi les différents traitements plasma, celui correspondant à un traitement corona ou celui à base de N_2O précédé d'un traitement corona permettent de réduire fortement le taux de carbone, i.e. les derniers résidus de graisse présents à la surface.

5 Les résultats des essais (2 à 13) montrent que le traitement plasma selon l'invention permet de diminuer l'angle de contact de la surface et d'augmenter l'énergie de surface.

D'après ces essais (2 à 13), quelle que soit la nature du dopant mis en œuvre, l'énergie de surface est supérieure à 105 mN/m.

10 Selon ces essais, quelle que soit la nature du dopant, l'angle de contact de la goutte d'eau est voisin de 30° . Le procédé permet d'activer la surface, la surface activée devient hydrophile.

Cependant, d'après les résultats obtenus pour les essais 4, 5 et 13, on note qu'un traitement plasma sans prétraitement corona ne permet pas d'atteindre sur les échantillons testés un angle de contact de 30° , avec cependant une énergie de surface supérieure à 105 mN/m.

20 Compte-tenu des valeurs d'énergies de surface et d'angles de contact pour les essais (2 à 5) et (7 à 13), tout laisse à penser que pour ces conditions de traitement selon l'invention, le taux de carbone est réduit comme pour le cas de l'essai 6.

25 Le procédé selon l'invention permet de préparer la surface afin d'adhérer avec l'enduit et ce, sans utiliser d'additifs et notamment des promoteurs d'adhérence (primaires). Les résultats obtenus en termes d'adhésion d'un enduit (ici une encre) évaluée par le test d'arrachage comparé pour certains essais au pourcentage en carbone sont rassemblés dans le Tableau II ci-après. Dans cette exemple, l'enduit est une encre de couleur bleue base solvant référencé SUNPED fournie par Sun Chemical.

30

Ces résultats montrent que le traitement plasma selon l'invention modifie la qualité de l'adhésion de cet enduit. Globalement, tous les essais effectués d'après le procédé montrent une amélioration de l'adhésion de l'enduit. La qualité de l'adhésion dépend des recettes du procédé. Selon les

essais 6 et 8 (avec O₂ ou N₂O) le procédé permet d'obtenir une adhésion élevée, et ce sans utiliser de promoteurs d'adhérence.

Essai	1 ^{er} traitement	2 ^{ème} traitement		Résultats niveau adhésion 1 heure après le traitement		
		Nature des dopants dans N ₂	Conc. Des dopants dans N ₂ (ppm)	Avec adhésif 3M810	Avec adhésif 3M600	% carbone
Réf essais	Traitement corona					
1	Non	Aucun	Aucun	0	0	19
2	Oui	Aucun	Aucun	3	2	10,8
3	Oui	Ar/N ₂ O	20% Ar/500 ppm N ₂ O	4	3	9,4
4	Non	Ar/N ₂ O	20% Ar/500 ppm N ₂ O	3	2	Non mesuré
5	Non	N ₂ O	500	4	3	Non mesuré
6	Oui	N ₂ O	500	5	5	Non mesuré
7	Oui	N ₂ O	250	3	2	Non mesuré
8	Oui	O ₂	500	5	4	Non mesuré
9	Oui	CO ₂	500	4	3	Non mesuré
10	Oui	Isopropanol	1000	5	4	Non mesuré
11	Oui	H ₂ O	2000	5	3	Non mesuré
12	Oui	N ₂ O/H ₂ O	500ppm N ₂ O/2000ppm H ₂ O	5	3	Non mesuré
13	Non	N ₂ O/H ₂ O	500ppm N ₂ O/2000ppm H ₂ O	5	3	Non mesuré

Tableau II : Conditions opératoires des traitements effectués, qualité de l'adhésion

5 de l'enduit et taux de carbone obtenus

En effet, les tests avec un adhésif de nature acrylique (donc polaire) et un autre adhésif de nature silicone (donc apolaire) donnent une bonne adhésion de cet enduit dans les deux cas. Cependant, un traitement sans prétraitement corona air selon l'essai 5 montre que dans le cas présent un prétraitement corona est préférable. Par ailleurs, le cas de l'essai 9 avec mise en oeuvre d'un traitement N₂-CO₂ donne une adhésion de qualité inférieure.

Un traitement selon le procédé de ce substrat métallique avec un oxydant tel que l'eau ou l'isopropanol donne une meilleure adhésion de cet enduit avec l'adhésif acrylique comparé à l'adhésif siliconé.

Les résultats d'adhésion d'un autre type d'enduit, ici une encre base solvant couleur blanche (référéncée EKLA fournie par Sun Chemical) sur le même type de substrat aluminium traité par le procédé est résumée dans le Tableau III ci-après.

Essai	1 ^{er} traitement	2 ^{ème} traitement		Résultats niveau adhésion 1 heure après le traitement	
	Traitement corona	Nature des dopants dans N ₂	Conc. Des dopants dans N ₂ (ppm)	Avec adhésif 3M810	Avec adhésif 3M600
1	Non	Aucun	Aucun	0	0
2	Oui	Aucun	Aucun	5	5
3	Oui	N ₂ O	1000 ppm	5	5
4	Oui	H ₂ /N ₂ O	500 ppm H ₂ 1000 ppm N ₂ O	5	5
5	Oui	N ₂ O	2000	5	5
6	Oui	N ₂ O	500	5	5
7	Oui	H ₂ O	2000	5	5
8	Oui	N ₂ O/H ₂ O	500ppm N ₂ O/2000ppm H ₂ O	5	5

Tableau III : Conditions opératoires des traitements effectués et qualité de l'adhésion

Ces résultats montrent que le procédé améliore également l'adhésion de cet enduit sur cette surface d'alliage aluminium traitée selon l'invention.

Nous pouvons constater qu'un traitement corona air permet d'améliorer cette

propriété. Mais compte-tenu de son caractère instable, il est plutôt recommandé de traiter ce substrat avec des recettes du procédé mettant en jeu d'autres types de gaz autre que l'air (corona) afin d'obtenir une surface plus pérenne. Il est en effet connu que le traitement corona d'une surface polymère (la graisse est assimilée à un polymère) permet de rompre les liaisons C-C et C-H pour donner à la surface des chaînes pendantes C°. Ces chaînes pendantes, en nombre important à la surface réagissent avec l'oxygène de l'air créant des surfaces instables en d'autres termes des surfaces dont les énergies de surface évoluent avec le temps d'exposition à l'air ambiant.

Le traitement selon le procédé permet également d'améliorer l'adhésion d'encres de type UV.

Par exemple, les résultats d'adhésion d'une encre UV de couleur bleue (référéncée Solarflex fournie par SunChemical) sont rassemblés dans le Tableau IV ci-dessous.

Essai	1 ^{er}	2 ^{ème} traitement		Résultats niveau adhésion 1 heure après le traitement	
	traitement	Nature des dopants dans N ₂	Conc. Des dopants dans N ₂ (ppm)	Avec adhésif 3M810	Avec adhésif 3M600
Réf essais	Traitement corona				
1	Non	Aucun	Aucun	0	0
2	Oui	Aucun	Aucun	2	2
3	Oui	Ar/N ₂ O	20% Ar/500 ppm N ₂ O	4	1
4	Non	Ar/N ₂ O	20% Ar/500 ppm N ₂ O	2	1
5	Oui	N ₂ O	500	5	3
6	Oui	N ₂ O	250	2	1
7	Oui	O ₂	500	3	2
8	Oui	CO ₂	500	5	3
9	Oui	Isopropanol	1000	5	1
10	Oui	H ₂ O	2000	5	1
11	Oui	N ₂ O/H ₂ O	500ppm N ₂ O/2000ppm H ₂ O	5	1
13	Non	N ₂ O/H ₂ O	500ppm N ₂ O/2000ppm H ₂ O	4	1

Tableau IV : Conditions opératoires des traitements effectués et qualité de l'adhésion de l'enduit

5 Ces résultats montrent que le procédé améliore l'adhésion de cet enduit sur cette surface aluminium. Et on note que la réalisation d'un prétraitement par corona air est très avantageuse pour améliorer l'adhésion. Les oxydants donnant les meilleurs adhésions demeurent le N₂O, l'isopropanol ou H₂O.

10 Relatons maintenant d'autres essais de mise en oeuvre de l'invention, qui ont été réalisés sur des plaques d'alliages étain/chrome, spécifiquement des plaques minces de cet alliage d'une épaisseur de 180 µm.

15 Le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface de cet alliage va être caractérisé par des mesures d'énergie de surface et des mesures d'angles de contact de l'eau.

Pour déterminer quantitativement la composition chimique de la surface et mettre en évidence l'effet du plasma, des analyses XPS ont été réalisées sur la surface initiale i.e non traitée et sur certaines surfaces traitées par plasma selon l'invention ou selon des exemples comparatifs. Ces analyses sont faites en angle normal (soit une profondeur d'analyse de 10 nm).

20 L'énergie de surface (σ) est mesurée juste après le traitement, 7 jours après le traitement et 30 jours après le traitement en utilisant des encres calibrées selon la procédure DIN ISO 8296 en accord avec le test ASTM D2578-84.

L'angle de contact de la goutte d'eau (θ) est déterminé selon la procédure DIN ISO8296 en accord avec la norme ASTM D2578-84.

30 Une encre UV est déposée selon une procédure définie sur cette surface avant traitement plasma, juste après le traitement plasma ainsi que 7, 14 et 30 jours après le traitement plasma sans utiliser de promoteurs d'adhérence.

Un test d'adhésion est ensuite réalisé : un adhésif est déposé sur cette surface, cet adhésif est arraché de la surface en respectant un angle de 180°. Comme déjà mentionné précédemment, le niveau d'adhésion est défini selon une échelle allant de 0 à 5, 5 correspondant à une adhésion parfaite de l'encre sur la surface métallique, dans ces conditions, toute l'encre reste sur la surface métallique.

L'approche des traitements proposés selon l'invention est de traiter cet alliage métallique constitué du substrat métallique et d'une couche carbonée en rendant la couche carbonée (généralement le point faible de l'adhésion) cohésive pour permettre l'accrochage d'enduits sans utiliser de primaires liquides.

Les conditions opératoires pour le traitement de ces alliages étain/chrome sont rassemblées dans le **Tableau V** ci-dessous.

Essai	1 ^{er} traitement			2 ^{ème} traitement		
	Nature des dopants dans N ₂	Concentration des dopants dans N ₂ (ppm)	Dosage (W.min/m ²)	Nature des dopants dans N ₂	Concentration des dopants dans N ₂ (ppm)	Dosage (W.min/m ²)
1	Corona air	Aucun	150	Aucun	Aucun	Aucun
2	Corona air	Aucun	150	H ₂	150	150
3	Corona air	Aucun	150	H ₂	300	150
4	Corona air	Aucun	150	H ₂	500	150
5	Corona air	Aucun	150	N ₂ O	150	150
6	Corona air	Aucun	150	N ₂ O	300	150
7	Corona air	Aucun	150	N ₂ O	500	150
8	Corona air	Aucun	150	TEOS	250	150
9	Corona air	Aucun	150	TEOS	500	150
10	Corona air	Aucun	150	TEOS	1000	150
11	Corona air	Aucun	150	H ₂ O	1000	150
12	Corona air	Aucun	150	H ₂ O	2000	150
13	Corona air	Aucun	150	H ₂ O	5000	150

Tableau V : Conditions opératoires pour le traitement plasma de l'alliage (étain/chrome) - *TEOS= TétraEthoxySilane*

Dans le **Tableau VI**, sont listées les mesures d'énergie de surface, d'angles de contact de la surface d'étain/chrome juste après le traitement plasma. L'effet de vieillissement y figure également, ces valeurs sont données pour 7 et 30 jours après le dit traitement.

Ref essai°	σ_0	σ_7	σ_{30}	θ_0	θ_7	θ_{30}
0	30	30	30	81.5 ±1.0	81.5 ±1.0	81.5 ±1.0
1	34	32	34	63.8 ±1.0	72.8 ±5.5	70.9 ±2.1
2	58	52	54	40.1 ±3.2	53.1 ±3.1	48.8 ±2.1
3	58	54	54	39.7 ±3.1	50.0 ±1.2	52.5 ±1.0
4	46	44	44	46.0 ±1.5	58.6 ±3.4	58.0 ±1.9
5	58	54	52	38.5 ±1.4	51.5 ±0.8	55.2 ±1.3
6	58	56	54	39.1 ±1.1	48.4 ±0.8	49.4 ±1.3
7	42	42	44	53.4 ±1.2	60.3 ±2.6	58.0 ±1.1
8	38	40	46	67.5 ±2.5	59.0 ±6.2	53.5 ±1.7
9	36	38	42	74.9 ±3.1	64.4 ±1.3	52.5 ±1.0
10	32	34	38	78.9 ±1.9	66.3 ±0.7	58.4 ±1.3
11	76	56	54	29.0 ±1.6	45.8 ±2.5	49.5 ±0.5
12	60	58	54	34.5 ±1.7	45.3 ±1.0	49.8 ±1.5
13	58	58	54	39.3 ±2.2	45.5 ±1.4	49.9 ±2.6

Tableau VI : Energies de surface et angles de contact de la surface (étain/chrome) avant et après traitement plasma (la Ref essai 0 correspond à la surface non traitée)

Nous constatons que quel que soit le traitement plasma (traitement corona suivi ou non d'un traitement avec dopants), l'angle de contact avec l'eau diminue juste après le traitement, expliqué par l'effet oxydant du traitement. On peut alors penser que l'on a généré la présence de fonctions oxygénées après le traitement. Des analyses XPS sur ces surfaces viennent corroborer cette hypothèse (voir ci-dessous).

Les différents mélanges gazeux n'ont pas le même pouvoir d'oxydation. En effet, le traitement corona air seul semble le moins efficace (essai 1) : on passe de 81,5° avant traitement à 63,8° après traitement corona air. Tous les autres mélanges de gaz, sauf le cas du mélange N₂/TEOS, diminuent fortement l'angle de contact de l'eau.

D'après les résultats rapportés ci-dessus, on peut classer ces mélanges de gaz d'après leur pouvoir oxydant selon l'échelle suivante H₂O > N₂/N₂O ≈ N₂/H₂ > N₂/TEOS > corona air. Étonnamment, les gaz N₂O et H₂ ont un pouvoir d'oxydation sur cette surface très voisin.

Au cours du temps, toutes ces surfaces vieillissent, leurs angles de contact augmentant au cours du temps. Concernant les mélanges à base de N₂/H₂O (essais 11, 12, 13), ces surfaces se stabilisent au bout de 7 jours pour atteindre une valeur plateau autour de 45° et ce, quelle que soit la concentration de ce dopant dans N₂ (concentrations comprises entre 1000 et 5000 ppm). Pour les autres dopants, les valeurs d'angles de contact sont un peu plus élevées sauf dans le cas des mélanges N₂/H₂ à 150ppm (essai 2) et N₂/N₂O à 300 ppm (essai 6). Un angle de contact avec l'eau autour de 50° est atteint pour ces deux conditions de traitement.

Dans le **Tableau VII** ci-dessous sont donnés les résultats du test d'adhésion réalisés sur cette surface avant et après traitement plasma.

Ref essai°	Test d'adhésion (3M616)			
	Délai écoulé avant impression			
	1 h	7 jours	14 jours	30 jours
0	0/5	0/5	0/5	0/5
1	1/5	1/5	NR	1/5
2	5/5	4/5	NR	4/5
3	5/5	5/5	5/5	4/5
4	2/5	3/5	NR	2/5
5	5/5	4/5	NR	3/5
6	5/5	5/5	5/5	4/5
7	1/5	2/5	3/5	2/5
8	2/5	2/5	NR	2/5
9	2/5	2/5	NR	2/5
10	2/5	2/5	NR	1/5
11	5/5	5/5	NR	5/5
12	5/5	5/5	NR	5/5
13	5/5	5/5	NR	5/5

Tableau VII : Résultats du test d'adhésion sur la surface d'alliage étain/chrome avant et après traitement plasma (NR=Non Réalisé ; Ref essai 0 correspond à la surface non traitée)

5

Une heure après le traitement plasma, est déposé selon la procédure définie, l'encre UV sur la surface. Un test d'adhésion est ensuite réalisé (résultat « 1 heure »). Les tests d'adhésion à 7, 14 et 30 jours correspondent à un test d'adhésion réalisé sur une surface traitée puis vieillie respectivement pendant 7, 14 et 30 jours puis imprimée.

10

L'essai numéro 0 concerne la surface d'alliage non traitée et montre un niveau d'adhésion 0 : l'encre, après le test d'adhésion, est complètement transférée sur l'adhésif.

Le traitement corona air (essai numéro 1) ne permet pas d'améliorer cette adhésion à un niveau de performance recherché. La quasi-totalité de l'encre est transférée sur l'adhésif lors du test d'adhésion. Aujourd'hui dans cette industrie, le traitement corona air est beaucoup utilisé pour améliorer l'adhésion du primaire ou éventuellement déposer directement l'enduit sans primaires (cas se rencontrant très rarement), mais comme démontré ici on le voit bien les performances sont décevantes.

20

Au bout de 14 jours de vieillissement de la surface, les meilleurs niveaux de performance sont obtenus pour les essais 6 (N₂/N₂O) à 300 ppm et essai 3 (N₂/H₂) 300 ppm.

5 Les traitements les plus stables au cours du temps sont obtenus pour les mélanges de gaz N₂/H₂O (essais 11, 12 et 13). Avec ce mélange de gaz, au bout de 30 jours, le niveau d'adhésion est maximum, l'encre adhère parfaitement au substrat.

10 Le niveau de performance est fortement corrélé aux mesures d'énergies de surface. Le niveau de performance se définit alors selon l'échelle suivante : H₂O > N₂/N₂O ≈ N₂/H₂ > N₂/TEOS > corona.

L'amélioration de l'adhésion serait ainsi liée aux propriétés de surface du matériau. Pour obtenir un bon niveau de performance, on peut penser que l'impact des espèces chargées permet :

- 15 - d'une part, de réticuler la couche organique en surface de l'alliage pour former une couche cohésive.
- en parallèle, d'oxyder cette couche organique
 - et d'autre part, d'incorporer des fonctions covalentes telles que des fonctions azotées en surface sur la couche organique.

20 L'association combinée de ces trois effets expliquerait le bon niveau d'adhésion de cette encre. Ce résultat pourrait être extrapolable à d'autres types d'encres comme les encres aqueuses et à solvant.

25 Des mesures XPS faites sur certaines des surfaces traitées précédemment (essais numéro 0, 3, 6 et 7) sont présentées dans les Tableaux VIII et IX ci-dessous, elles permettent d'étayer ces considérations.

Ref essai	Pourcentage atomique élémentaire%				
	C	O	Cr	Sn	N
0	31.0	43.7	3.2	22.1	---
3	37.8	40.3	2.6	15.3	4.0
6	37.9	40.4	2.6	16.3	2.8
7	40.5	38.4	2.5	15.4	3.2

Tableau VIII : Composition chimique XPS de la surface alliage étain/chrome avant et après traitement plasma : composition élémentaire atomique (Ref essai 0 correspond à la surface non traitée)

Ref essai	Pourcentage des liaisons chimiques (%)								
	Carbone				Chrome			Etain	
	C-C, C=C, C-H	C-O	C=O	O-C=O	Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	CrO ₂	Sn metal	SnO _x
0	23.3	3.6	0.9	3.2	1.4	1.0	0.8	2.8	19.3
3	23.2	6.6	3.5	4.5	1.1	0.9	0.6	1.8	13.5
6	24.4	6.2	3.2	4.1	1.1	0.9	0.6	1.7	14.6
7	27.6	6.2	2.6	4.1	1.1	0.9	0.5	1.8	13.6

5

Tableau IX : Composition chimique XPS de la surface alliage étain/chrome avant et après traitement plasma : pourcentage des liaisons chimiques (Ref essai 0 correspond à la surface non traitée)

10 La surface d'alliage (étain/chrome) est constituée d'oxygène (43,7 %), de chrome (3,2 %), d'étain (22,1%). Cette surface possède une contamination organique de l'ordre de 31%. Avec une telle proportion, on peut imaginer la présence d'une couche organique (peut-être discontinue). Cette couche est constituée de carbone (23,3% pour la liaison C-C, C=C et

15 C-H ; 3,6 % pour la liaison C-O ; 0,9 % pour la liaison C=O et 2,2% pour la liaison O-C=O) et d'oxygène (voir Tableau IX). D'après le tableau IX, nous observons une augmentation du taux global atomique en carbone pouvant être expliquée par une réticulation/densification de la couche organique et en

20 parallèle à une diminution du pourcentage global atomique en oxygène. Mais, il faut noter une oxydation de la surface qui se traduit par une augmentation des fonctions oxygénées liées au carbone telles que les fonctions C-O, C=O et O-C=O en surface. Le pourcentage des fonctions C-O est multiplié par 2 et celui des fonctions O-C=O est multiplié par 3, tandis que celui des fonctions O-C=O reste quasi inchangé.

25 L'étain et le chrome voient leurs pourcentages diminuer mais faiblement après ces traitements plasma. Cette variation pourrait être

expliquée par la densification de la couche organique, diminuant ainsi la contribution globale de ces 2 éléments.

5 Ce traitement plasma permet d'incorporer en surface des fonctions azotées. Le pourcentage de ces fonctions varie entre 2,8 et 4% et dépend de la nature du dopant. La décomposition du pic XPS de l'azote a montré que l'azote est sous la forme amide (N-C=O).

10 Bien que N_2O et H_2 ait le même effet en terme d'oxydation, la quantité d'azote incorporé dans le film diffère. H_2 semble incorporer plus d'azote que N_2O , ceci pourrait être lié aux énergies de dissociation mises en jeu.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface de substrats en aluminium ou en alliages d'aluminium ou en alliages étain/chrome, permettant notamment de fonctionnaliser cette surface pour favoriser l'adhésion avec des revêtements ultérieurs, selon lequel on expose la surface des substrats à plusieurs plasmas successifs générés à pression atmosphérique dans des mélanges gazeux appropriés à base d'azote, au moins un desdits plasmas successifs étant généré dans un mélange gazeux comprenant de l'azote et un ou plusieurs gaz oxydant et/ou réducteur, et où :

- un ou plusieurs desdits plasmas est générés dans l'air, ou un mélange N₂/Argon, ou un mélange à base de N₂O, ou un mélange à base de SiH₄, ou un mélange à base de H₂, ou leurs mélanges ; et

- un ou plusieurs desdits plasmas est généré dans un mélange gazeux choisi parmi :

- les mélanges N₂/N₂O
 - les mélanges N₂/O₂
 - les mélanges N₂/CO₂
 - les mélanges N₂/H₂
 - les mélanges N₂/SiH₄
 - les mélanges N₂/N₂O/SiH₄
 - les mélanges N₂/H₂/SiH₄
 - les mélanges N₂/H₂O
 - les mélanges N₂/Isopropanol
- (mélanges gazeux dits de type I)

ou dans un mélange gazeux choisi parmi :

- les mélanges N₂/Ar/N₂O
- les mélanges N₂/Ar/O₂
- les mélanges N₂/Ar/CO₂
- les mélanges N₂/Ar/H₂
- les mélanges N₂/Ar/SiH₄
- les mélanges N₂/Ar/N₂O/SiH₄
- les mélanges N₂/Ar/H₂/SiH₄

- les mélanges N₂/Ar/H₂O
- les mélanges N₂/Ar/Isopropanol
(mélanges gazeux dits de type II)

- 5 **2.** Procédé de traitement de surface selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat subit l'une des successions suivantes :
- i) on expose le substrat à un traitement corona air puis à un plasma généré dans un mélange N₂/Ar puis à un plasma généré dans un des mélanges gazeux de type I.
- 10 j) on expose le substrat à un traitement corona air puis à un plasma généré dans un des mélanges gazeux de type I.
- k) on expose le substrat à un plasma généré dans un mélange N₂/Argon puis à un plasma généré dans un des mélanges gazeux de type I.
- 15 **3.** Procédé de traitement de surface selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat subit le traitement par l'exposition à deux plasmas successifs : un traitement corona air puis un plasma généré dans un des mélanges gazeux de type II.
- 20 **4.** Procédé de traitement de surface selon l'une des revendications précédentes, la concentration maximale de chacun des dopants dans ledit mélange de type I ou II respecte les gammes suivantes :
- quand de l'argon est présent, sa concentration dans le mélange est située dans la gamme de 0.01 à 50 %, et de préférence dans la gamme allant de 10 à 40 % .
- 25 - quand du N₂O est présent, sa concentration dans le mélange est située dans la gamme de 0.01 à 10%, préférentiellement entre 0,5 et 2 %..
- quand de l'hydrogène est présent, sa concentration dans le mélange est située dans la gamme de 50 à 30000ppm, et de préférence entre 0,5 et 1 ppm.
- 30

- quand de la vapeur d'eau H_2O est présente, sa concentration est située dans la gamme de 0.01 à 15 %, préférentiellement entre 1,5 et 3 % .
- quand du CO_2 est présent, sa concentration dans le mélange est comprise entre 0,1 et 10 %, préférentiellement entre 0,5 et 2 %.
- quand de l'oxygène est présent, sa concentration dans le mélange est comprise entre 0,01 et 20 %, préférentiellement entre 0,5 et 3 %.
- quand de l'isopropanol est présent, sa concentration est située dans la gamme de 0.01 à 30 %, préférentiellement entre 3 et 5 %.
- quand du silane est présent, sa concentration est située dans la gamme de 30 à 30000ppm, préférentiellement entre 0,2 et 0,6 %.

5. Procédé de traitement de surface selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est un substrat en aluminium ou en alliages d'aluminium, et en ce que l'on expose le substrat à un traitement corona air puis à un plasma généré dans un mélange N_2/N_2O , ou N_2/CO_2 , ou N_2-O_2 , la concentration en N_2O , ou CO_2 , ou O_2 dans le mélange étant comprise entre 100 ppm et 1000 ppm.

6. Procédé de traitement de surface selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est un substrat en un alliage étain/chrome, et en ce que l'on expose le substrat à un traitement corona air puis à un plasma généré dans un mélange N_2/N_2O , ou N_2/H_2O , la concentration en N_2O dans le mélange N_2/N_2O étant comprise entre 100 ppm et 500 ppm, et la concentration en H_2O dans le mélange N_2/H_2O étant comprise entre 1000 ppm et 5000 ppm.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23G5/00 B21B45/02 B08B7/00 B05D3/14
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23G B21B B08B B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005 007710 A (OSAKA IND PROMOTION ORG) 13 January 2005 (2005-01-13)	1-4
A	paragraph [0001] - paragraph [0017]; claims; figures 2-5; examples 1,3	5,6
A	SHIN ET AL: "Modification of metal surfaces by microwave plasma at atmospheric pressure", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 201, no. 9-11, 31 January 2007 (2007-01-31), pages 4939-4942, XP005738576, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2006.07.073 the whole document	1-6
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 21 November 2012	Date of mailing of the international search report 30/11/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mauger, Jeremy
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051773

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 938 854 A (ROTH JOHN REECE [US]) 17 August 1999 (1999-08-17) column 5, line 32 - column 10, line 3; claims	1-6
A	----- SPERANDIO C ET AL: "Influence of plasma surface treatment on bond strength behaviour of an adhesively bonded aluminium-epoxy system", INTERNATIONAL JOURNAL OF ADHESION AND ADHESIVES DECEMBER 2010 ELSEVIER LTD GBR, vol. 30, no. 8, December 2010 (2010-12), pages 720-728, XP002671877, DOI: DOI:10.1016/J.IJADHADH.2010.07.004 the whole document -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051773

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005007710 A	13-01-2005	JP 4215200 B2	28-01-2009
		JP 2005007710 A	13-01-2005

US 5938854 A	17-08-1999	AU 695099 B2	06-08-1998
		AU 6148496 A	18-12-1996
		CA 2222620 A1	05-12-1996
		EP 0828618 A1	18-03-1998
		JP H11507990 A	13-07-1999
		US 5938854 A	17-08-1999
		WO 9638311 A1	05-12-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/051773

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C23G5/00 B21B45/02 B08B7/00 B05D3/14
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C23G B21B B08B B05D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2005 007710 A (OSAKA IND PROMOTION ORG) 13 janvier 2005 (2005-01-13)	1-4
A	alinéa [0001] - alinéa [0017]; revendications; figures 2-5; exemples 1,3	5,6
A	SHIN ET AL: "Modification of metal surfaces by microwave plasma at atmospheric pressure", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 201, no. 9-11, 31 janvier 2007 (2007-01-31), pages 4939-4942, XP005738576, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2006.07.073 le document en entier	1-6
	----- -/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
---	--

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 novembre 2012	30/11/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Mauger, Jeremy

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 5 938 854 A (ROTH JOHN REECE [US]) 17 août 1999 (1999-08-17) colonne 5, ligne 32 - colonne 10, ligne 3; revendications</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-6
A	<p>SPERANDIO C ET AL: "Influence of plasma surface treatment on bond strength behaviour of an adhesively bonded aluminium-epoxy system", INTERNATIONAL JOURNAL OF ADHESION AND ADHESIVES DECEMBER 2010 ELSEVIER LTD GBR, vol. 30, no. 8, décembre 2010 (2010-12), pages 720-728, XP002671877, DOI: DOI:10.1016/J.IJADHADH.2010.07.004 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051773

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2005007710 A	13-01-2005	JP 4215200 B2	28-01-2009
		JP 2005007710 A	13-01-2005

US 5938854 A	17-08-1999	AU 695099 B2	06-08-1998
		AU 6148496 A	18-12-1996
		CA 2222620 A1	05-12-1996
		EP 0828618 A1	18-03-1998
		JP H11507990 A	13-07-1999
		US 5938854 A	17-08-1999
		WO 9638311 A1	05-12-1996
