

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13 avril 1984.

(30) Priorité : JP, 13 avril 1983, n°s 65878/83, 65879/83 et 65880/83.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 42 du 19 octobre 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA. — JP.

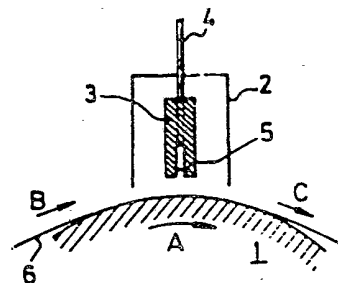
(72) Inventeur(s) : Tsutomu Isaka et Hiroshi Nagano.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Beau de Loménie.

(54) Procédé pour accroître l'adhérence de la surface d'un produit façonné en polyester et produit obtenu par ce procédé.

(57) Procédé pour accroître l'adhérence de la surface d'un produit façonné 6 en polyester et produit obtenu par ce procédé; on applique 3 une décharge à effet corona à la surface d'un produit façonné, fait d'une composition de polyester dont la nature et les proportions des constituants sont déterminées, en mouvement continu entre une électrode de décharge 3 et une électrode opposée 2 en projetant 5 une matière gazeuse ne contenant pas plus de 20 % en volume d'oxygène sur la surface à laquelle on applique la décharge, pour établir des relations déterminées entre les indices d'oxygène et les indices d'azote avant et après application de la décharge; l'invention s'applique en particulier à des produits façonnés sous forme de pellicule étirée ou non.



La présente invention concerne un procédé pour accroître l'adhérence de la surface d'un produit façonné en polyester et un produit obtenu par ce procédé.

5 Plus particulièrement l'invention concerne la préparation d'un produit façonné en polyester présentant une adhérence accrue de la surface par traitement par décharge à effet corona.

Le traitement des produits façonnés fait de
10 matières plastiques par décharge à effet corona pour améliorer leurs caractéristiques superficielles, telles que les propriétés adhésives, est bien connu. Cependant, comme l'amélioration est insuffisante, on a suggéré diverses propositions. Par exemple, le brevet japonais
15 publié (examiné) No. 17747/73 propose d'apporter un solvant organique à la partie soumise à la décharge d'un produit façonné en plastique de façon à favoriser la modification chimique de cette partie. Cependant cette proposition est difficilement acceptable dans la mesure où le solvant
20 qui reste à la surface crée un inconvénient pouvant nécessiter un métallisation sous vide ou conditionnement à sec à un stade ultérieur. De plus, par exemple, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 15, p. 1365-1375 (1971) propose d'effectuer la décharge à effet corona dans
25 une atmosphère de gaz inerte de façon à éviter les influences défavorables de l'oxygène. Cependant cette proposition nécessite une quantité importante de gaz inerte. De plus, lorsque la décharge à effet corona est appliquée à un produit façonné en déplacement, comme c'est
30 le cas dans la production industrielle, de l'oxygène est plus ou moins entraîné avec le produit façonné en déplacement dans l'atmosphère où on effectue la décharge à effet corona, si bien que l'influence de l'oxygène ne peut pas être évitée de façon satisfaisante. Bien que
35 cette influence puisse être plus ou moins supprimée par le ralentissement du déplacement, ce ralentissement

entraîne une altération de la surface du produit façonné, si bien que divers problèmes, tels qu'un mauvais aspect, une mauvaise adhérence et un accroissement de l'adhérence mutuelle de contact, se posent. De plus, la productivité est naturellement réduite.

A la suite d'une étude approfondie, la demanderesse a découvert que lors du traitement par décharge à effet corona d'un produit façonné fait d'une certaine composition de polyester, la projection d'une matière gazeuse contenant de l'oxygène en une quantité ne dépassant pas 20% en volume sur la surface du produit façonné soumis à la décharge à effet corona de façon à établir certaines relations entre un indice d'oxygène et un indice d'azote est très efficace pour améliorer les propriétés adhésives de ladite surface. L'invention repose sur cette découverte.

Selon l'invention, on fournit un procédé pour accroître l'adhésion de la surface d'un produit façonné fait d'une composition de polyester qui comprend l'application d'une décharge à effet corona à ladite surface en mouvement continu entre une électrode de décharge et une autre électrode qui lui est opposée, avec projection d'une matière gazeuse contenant de l'oxygène en une quantité ne dépassant pas 20% en volume sur la partie de ladite surface à laquelle la décharge à effet corona est appliquée, de façon à établir les relations suivantes entre les indices d'oxygène et les indices d'azote dans l'échantillon sur une épaisseur de 10 nm à partir de ladite surface, avant et après l'application de la décharge à effet corona :

$$-3,5 \leq (O_i' - O_i)/(N_i' - N_i) \leq 1,5 \quad (1)$$

$$3 \leq N_i' \quad (2)$$

où O_i et O_i' sont respectivement les indices d'oxygène avant et après l'application de la décharge à effet corona et N_i et N_i' sont respectivement les indices d'azote avant

et après l'application de la décharge à effet corona, ladite composition de polyester comprenant au moins un polyester constitué de motifs d'au moins un diacide, dont pas plus de 80 moles % sont constituées d'acide téréphtalique, et de motifs d'au moins un diol comme composant (A) et éventuellement au moins un copolyester séquencé constitué de motifs d'un segment de polyester cristallin à point de fusion élevé, le polymère constitué uniquement du segment de polyester cristallin à point de fusion élevé ayant un point de fusion qui n'est pas inférieur à 170°C, et de motifs d'un segment de polyester tendre à bas point de fusion ayant un poids moléculaire de 400 à 10 000, le polymère constitué uniquement du segment de polyester tendre à bas point de fusion ayant un point de ramollissement ou de fusion qui ne dépasse pas 100°C, comme composant (B), et/ou au moins un polyester constitué de motifs d'au moins un diacide, dont 25 à 85 moles % sont constituées d'acide téréphtalique, et de motifs d'au moins un diol comme composant (C), dans une proportion pondérale satisfaisant aux relations suivantes :

$$(B + C)/(A + B + C) \times 100 \leq 60 \quad (3)$$

$$0 \leq B/(B + C) \leq 100 \quad (4)$$

dans lesquelles A, B et C sont respectivement les poids des composants (A), (B) et (C).

Dans la description, les termes "indice d'oxygène" et "indice d'azote" désignent respectivement le nombre d'atomes d'oxygène pour 100 atomes de carbone et le nombre d'atomes d'azote pour 100 atomes de carbone dans l'échantillon sur une épaisseur de 10 nm à partir de ladite surface, comme déterminé selon le mode opératoire suivant :

En utilisant un spectromètre ESCA (spectroscopie électronique pour l'analyse chimique ; modèle ES-200 ; fabriqué par Kokusai Denki K.K.), on détermine l'intensi-

té intégrée du spectre de l'orbite 1s de l'atome de carbone à la surface d'un échantillon à étudier et l'intensité intégrée du pic correspondant à l'énergie de liaison de l'atome d'azote organique dans le spectre de l'orbite 1s de l'atome d'oxygène à ladite surface et on calcule le rapport de la première intensité intégrée à la seconde intensité intégrée. A partir du rapport ainsi calculé, on détermine le nombre des atomes d'oxygène pour 100 atomes de carbone (c'est-à-dire l'indice d'oxygène). Les indices d'oxygène de l'échantillon avant et après l'application de la décharge à effet corona sont respectivement représentés par "Oi" et "Oi'". On détermine également le nombre des atomes d'azote pour 100 atomes de carbone (c'est-à-dire l'indice d'azote). Les indices d'azote de l'échantillon avant et après l'application de la décharge à effet corona sont respectivement représentés par "Ni" et "Ni'". Le produit façonné qu'on soumet à la décharge à effet corona est fait d'une composition de polyester comprenant le polyester (A) et éventuellement au moins un du copolyester séquencé (B) et du polyester (C) en une proportion pondérale satisfaisant aux relations (3) et (4).

Le polyester (A) est constitué de motifs d'au moins un diacide et de motifs d'au moins un diol. Il est nécessaire que pas moins de 80 moles % des diacides soient constituées d'acide tétéphtalique. Des exemples des autres diacides que l'on peut incorporer en une quantité ne dépassant pas 20 moles % sont l'acide isophtalique, l'acide phtalique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide succinique, l'acide oxalique, etc. Une partie des diacides peut être remplacée par un hydroxy-acide tel que l'acide p-hydroxybenzoïque. Comme diols, on peut utiliser des alkylèneglycols, tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol, l'hexaméthylèneglycol

et le cyclohexanediméthanol. Parmi eux on préfère
l'éthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol, le cyclo-
hexanediméthanol, etc. Des exemples typiques du poly-
ester (A) sont le polytéréphtalate d'éthylène, le poly-
téréphtalate de tétraméthylène, etc.

Le copolyester séquencé (B) est constitué
de motifs d'au moins un segment de polyester cristallin
à point de fusion élevé (qu'on appelle ci-après "compo-
sant (D)") et de motifs d'au moins un segment de polymère
tendre à bas point de fusion ayant un poids moléculaire
de 400 à 10 000 (qu'on appelle ci-après "composant (E)").
Lorsqu'un polymère est constitué uniquement de motifs
du segment de polyester cristallin à point de fusion
élevé, son point de fusion n'est pas inférieur à 170°C.
Lorsqu'un polymère est constitué uniquement de motifs
du segment de polyester tendre à bas point de fusion,
son point de fusion ou point de ramollissement n'est pas
supérieur à 100°C.

Le segment de polyester cristallin (D)
peut être un polyester constitué de motifs d'un acide
dicarboxylique aromatique (par exemple l'acide téréphta-
lique, l'acide isophtalique, l'acide 1,5-naphtalène-
dicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique)
et de motifs d'un diol aliphatique, aromatique ou ali-
cyclique (par exemple l'éthylèneglycol, le propylène-
glycol, le tétraméthylèneglycol, le pentaméthylèneglycol,
le 2,2-diméthyltriméthylèneglycol, l'hexaméthylèneglycol,
le p-xylylèneglycol, le cyclohexanediméthanol), un copoly-
ester constitué de motifs d'un acide dicarboxylique
aromatique comme ceux cités en exemple ci-dessus et de
motifs d'un diol aliphatique, aromatique ou alicyclique
comme ceux cités en exemple ci-dessus, dont l'un quel-
conque peut être remplacé partiellement par un hydroxy-
acide tel que l'acide p-(β -hydroxyéthoxy)benzoïque
ou l'acide p-hydroxybenzoïque, un polyéther-ester

constitué de motifs d'un éther aromatique-acide dicarboxylique (par exemple le 1,2-bis(4,4-dicarboxyméthylphénoxy)éthane, le di(4-carboxyphénoxy)éthane et de motifs d'un diol comme ceux cités en exemple

5 ci-dessus, un polyamide-ester constitué de motifs d'un amide aromatique-acide dicarboxylique (par exemple le bis(N-p-carbéthoxyphényl)téréphtalimide) et de motifs d'un diol comme ceux cités en exemple ci-dessus, etc. Comme segment de polymère tendre (E) on peut

10 citer comme exemple un polyéther (par exemple un poly(oxyde d'éthylène)glycol, un poly(oxyde de propylène)glycol, un poly(oxyde de tétraméthylène)glycol, un glycol copolymérisé d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, un glycol copolymérisé d'oxyde d'éthylène et de tétra-

15 hydrofuranne), un polyester aliphatique (par exemple le poly(azélaate de néopentyle), le poly(adipate de néopentyle), le poly(sébaçate de néopentyle)) une polylactone (par exemple la poly- ϵ -caprolactone, la polypivalolactone), etc. Ledit copolyester séquencé

20 (B) peut être préparé selon une technique classique de polycondensation.

Des exemples spécifiques de copolyesters séquencés (B) sont un copolymère séquencé de poly(téréphtalate d'éthylène)-poly(oxyde d'éthylène), un copolymère

25 séquencé de poly(téréphtalate de tétraméthylène)-poly(oxyde d'éthylène), un copolymère séquencé de poly(téréphtalate de cyclohexane)-poly(oxyde d'éthylène), un copolymère séquencé de poly(téréphtalate de cyclohexane)-poly(téréphtalate de tétraméthylène), un copolymère séquencé

30 de poly(téréphtalate d'éthylène)-poly(oxyde de tétraméthylène), un copolymère séquencé de poly(téréphtalate de tétraméthylène)-poly(oxyde de tétraméthylène), un copolymère séquencé de poly(téréphtalate de tétraméthylène)-poly(oxyde de tétraméthylène), un copolymère

35 séquencé de poly(téréphtalate d'éthylène)-poly(oxyde

d'éthylène)-poly(oxyde de propylène), un copolymère
séquencé de poly(téréphtalate d'éthylène)-poly(ϵ -capro-
lactone), un copolymère séquencé de poly(téréphtalate
de tétraméthylène)-poly(ϵ -caprolactone), un copolymère
5 séquencé de poly(téréphtalate d'éthylène)-polypivalolac-
tone, un copolymère séquencé de poly(téréphtalate
d'éthylène)-poly(adipate d'éthylène), un copolymère
séquencé de poly(téréphtalate d'éthylène)-poly(sébaçate
de néopentyle), un copolymère séquencé de poly(téréphta-
10 late de tétraméthylène)-poly(dodécanoate d'éthylène), un
copolymère séquencé de poly(téréphtalate de tétraméthylène)
-poly(dodécanoate de néopentyle), un copolymère séquencé
de polyester de di(4-carboxyphénoxy)éthane avec l'éthylène-
glycol et le polyéthylèneglycol, un copolymère séquencé
15 d'un polyester de bis(N-p-carbéthoxyphényl)adipamide
avec de l'éthylèneglycol et du polyéthylèneglycol, etc.

La quantité du segment de polymère tendre
(E) du copolyester séquencé (B) est de préférence
d'environ 0,3 à 20% en poids par rapport au poids total
20 du polyester (A), du copolyester séquencé (B) et du
polyester (C), car diverses propriétés physiques propres
au polyester (A) peuvent être favorablement améliorées
dans ladite gamme. Par exemple la résistance à la
formation de piqures dans la portion pliée du produit
25 façonné final est accrue. Cependant, lorsque la quantité
dépasse 20% en poids, la résistance mécanique du produit
façonné final peut être détériorée.

Le polyester (C) est constitué de motifs
d'au moins un diacide et de motifs d'au moins un diol,
30 25 à 85 moles % de ces diacides étant constitués d'acide
téréphtalique. Comme diacides, on peut utiliser ceux
cités en exemple pour le polyester (A). Comme diols,
on peut utiliser des mélanges d'alkylèneglycols et de dialkylènegly-
cols dans des proportions quelconques. Des exemples d'alkylèneglycols

sont l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, etc. Des exemples de dialkylèneglycols sont le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, etc. La quantité du polyester (C) est de préférence d'environ 5 à 60% en poids par rapport au poids total du polyester (A), du copolyester séquencé (B) et du polyester (C).

Comme défini ci-dessus, la proportion pondérale du polyester (A), du copolyester séquencé (B) et du polyester (C) doit satisfaire aux relations (3) et (4). L'emploi du copolyester séquencé (B) et du polyester (C) en une quantité combinée de 60% en poids ou plus par rapport au poids total du polyester (A), du copolyester séquencé (B) et du polyester (C) provoque une diminution de l'aptitude au moulage ou au façonnage à grande vitesse. Aucune limitation particulière n'est imposée à la proportion pondérale du copolyester séquencé (B) et du polyester (C). Autrement dit, les rapports quantitatifs tels qu'indiqués ci-dessus ou ci-après s'appliquent à la composition de polyester selon l'invention, que celle-ci contienne ou non le copolyester séquencé (B) et/ou le polyester (C).

Pour incorporer le copolyester séquencé (B) et/ou le polyester (C), comme composant(s) facultatif(s), au polyester (A) constituant le composant essentiel pour préparer une composition de polyester, on peut ajouter le(s) composant(s) facultatif(s) au système de polymérisation de préparation du polyester (A) après achèvement de la polymérisation. Sinon on peut mélanger des fragments du polyester (A) avec des fragments du copolyester séquencé (B) et/ou du polyester (C) à l'aide d'un mélangeur. On peut sinon ajouter le copolyester séquencé (B) et/ou le polyester (C) au polyester (A) immédiatement avant le moulage ou le façonnage.

En plus du polyester (A) et d'éventuellement au moins un du copolyester séquencé (B) et/ou du polyester (C), on peut incorporer d'autres matières polymères à la composition de polyester, tant que
5 cette incorporation n'altère pas les propriétés physiques de cette composition.

En général la quantité de la matière polymère ne doit pas dépasser 20% en poids par rapport au poids de la composition de polyester. De plus, la
10 composition de polyester peut contenir des additifs classiques quelconques tant qu'il ne se produit pas d'effet défavorable sur l'application de la décharge à effet corona. Des exemples des additifs sont des stabilisants, des lubrifiants, des agents antiadhérents,
15 des agents anticorrosifs, des absorbants des ultraviolets, des ignifuges, des agents clarifiants, des anti-oxydants, des agents photoprotecteurs, des agents antistatiques, des colorants, des pigments, etc.

Pour préparer un article façonné avec la
20 composition de polyester, on peut adopter toute technique classique de façonnage, telle que le moulage par injection, le moulage par extrusion, l'étirage, le filage, etc. Des exemples de produits façonnés sont des pellicules, des feuilles, des filaments, des tubes, des rubans,
25 des tissus, des non-tissés, etc. Parmi ces produits façonnés, le procédé de l'invention s'applique de façon particulièrement préférable à une pellicule. Une telle pellicule peut être produite selon une technique classique, par exemple la formation d'une pellicule
30 (par exemple avec une filière en T ou par soufflage) pour préparer une pellicule non étirée, puis étirage uniaxial ou biaxial de la pellicule non étirée pour préparer une pellicule à étirage uniaxial ou biaxial.

Dans la mise en pratique du procédé de
35 l'invention, on soumet une surface du produit façonné

fait de la composition de polyester, en mouvement continu, à un traitement de décharge à effet corona par passage de ladite surface entre une électrode de décharge et autre électrode qui lui est opposée
5 avec projection d'une matière gazeuse contenant de l'oxygène en une quantité ne dépassant pas 20% en volume sur ladite surface. Plus particulièrement, le produit façonné traverse un appareil de décharge à effet corona comportant au moins une paire d'électrodes
10 opposées entre elles.

La matière gazeuse peut être constituée d'un seul composant ou de deux ou plusieurs composants. Des exemples de la matière gazeuse sont l'azote, l'hydrogène, l'argon, le dioxyde de carbone, l'oxygène,
15 l'ozone, le xénon, le krypton, le chlore, l'ammoniac, les oxydes d'azote, etc. On peut également utiliser de l'air modifié, c'est-à-dire dont la composition gazeuse diffère de celle de l'air proprement dit. On préfère l'azote ou toute composition gazeuse contenant
20 de l'azote à l'exception de l'air lui-même, en particulier l'azote ou un air modifié ayant une teneur en azote supérieure à celle de l'air naturel. La vitesse de projection peut de façon générale ne pas dépasser 1% de la vitesse d'alimentation en produit façonné de
25 l'appareil à décharge à effet corona, bien que ceci ne soit pas essentiel.

Les conditions de la décharge à effet corona peuvent être ajustées de façon appropriée pour que les indices d'oxygène et les indices d'azote avant et après
30 l'application de la décharge à effet corona dans le produit façonné sur une épaisseur de 10 nm à partir de la surface puissent satisfaire aux conditions (1) et (2). L'indice d'azote après l'application de la décharge à effet corona est à peu près 15 au maximum et atteint
35 normalement 12. Du point de vue pratique, l'indice

d'azote peut être de l'ordre de 9 ou moins, un indice d'azote plus élevé n'étant pas nécessaire.

L'invention va être expliquée ci-après de façon détaillée relativement à une pellicule à
5 étirage uniaxial ou biaxial comme exemple de produit façonné et en regard des dessins annexés. Il convient cependant de noter que la structure et la disposition des électrodes de décharge, la forme du protège-électrode, etc., comme représenté sur le dessin annexé constituent
10 de simples modes de réalisation typiques de l'invention et ne sont pas conçues pour la limiter.

Sur les dessins annexés :

la figure 1 est une coupe donnant un aperçu du procédé de l'invention;

15 la figure 2 est une perspective montrant une partie de l'électrode de décharge pouvant être utilisée dans le procédé de l'invention;

la figure 3 est une coupe montrant l'état de rupture et d'élimination de la couche d'air associée
20 à la surface d'une pellicule;

la figure 4 est une coupe montrant un mode de réalisation du protège-électrode; et

la figure 5 est une coupe montrant un autre mode de réalisation du protège-électrode.

25 Sur ces figures, (1) est un tambour métallique, (2) est un protège-électrode, (3) est une électrode de décharge, (4) est un moyen d'alimentation en gaz, (5) est une buse ou fente de projection de gaz et (6) est une pellicule en mouvement. La pellicule
30 (6) est introduite selon la flèche B sur le tambour métallique (1) qui tourne dans la direction de la flèche A et est recueillie selon la flèche C. Entre l'électrode de décharge (3) raccordée à un générateur haute tension (non représenté) et le tambour métallique (1) recouvert
35 d'une matière polymère (par exemple une résine de poly-

ester, une résine époxy, une céramique, un polyéthylène chlorosulfoné, un caoutchouc d'éthylène-propylène ou un caoutchouc de silicone), une tension élevée de plusieurs milliers à plusieurs dizaines de milliers de volts est appliquée avec une fréquence élevée, telle que plusieurs centaines de kHz/s de façon à produire une décharge à effet corona haute tension. La décharge à effet corona provoque l'activation de la surface de la pellicule (6) passant entre le tambour métallique (1) et l'électrode de décharge (3); ceci est probablement dû à la formation de groupes actifs, tels que des groupes carbonyles, des groupes carboxy, des groupes imino et des groupes amino, à la surface de la pellicule (6).

Dans le procédé classique, l'air qui accompagne la pellicule (6) ou qui est entraîné par elle, oxyde la surface de la pellicule et altère l'adhérence à la surface. Dans le présent mode de réalisation de l'invention, la buse ou fente de projection de gaz (5) est disposée sur l'électrode de décharge (3) de façon à projeter la matière gazeuse sur la surface de la pellicule (6). De plus, la totalité de l'atmosphère de la décharge à effet corona est protégée de l'air atmosphérique par un protège-électrode (2). Grâce à ces structures, ladite détérioration est évitée et la décharge à effet corona peut s'exercer totalement sur la surface de la pellicule (6).

La pellicule (6) qui se déplace à grande vitesse selon la flèche B entraîne plus ou moins d'air à sa surface. Cet air est appelé ci-après "air d'accompagnement". Pour cette raison, la surface de la pellicule (6) demeure recouverte d'air même après que l'atmosphère dans laquelle la décharge à effet corona est réalisée est remplacée par la matière gazeuse. Lorsque la matière gazeuse est projetée violemment sur la

surface de la pellicule (6) (figure 3), la couche d'air d'accompagnement (7) est rompue et éliminée par le jet projeté (8) et l'atmosphère à la surface de la pellicule est presque parfaitement remplacée par la matière gazeuse. La vitesse du jet (8) nécessaire pour rompre et éliminer la couche d'air d'accompagnement (7) dépend de divers facteurs et n'est pas limitative. Cependant généralement on peut la fixer en fonction de la vitesse de la couche de l'air d'accompagnement (7), c'est-à-dire de la vitesse de déplacement de la pellicule (6). Plus particulièrement, on peut ajuster la vitesse du jet de matière gazeuse pour qu'elle ne soit pas inférieure à 1% et, de préférence, ne soit pas inférieure à 10% et, mieux, ne soit pas inférieure à 40% de la vitesse de déplacement de la pellicule (6) entrant dans l'appareil à décharge à effet corona qui est généralement de 1 à 500 m/min. Cette opération rompt la couche d'air d'accompagnement et l'élimine. Séparément, la partie à laquelle la décharge à effet corona est appliquée et son voisinage sont protégés par la matière gazeuse.

L'emploi du protège-électrode (2) comme illustré par la figure 1 n'est pas indispensable mais préférable car il protège efficacement l'électrode (3) contre tout choc mécanique, diminue l'air d'accompagnement et maintient l'atmosphère souhaitable. Le protège-électrode (2) peut avoir une forme particulière quelconque accroissant son rôle de maintien de l'atmosphère. Par exemple, comme le montre la figure 4, le protège-électrode (2) peut être rétréci à sa portion inférieure et, simultanément, la matière gazeuse est introduite par la canalisation ou fente (10) dans le protège-électrode (2) pour que la matière gazeuse descende le long de la paroi intérieure de la surface inclinée pour exercer un effet de rideau de gaz

à l'entrée du protège-électrode (2). De plus, par exemple, un prolongement (11) est disposé à l'entrée du protège-électrode (2) au voisinage de la surface du produit façonné comme le montre la figure 5. Comme la matière gazeuse du protège-électrode (2) est retenue à l'intérieur du prolongement (11), l'air d'accompagnement sortant du prolongement (11) est rompu et diffusé peu à peu. Lorsque la pellicule (6) atteint l'emplacement où elle est traitée avec la décharge à effet corona, le remplacement par le gaz inerte est suffisant pour que l'effet technique désiré soit réalisé. De plus l'emploi du prolongement (11) permet d'en projeter le gaz inerte. Par ailleurs, la canalisation ou fente (10) peut être située à n'importe quelle partie du protège-électrode (2), soit par exemple à la partie supérieure du protège-électrode (2) comme le montre la figure 4 ou 5, soit près de l'entrée du protège-électrode (2). On peut par ailleurs prévoir une seule ou plusieurs canalisations ou fentes.

Du côté d'évacuation, la matière gazeuse dans le protège-électrode (2) sort avec la pellicule en mouvement (6) et il y a moins d'attention à porter qu'au côté d'entrée. Cependant, pour réduire la consommation gazeuse, on peut porter la même attention au côté d'évacuation. Sinon, par exemple, le protège-électrode (2) peut être conçu de façon à ménager un passage pour la matière gazeuse qui est projetée sur le bord le plus bas du côté d'entrée vers la surface de la pellicule en mouvement, de préférence à contre-courant. Lorsqu'on le désire, un passage additionnel peut être ménagé dans le protège-électrode (2) lui-même de façon à faire sortir le jet sur le bord du côté d'évacuation. Pour que l'effet d'écran s'exerce, il est souhaitable de maintenir la vitesse de projection de la matière gazeuse à une valeur au moins égale à 0,2% et de préférer

rence au moins égale à 10% de la vitesse de déplacement de la pellicule. Il n'y a aucune limitation pratique de la vitesse maximale de projection qui peut être déterminée en fonction de l'économie et de la
5 qualité du produit final. L'effet de la décharge à effet corona est fortement accru lorsque l'application est réalisée dans les conditions précédemment mentionnées et les propriétés d'adhérence avec diverses matières telles que les métaux, les encres d'imprimerie, les
10 résines, etc. sont très améliorées.

Des modes de réalisation pratiques actuellement préférés de l'invention sont illustrés dans les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids sauf
15 indication contraire.

Dans ces exemples, les mesures des propriétés physiques sont effectuées comme suit :

(1) Trouble :

mesuré selon le procédé décrit dans
20 JIS (Normes Industrielles Japonaises) K-6714

(2) Résistance au délaminage :

Pellicule d'origine

On soumet une pellicule d'essai (feuille unique) à un traitement et/ou un stockage comme défini.
25 Ensuite on l'imprime avec une encre pour Cellophane, on la revêt d'une polyéthylèneimine et, après séchage, on lui plaque du polyéthylène basse densité à 280°C selon une technique d'extrusion à l'état fondu pour préparer une couche stratifiée épaisse de 30 µm.
30 On sépare la pellicule et la couche stratifiée l'une de l'autre avec un angle de délaminage de 180° et une vitesse de délaminage de 200 mm/min. On mesure la force d'adhérence lors de la séparation.

Dans le cas où l'on effectue un traitement
35 par l'eau bouillante ou un traitement en cornue, on

effectue la stratification avec un agent adhésif constitué d'un isocyanate et on évalue après vieillissement à 40°C pendant 2 jours.

Pellicule stratifiée

5 On imprime une pellicule d'essai (feuille unique) avec une encre pour Cellophane, on revêt d'une polyéthylèneimine et, après séchage, on lui plaque du polyéthylène basse densité à 290°C selon une technique d'extrusion à l'état fondu pour préparer une couche
10 stratifiée épaisse de 30 μm . Après un traitement complémentaire ou un stockage comme défini, on sépare la pellicule et la couche stratifiée l'une de l'autre avec un angle de délaminage de 180° et une vitesse de délaminage de 200 mm/min. On mesure la force
15 d'adhérence lors de la séparation.

Dans le cas où on applique un traitement à l'eau bouillante ou un traitement en cornue, on effectue la stratification avec un agent adhésif constitué d'un isocyanate et on évalue après vieillissement à 40°C
20 pendant 2 jours.

Exemples 1 et 2 et exemples comparatifs 1 et 2

On extrude à l'état fondu à 280°C du polytéréphtalate d'éthylène (viscosité intrinsèque : 0,65dl/g) pour préparer une pellicule non étirée qu'on étire
25 ensuite à 90°C dans la direction de la machine avec un rapport d'étirage de 3,2 et à 95°C dans la direction transversale avec un rapport d'étirage de 3,5 puis on fixe à chaud à 230°C pendant 3 secondes pour obtenir une pellicule à étirage biaxial épaisse de 12 μm .

30 On soumet la pellicule d'essai se déplaçant à la vitesse de 20 m/min à une décharge à effet corona avec projection d'azote gazeux contenant de l'oxygène comme indiqué dans le tableau 1 sur sa surface. L'intensité du courant électrique correspond à 4000 J/m². A
35 titre comparatif, on soumet également la pellicule d'essai

à une décharge à effet corona dans l'air ou dans de l'azote gazeux sans projection.

A partir des valeurs de la spectrométrie électronique pour analyse chimique (ESCA), déterminées sur la pellicule d'essai avant et après le traitement de décharge à effet corona, on calcule le rapport $\Delta O_i / \Delta N_i$ (c'est-à-dire le rapport $(O_i' - O_i) / (N_i' - N_i)$). On mesure également le trouble et la résistance au délaminage de la pellicule d'essai. Les résultats figurent dans les tableaux 1 et 2.

TABLEAU 1

		EXEMPLE		Exemple Comparatif	
		1	2	1	2
15	Conditions du traitement de décharge à effet corona	0,1	0,1	0,1	Air
	Atmosphère (O ₂ % en volume; reste N ₂)				
20	Vitesse de projection (m/s)	2	5	0	0
	ESCA				
	N ₁ '	7,6	7,8	2,8	2,5
	$\Delta O_i / \Delta N_i$	-0,18	-0,21	1,6	1,9

TABLEAU 2

Trouble		Exemple		Exemple compa- ratif	
		1	2	1	2
Résistance au délamina- ge	Conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	1,8	1,8
				240 220 210	280 280 260
	Conservé à 40°C et 65% d'humidi- té relative	Pellicule stratifiée	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	240 236 228	280 280 270
				239 220 203	280 260 240
	Après traite- ment en cornue conservé à 23°C d'humidité	Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	345 312 283	370 347 302
				345 332 320	370 351 331

suite

				Exemple		Exemple comparatif	
				1	2	1	2
Résistance au déla- minage	Après traitement d'ébullition, conservé à 40°C et 80% d'humidité	Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	345 300 260	370 332 290	201 151 128	190 128 90
		Pellicule stratifiée	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	345 321 310	370 347 327	201 150 120	190 110 88
	Après traitement en cornue conservé à 23°C et 65% d'hu- midité	Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	348 320 291	381 368 360	210 160 141	200 130 89
		Pellicule stratifiée	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	348 325 313	381 349 335	210 160 118	200 111 92
	Après traitement en cornue conservé à 40°C et 80% d'humidité	Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	348 320 300	381 333 320	210 151 101	200 107 89
		Pellicule stratifiée	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	348 320 300	381 328 320	210 144 102	200 106 90

Les résultats ci-dessus montrent que la pellicule soumise à la décharge à effet corona selon l'invention a un rapport $\Delta O_i/\Delta N_i$ ne dépassant pas 1,5 en particulier dans la gamme négative et que sa

5 résistance au délaminage est fortement accrue.

Exemples 3 et 4 et exemples comparatifs 3 et 4

A un mélange de 83 parties de téréphtalate de diméthyle, 110 parties de 1,4-butanediol, 215 parties de poly(oxyde de tétraméthylène)glycol (PTG; poids

10 moléculaire 2 000) et de 0,6 partie d'un inhibiteur d'oxydation ("Ionox 330"; fabriqué par Shell Chemical), on ajoute comme catalyseur 0,03 partie de titanate de tétra-n-butyle et on introduit le mélange obtenu dans un autoclave. On soumet le mélange à une trans-

15 estérification à chaud puis à une polycondensation. Au copolymère séquencé de poly(téréphtalate de tétraméthylène)-poly(oxyde de tétraméthylène) obtenu (rapport molaire de l'acide téréphtalique au PTG = 4/1), on

20 ajoute du polytéréphtalate d'éthylène (viscosité intrinsèque : 0,65 dl/g) pour obtenir un rapport pondéral de 6/94. On extrude le mélange obtenu à l'état fondu pour obtenir une pellicule non étirée qu'on étire ensuite à 87°C dans la direction de la machine avec un rapport d'étirage de 3,3 et à 95°C dans la direction transversale

25 avec un rapport d'étirage de 3,3 puis qu'on fixe à chaud à 220°C pendant 5 secondes pour obtenir une pellicule étirée transparente épaisse de 12 μm .

On soumet la pellicule d'essai se déplaçant à la vitesse de 20 m/min à une décharge à effet corona

30 avec projection d'azote gazeux contenant de l'oxygène comme indiqué dans le tableau 3 sur sa surface.

L'intensité du courant électrique correspond à 4000 J/m^2 . A titre comparatif, on soumet également la pellicule d'essai à une décharge à effet corona dans l'air ou dans l'azote gazeux sans projection.

A partir des valeurs de la spectrométrie électronique pour analyse chimique (ESCA) déterminées sur la pellicule d'essai avant et après le traitement de décharge à effet corona, on calcule le rapport $\Delta\text{O}_i/\Delta\text{Ni}$. On mesure également le trouble et la résistance au délaminage de la pellicule d'essai. Les résultats figurent dans les tableaux 3 et 4.

TABLEAU 3

		Exemple		Exemple comparatif	
		3	4	3	4
Conditions du traitement par décharge à effet corona	Atmosphère (O_2 % en volume; reste N_2)	0,1	0,1	0,1	Air
	Vitesse de projection (m/s)	2	5	0	0
ESCA	'Ni'	7,1	8,1	2,7	2,3
	$\Delta\text{O}_i/\Delta\text{Ni}$	-0,43	-0,61	1,4	1,8

TABLEAU 4

Trouble		Exemple		Exemple comparatif	
		3	4	3	4
Résistance au délaminage	Conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	2,1		2,1	
		340		380	
		320		380	
		310		360	
		Immédiatement		180	
		Après 3 mois		152	
	Conservé à 40°C et 80% d'humidité relative	Après 6 mois		121	
		340		180	
		336		162	
		328		139	
		Immédiatement		160	
		Après 3 mois		142	
Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Après 6 mois		128	
		339		180	
		320		147	
		303		116	
		Immédiatement		160	
		Après 3 mois		125	
	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Après 6 mois		113	
		339		180	
		335		160	
		310		140	
		Immédiatement		132	
		Après 3 mois		250	
Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Après 6 mois		221	
		395		189	
		362		210	
		333		183	
		Immédiatement		155	
		Après 3 mois		210	
	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Après 6 mois		226	
		395		192	
		382		160	
		370		193	
		Immédiatement		250	
		Après 3 mois		226	
		Après 6 mois		193	

suite

			Exemple		Exemple comparatif
			3	4	
Résistance au délamina- ge	Après traitement d'ébullition conservé à 40°C et 80% d'humidité	Pellicule d'origine	395	420	210
			350	382	180
			310	340	138
		Pellicule stratifiée	395	420	210
	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité		371	397	186
			360	377	143
		Pellicule d'origine	398	431	213
			370	418	191
			341	410	162
		Pellicule stratifiée	398	431	213
	Après traitement en cornue conservé à 40°C et 80% d'humidité		375	399	201
			363	385	171
		Pellicule d'origine	398	431	213
			370	383	183
			350	370	152
		Pellicule stratifiée	398	431	213
			370	383	183
			350	370	152
		Pellicule d'origine	398	431	213
			370	383	183
			350	370	152
		Pellicule stratifiée	398	431	213
			370	383	183
			350	370	152

Les résultats ci-dessus montrent que la pellicule soumise à la décharge à effet corona selon l'invention a un rapport $\Delta O_i/\Delta N_i$ ne dépassant pas 1,5, en particulier dans la gamme négative et que sa

5 résistance au délaminage est fortement accrue.

Exemples 5 et 6 et exemples comparatifs 5 et 6

Selon une technique classique, on prépare un polyester (A) constitué de 90 parties de polytéréphtalate d'éthylène et d'un copolymère statistique (10 parties) obtenu par copolymérisation statistique de l'éthylèneglycol avec un mélange d'acide téréphtalique et d'acide isophtalique. Séparément on prépare un polyester (C) par réaction entre un composant acide

15 constitué d'acide téréphtalique et d'acide orthophtalique dans un rapport molaire de 80/20 et un composant glycolique constitué d'éthylèneglycol et de diéthylèneglycol dans un rapport molaire de 80/20. On mélange le polyester (A) et le polyester (C) dans un rapport pondéral de 80/20. On extrude le mélange obtenu à l'état

20 fondu à 280°C pour préparer une pellicule non étirée qu'on étire ensuite à 90°C dans la direction de la machine avec un rapport d'étirage de 3,2 et à 95°C dans la direction transversale avec un rapport d'étirage de 3,5 puis qu'on fixe à chaud à 230°C pendant 3 secondes

25 pour obtenir une pellicule à étirage biaxial épaisse de 12 μm .

On soumet la pellicule d'essai se déplaçant à la vitesse de 20 m/min à une décharge à effet corona en projetant de l'azote gazeux contenant de l'oxygène

30 comme indiqué dans le tableau 5 sur sa surface. L'intensité du courant électrique correspond à 4000 J/m². A titre comparatif, on soumet également la pellicule d'essai à une décharge à effet corona dans l'air ou dans de l'azote gazeux sans projection.

A partir des valeurs de la spectrométrie électronique pour analyse chimique de la pellicule d'essai avant et après le traitement de décharge à effet corona, on calcule le rapport $\Delta O_i/\Delta Ni$. On mesure également le trouble et la résistance au délaminage de la pellicule d'essai. Les résultats figurent dans les tableaux 5 et 6.

TABLEAU 5

		Exemple		Exemple comparatif	
		5	6	5	6
Conditions du traitement par décharge à effet corona	Atmosphère (O_2 % en volume, reste. N_2)	0,1	0,1	0,1	Air
	Vitesse de projection(m/s)	2	5	0	0
ESCA	Ni'	7,4	7,9	2,7	2,3
	$\Delta O_i/\Delta Ni$	-0,35	-0,42	1,6	1,8

TABLEAU 6

		Exemple		Exemple comparatif	
		5	6	5	6
Trouble		1,7	1,7	1,7	1,7
Résistance au délaminage	conservé à 23°C et 65% d'humidité relative	Pellicule d'origine	Immédiatement	390	430
			Après 3 mois	320	430
		Pellicule stratifiée	Après 6 mois	360	410
			Immédiatement	390	430
	Conservé à 40°C et 80% d'humidité relative	Pellicule d'origine	Après 3 mois	386	430
			Après 6 mois	378	420
		Pellicule stratifiée	Immédiatement	140	140
			Après 3 mois	98	15
		Pellicule d'origine	Après 6 mois	81	5
			Immédiatement	126	10
	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité	Pellicule stratifiée	Après 3 mois	80	5
			Après 6 mois	52	3
		Pellicule stratifiée	Immédiatement	126	10
			Après 3 mois	87	5
		Pellicule d'origine	Après 6 mois	60	5
			Immédiatement	201	190
	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité	Pellicule stratifiée	Après 3 mois	157	131
			Après 6 mois	130	101
		Pellicule stratifiée	Immédiatement	415	440
			Après 3 mois	382	417
		Pellicule d'origine	Après 6 mois	353	372
			Immédiatement	415	440
	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité	Pellicule stratifiée	Après 3 mois	402	421
			Après 6 mois	390	401
		Pellicule stratifiée	Immédiatement	201	190
			Après 3 mois	163	140
		Pellicule d'origine	Après 6 mois	141	113
			Immédiatement	201	190
	Après traitement en cornue, conservé à 23°C et 65% d'humidité	Pellicule stratifiée	Après 3 mois	163	140
			Après 6 mois	141	113

Suite

				Exemple		Exemple comparatif	
				5	6	5	6
Résistance au déla- minage	Après traitement d'ébullition conservé à 40°C et 80% d'humidité	Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	315 370 330	440 402 360	201 151 128	190 128 90
		Pellicule stratifiée	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	415 391 380	440 417 397	201 150 120	190 110 88
		Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	418 390 361	451 438 430	210 160 141	200 130 89
	Après traitement en cornue, conservé à -23°C et 65% d'humidité	Pellicule stratifiée	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	418 395 383	451 419 405	210 160 118	200 111 92
		Pellicule d'origine	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	418 390 370	451 403 390	210 151 101	200 107 89
		Pellicule stratifiée	Immédiatement Après 3 mois Après 6 mois	418 390 370	451 398 390	210 144 102	220 106 90

Les résultats ci-dessus montrent que la pellicule soumise à la décharge à effet corona selon l'invention a un rapport $\Delta O_i / \Delta N_i$ ne dépassant pas 1,5, en particulier dans la gamme négative et que sa

5 résistance à la délamination est remarquablement améliorée.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement

10 à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour accroître l'adhérence de la surface d'un produit façonné (6) fait d'une composition de polyester caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer
 5 une décharge à effet corona à ladite surface en mouvement continu entre une électrode de décharge (3) et une autre électrode qui lui est opposée (1), en projetant (5) une matière gazeuse contenant de l'oxygène en une quantité ne dépassant pas 20% en volume sur la partie de ladite
 10 surface à laquelle la décharge à effet corona est appliquée pour établir les relations suivantes entre les indices d'oxygène et les indices d'azote avant et après l'application de la décharge à effet corona :
- $$-3,5 \leq (O_i' - O_i) / (N_i' - N_i) \leq 1,5 \quad (1)$$
- $$3 \leq N_i' \quad (2)$$
- 15 dans lesquelles O_i et O_i' sont respectivement les indices d'oxygène avant et après l'application de la décharge à effet corona et N_i et N_i' sont respectivement les indices d'azote avant et après l'application de la décharge à effet
 20 corona, ladite composition de polyester comprenant au moins un polyester constitué de motifs d'au moins un diacide, dont pas plus de 80 moles % sont constituées d'acide téréphtalique et de motifs d'au moins un --diol-- comme composant (A), et éventuellement au moins un copoly-
 25 ester séquencé constitué de motifs d'un segment de polyester cristallin à point de fusion élevé, le polymère constitué du segment polyester cristallin à point de fusion élevé seul ayant un point de fusion qui n'est pas inférieur à 170°C, et de motifs d'un segment de polyester
 30 tendre à bas point de fusion ayant un poids moléculaire de 400 à 10 000, le polymère constitué uniquement du segment de polyester tendre à bas point de fusion ayant un point de ramollissement ou de fusion ne dépassant pas 100°C, comme composant (B), et/ou au moins un poly-
 35 ester constitué de motifs d'au moins un diacide dont 25 à 85 moles % sont constituées d'acide téréphtalique, et

de motifs d'au moins un --diol--, comme composant (C), dans une proportion pondérale satisfaisant aux relations suivantes :

$$(B + C)/(A + B + C) \times 100 \leq 60 \quad (3)$$

$$0 \leq B/(B + C) \leq 100 \quad (4)$$

où A, B et C sont respectivement les poids des composants (A), (B) et (C).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester (A) est du polytéréphtalate d'éthylène.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester (A) est du polytéréphtalate de tétraméthylène.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyester séquencé (B) est un copolymère séquencé de poly(téréphtalate de tétraméthylène)-poly(oxyde de tétraméthylène).
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyester séquencé (B) est un copolymère séquencé de poly(téréphtalate d'éthylène)-poly(oxyde de tétraméthylène).
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolyester séquencé (B) est un copolymère séquencé de poly(téréphtalate d'éthylène)-poly(oxyde d'éthylène).
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester (C) est un poly(téréphtalate-isophtalate d'éthylène-diéthylène).
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de polyester comprend le polyester (A) et ne comprend pas le copolyester séquencé (B) ni le polyester (C).
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de polyester comprend le polyester (A) et le copolyester séquencé (B).

10. Procédé selon la revendication 9, caracté-
risé en ce que la quantité du segment de polymère tendre
à bas point de fusion du copolyester séquencé (B) est de
0,3 à 20% en poids par rapport au total du polyester
5 (A) et du copolyester séquencé (B).
11. Procédé selon la revendication 1, caracté-
risé en ce que la composition de polyester comprend le
polyester (A) et le polyester (C).
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé
10 en ce que la quantité de polyester (C) est de 5 à 60%
en poids par rapport au total du polyester (A) et du poly-
ester (C).
13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
en ce que la composition de polyester comprend le poly-
15 ester (A), le copolyester séquencé (B) et le polyester (C).
14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
en ce que l'indice d'azote après l'application de la
décharge à effet corona n'est pas supérieur à 15.
15. Produit façonné en polyester, caractérisé
20 en ce qu'on l'a obtenu selon le procédé de la revendica-
tion 1.
16. Produit façonné en polyester selon la
revendication 15, caractérisé en ce qu'il est sous forme
d'une pellicule.
- 25 17. Produit façonné en polyester selon la revendi-
cation 16, caractérisé en ce que la pellicule est une
pellicule à étirage biaxial.

1/1

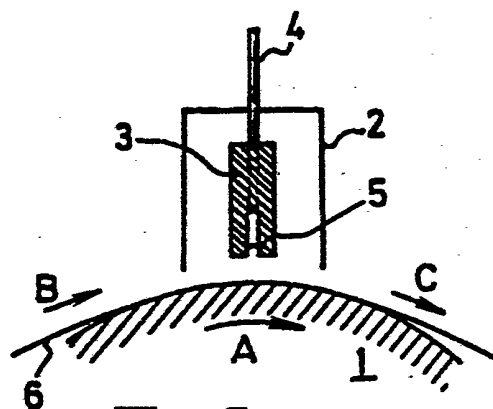


Fig-1

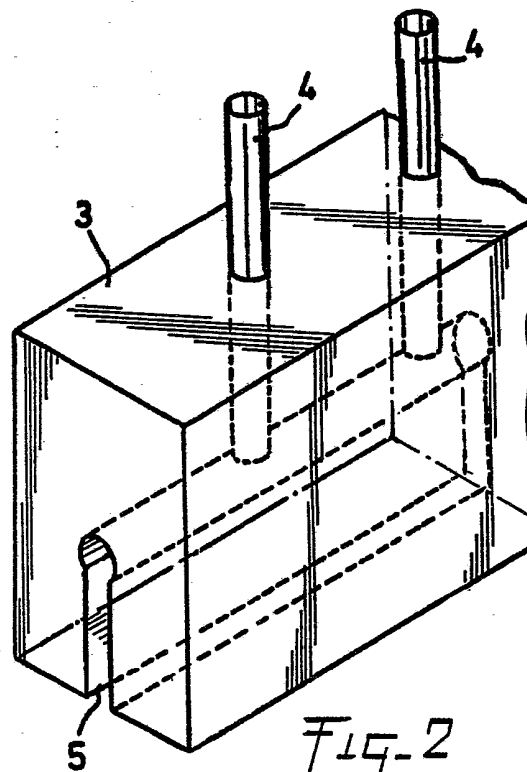


Fig-2

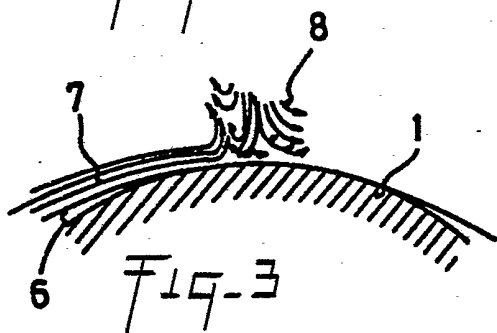


Fig-3

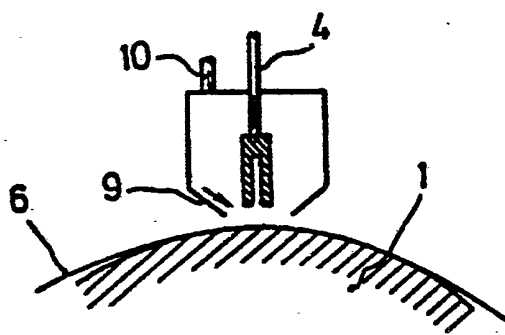


Fig-4

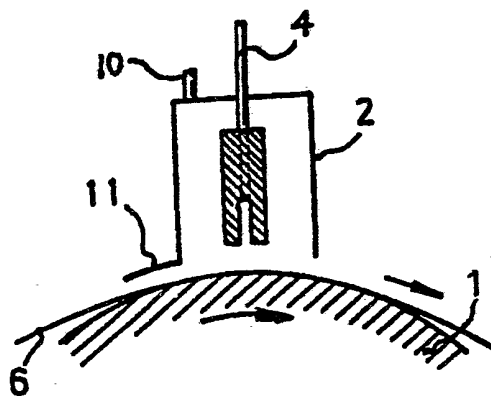


Fig-5