

(19)



(11)

**EP 2 098 305 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**09.09.2009 Bulletin 2009/37**

(51) Int Cl.:

**B05D 7/24** (2006.01)

**B05D 5/08** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08152409.2**

(22) Date de dépôt: **06.03.2008**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

**AL BA MK RS**

(71) Demandeur: **UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES  
1050 Brussels (BE)**

(72) Inventeurs:

- **Réniers, François**  
**1170 Bruxelles (BE)**

- **Vandecasteele, Nicolas**  
**1190 Bruxelles (BE)**

- **Bury, Olivier**  
**6032 Mont-sur-Marchienne (BE)**

(74) Mandataire: **pronovem**

**Office Van Malderen**

**Avenue Josse Goffin 158**

**1082 Bruxelles (BE)**

(54) **Procédé pour déposer une couche fluorée à partir d'un monomère précurseur**

(57) Procédé pour déposer une couche fluorée sur un substrat, comprenant l'injection d'un mélange gazeux comprenant un composé fluoré et un gaz porteur dans une zone de décharge ou de post-décharge d'un plasma

atmosphérique à une pression comprise entre 0,8 et 1,2 bar, dans lequel ledit composé fluoré a une température d'ébullition à une pression de 1 bar supérieure à 25°C.

**EP 2 098 305 A1**

**Description****Domaine de l'invention**

5 **[0001]** L'invention concerne le dépôt de couches minces de composés hydrophobes à la surface d'un substrat.

**Etat de la technique**

10 **[0002]** Les modifications de surfaces afin de leur conférer de nouvelles propriétés sont choses courantes. Dans cette approche, afin de rendre des surfaces antiadhésives (y compris aux protéines), antialissantes ou encore (ultra)hydrophobes, il est commun de déposer à la surface de celles-ci une couche composée, en tout ou en partie, de molécules fluorées. Ces procédés sont actuellement réalisés principalement par la technique de PACVD (plasma assisted chemical vapour deposition) ou PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition). La technique habituelle consiste à injecter dans un réacteur plasma, fonctionnant à basse pression, un monomère fluoré gazeux (CF<sub>4</sub> étant le plus simple, mais de nombreuses variantes existent, comme C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, des fluoroalkylsilanes, etc....). Le type de plasma utilisé (RF, micro-onde, ...) diffère selon les études, mais le principe reste le même : le précurseur est activé dans la décharge, à basse pression, et une polymérisation par plasma, en phase gazeuse ou à l'interface, a lieu. La limitation principale dans ces techniques tient dans le fait qu'elles ont impérativement lieu à une pression réduite (sous vide). Une autre limitation dans la plupart de ces techniques est la nécessité d'utiliser des gaz extrêmement réactifs, et donc dangereux à transporter, stocker, et manipuler. Ces gaz sont aussi fortement générateurs d'effets de serre et leur utilisation est réglementée par le protocole de Kyoto. Ces contraintes contribuent à limiter les dépôts de couches fluorées aux produits à haute valeur ajoutée.

**Description des Figures**

25

**[0003]**

Figure 1 : Vue générale d'un système de dépôt par plasma atmosphérique

Figure 2 : Vue en coupe d'un système de dépôt cylindrique.

30

Figure 3 : Spectres XPS de l'échantillon traité dans l'exemple 2

Figure 4 : Détail du spectre XPS de l'échantillon traité dans l'exemple 2, pic du carbone

**Buts de l'invention**

35 **[0004]** La présente invention a pour but premier d'éviter les inconvénients des procédés existants. Elle tente en particulier d'éviter la nécessité d'opérer à pression réduite. Elle a également pour but de permettre l'utilisation de monomères liquides, plus faciles à manipuler que les monomères gazeux et souvent moins controversés sur le plan toxicologique et environnemental.

40

**Résumé de l'invention**

**[0005]** La présente invention concerne un procédé pour déposer une couche fluorée sur un substrat, comprenant l'injection d'un mélange gazeux comportant un composé fluoré et un gaz porteur dans une zone de décharge ou de post-décharge d'un plasma atmosphérique à une pression comprise entre 0,8 et 1,2 bar, **caractérisé en ce que** ledit composé fluoré a une température d'ébullition à une pression de 1 bar supérieure à 25°C.

45

**[0006]** Dans un mode particulier de réalisation de l'invention le composé fluoré est un perfluoroalkane, et, plus particulièrement, du perfluorohexane.

**[0007]** Préférentiellement, la tension de vapeur dudit composé fluoré à température ambiante est comprise entre 1 mbar et 1 bar.

50

**[0008]** Dans un mode préféré de réalisation de la présente invention, la pression partielle dudit composé fluoré dans ledit gaz porteur est régulée par contrôle de la température d'un bain dudit composé fluoré dans lequel le gaz porteur est injecté avant injection dans le plasma.

**[0009]** Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, le substrat comporte un polymère, en particulier du PVC.

55

**Description de l'invention**

**[0010]** La présente invention divulgue un procédé de dépôt d'une couche polymérique fluorée par une technologie plasma opérant à pression. Elle permet de déposer une couche de polymère fluoré par l'intermédiaire d'un composé

fluoré qui est injecté dans le plasma, ou dans la zone de post-décharge de celui-ci. Dans l'exemple choisi, le monomère est un liquide à température ambiante (25°C), le perfluorohexane, et est emporté dans le plasma par l'intermédiaire d'un gaz porteur, l'argon. Dans le cas présent, le plasma est généré dans une décharge à barrière diélectrique, l'échantillon à traiter étant placé à l'intérieur de la décharge, ou à la sortie immédiate de celle-ci (post-décharge).

**[0011]** La présente invention a en outre l'avantage de permettre de traiter toute surface pour autant que la géométrie de la décharge soit adaptée, et a l'avantage de procéder en une seule étape, simple et rapide.

**[0012]** Dans les exemples ci-après, le substrat est constitué d'un film de PVC (polychlorure de vinyle), sans que cela soit limitatif, étant entendu pour l'homme de l'art que cette technologie est immédiatement transposable à tous types de substrat.

## Exemples de réalisation

### Exemple 1

**[0013]** L'exemple 1 présente un dépôt de perfluorohexane sur PVC réalisé en post-décharge dans les conditions suivantes :

Un film de PVC de 4 cm sur 4 cm, de la marque Solvay est découpé, nettoyé au méthanol et à l'isooctane et placé à la sortie (à 0.05 cm) d'une torche à plasma froid (figure 1) (Décharge à barrière diélectrique) fonctionnant à pression atmosphérique. Le monomère fluoré (perfluorohexane) est placé dans un bulleur en verre (pyrex) plongé dans un vase Dewar contenant un mélange d'acétone et carboglace. La température du mélange, et donc du monomère est d'environ - 80 °C. Un flux d'argon est alors envoyé dans le bulleur, moyennant une surpression de 1,375 bar au départ. Le mélange argon/perfluorohexane gazeux est emporté jusqu'à l'intérieur de la torche. Un plasma est initié à une tension de 3200 volts et une fréquence de 16 kHz pendant 1 minute.

Après traitement, l'hydrophobicité de l'échantillon a augmenté.

Le tableau 1 montre l'angle de contact de l'échantillon avant traitement plasma, après un traitement plasma argon, et après un traitement plasma Argon/perfluorohexane.

Tableau 1 :

<i>Echantillon</i>	<i>Angle de contact</i>
PVC non traité	82°
PVC traité par plasma argon	40°
PVC traité par plasma argon/perfluorohexane	89°
Angle de contact de l'eau sur le PVC avant et après traitement plasma. Exemple 1	

### Exemple 2

**[0014]** L'exemple 2 présente un dépôt de perfluorohexane sur PVC réalisé dans une décharge à barrière diélectrique dans les conditions suivantes L'échantillon est fixé sur l'intérieur de l'électrode externe d'une décharge à barrière diélectrique cylindrique. L'électrode « chaude », celle à laquelle est appliquée la tension, est l'électrode interne, recouverte d'un godet d'alumine. Un ciment d'alumine assure l'étanchéité (figure 2).

Le monomère fluoré est apporté dans la décharge comme dans l'exemple 1. Un traitement de 1 minute à une tension de 3000 V et une fréquence de 20 kHz est appliqué par la suite.

Les angles de contact mesurés avant traitement, après traitement à l'argon, et après traitement avec le mélange argon/monomère sont repris dans le tableau 2. A titre de comparaison, l'angle de contact du PTFE (polytétrafluoroéthylène) de la littérature varie entre 102° et 130°.

Tableau 2 :

<i>Echantillon</i>	<i>Angle de contact</i>
PVC non traité	82°
PVC traité par plasma argon	22°
PVC traité par plasma argon/perfluorohexane	114°

(suite)

<i>Echantillon</i>	<i>Angle de contact</i>
PVC traité par plasma argon/perfluorohexane après 1 semaine de vieillissement	112°
Angle de contact de l'eau sur le PVC avant et après traitement plasma. Exemple 2	

La présence non ambiguë d'une couche fluorée à la surface du film de PVC est prouvée par spectroscopie des photoélectrons X. Les spectres ci-dessous (figure 3) reprennent un full survey et un grossissement de la zone du carbone. La présence de fluor de groupes CF<sub>2</sub> est clairement identifiée via le pic du fluor situé à 689 eV et la position du pic du carbone, 291,5 eV (figure 3).

La stabilité de la couche déposée est attestée par la conservation de la valeur de l'angle de contact après vieillissement (dans l'air) pendant une semaine (tableau 2).

**[0015]** Le procédé peut s'appliquer à tous les plasmas atmosphériques froids, quel que soit le mode d'injection de l'énergie (pas seulement les DBD, mais les RF, les microondes,...).

**[0016]** Le procédé peut s'appliquer à toutes les surfaces devant être recouvertes par une couche fluorée : verre, acier, polymère, céramique, peinture, métal, oxyde métallique, mixte, gel.

**[0017]** Le procédé permet de générer une couche fluorée à partir de tout monomère fluoré gazeux ou liquide à température ambiante.

**[0018]** Une couche hydrophobe pourra être déposée uniquement si le monomère de départ ne contient pas d'oxygène, ni d'hydrogène.

## Revendications

- Procédé pour déposer une couche fluorée sur un substrat, comprenant l'injection d'un mélange gazeux comprenant un composé fluoré et un gaz porteur dans une zone de décharge ou de post-décharge d'un plasma atmosphérique à une pression comprise entre 0,8 et 1,2 bar, dans lequel ledit composé fluoré a une température d'ébullition à une pression de 1 bar supérieure à 25°C.
- Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le composé fluoré est un perfluoroalkane.
- Procédé selon la revendication 2 **caractérisé en ce que** le perfluoroalkane est du perfluorohexane.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la tension de vapeur dudit composé fluoré à température ambiante est comprise entre 1 mbar et 1 bar.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la pression partielle dudit composé fluoré dans ledit gaz porteur est régulée par contrôle de la température d'un bain dudit composé fluoré dans lequel le gaz porteur est injecté avant injection dans le plasma.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce que** le substrat comprend un polymère.
- Procédé selon la revendication 8 **caractérisé en ce que** le substrat comprend du polychlorure de vinyle.

Figure 1

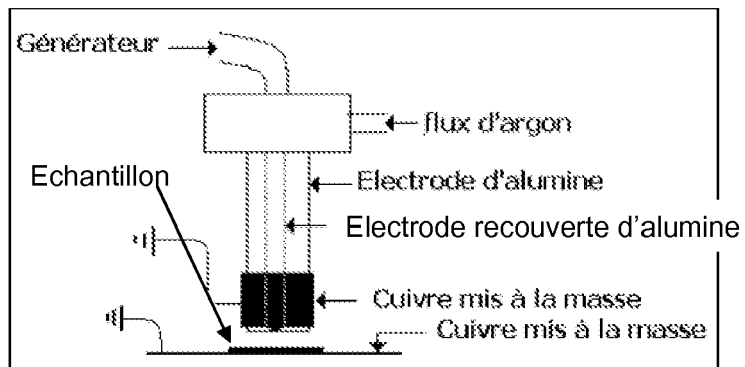


Figure 2

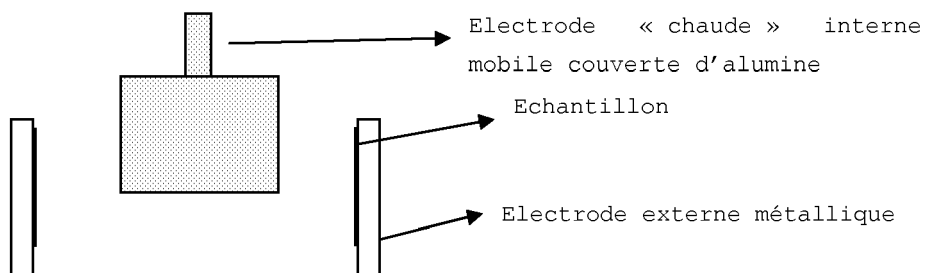


Figure 3

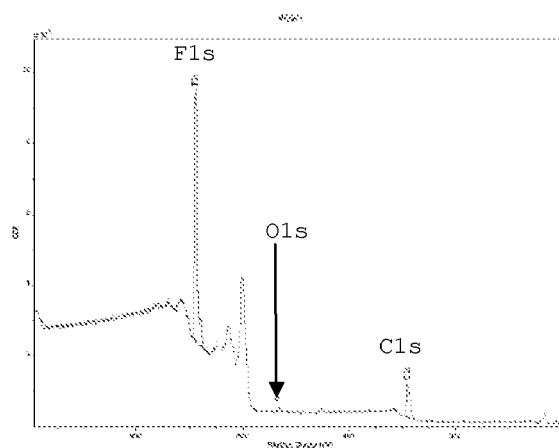
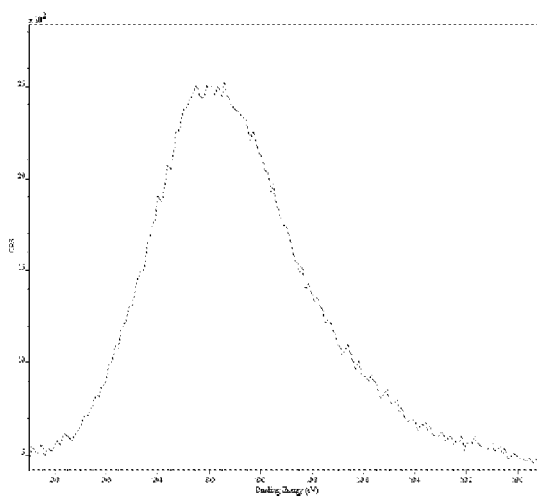


Figure 4





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 08 15 2409

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	FR 2 902 422 A (SAINT GOBAIN [FR]) 21 décembre 2007 (2007-12-21) * revendications; exemples 4-7 *	1,4,5	INV. B05D7/24 B05D5/08
X	US 2007/172666 A1 (DENES FERENCZ S [US] ET AL) 26 juillet 2007 (2007-07-26) * alinéas [0022], [0023] *	1,2,4	
X	WO 2007/083121 A (P2I LTD [GB]; COULSON STEPHEN [GB]) 26 juillet 2007 (2007-07-26) * page 3, ligne 31 - ligne 32 * * page 9, ligne 30 - ligne 32 *	1,6,7	
X	US 2004/247886 A1 (KUDO ICHIRO [JP] ET AL) 9 décembre 2004 (2004-12-09) * alinéa [0217]; tableau 1 *	1,6	
X	US 2007/093076 A1 (MIKHAEL MICHAEL G [US] ET AL) 26 avril 2007 (2007-04-26) * exemples 1-5,7,8,11,12 *	1,6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			B05D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		8 août 2008	Brothier, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 08 15 2409

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-08-2008

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2902422 A	21-12-2007	WO 2007144536 A1	21-12-2007
US 2007172666 A1	26-07-2007	WO 2007106611 A2	20-09-2007
WO 2007083121 A	26-07-2007	AUCUN	
US 2004247886 A1	09-12-2004	EP 1643002 A1	05-04-2006
		WO 2004108984 A1	16-12-2004
US 2007093076 A1	26-04-2007	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82