



NUMERO DE PUBLICATION : 1004521A3

NUMERO DE DEPOT : 9000754

Classif. Internat.: C08J C09D C09K

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 08 Décembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 30 Juillet 1990 à 11h20
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : BOUCHOMS Maurice, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR RENDRE HYDROPHILE LA SURFACE D'ARTICLES EN RESINES A BASE DE CHLORURE DE VINYLE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 08 Décembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur

Procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles
en résines à base de chlorure de vinyle

La présente invention concerne un procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle.

Les résines à base de chlorure de vinyle, compte tenu de leur prix, de leur facilité de mise en oeuvre et de leurs excellentes propriétés sont utilisées de longue date pour la production de nombreux articles.

Il est toutefois bien connu que ces résines et, en particulier, le polychlorure de vinyle présentent un caractère hydrophobe. Ainsi, la tension superficielle du polychlorure de vinyle est de l'ordre de 33 mN/m et, en conséquence, ce produit n'est pas mouillable par l'eau. Cette caractéristique, qui dans de nombreux cas d'utilisation peut se révéler intéressante peut, par contre, dans certaines applications entraîner des conséquences non souhaitables. Ainsi, par exemple, lorsqu'on réalise des plaques ondulées en polychlorure de vinyle et qu'on utilise celles-ci pour la réalisation de serres, on constate que l'humidité régnant dans ces enceintes se condense sur la face intérieure des plaques sous forme de gouttes qui tombent sur les plantes cultivées et risquent de les endommager.

Pour éviter cet inconvénient, on peut, certes, pulvériser périodiquement un agent tensio-actif sur la face interne des plaques mais cette solution se révèle astreignante et coûteuse.

Une autre solution envisageable consiste à effectuer un traitement oxydant superficiel tel que, par exemple, un traitement Corona, un traitement à la flamme oxydante ou un traitement de fluoration sur la face interne des plaques. Il est toutefois apparu que ces types de traitements peuvent, certes, améliorer la mouillabilité mais que leur efficacité diminue rapidement dans le temps.

Une dernière solution envisageable peut consister à

appliquer sur la face interne des plaques une couche d'un matériau hydrophile économiquement acceptable. Toutefois, il a été généralement constaté que les enduits testés soit se révèlent trop coûteux, soit insuffisamment efficaces ou encore insuffi-
5 samment adhérent sur les surfaces traitées.

Après de nombreux essais, la demanderesse est néanmoins parvenue à mettre au point un procédé efficace et durable pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle.

10 La présente invention concerne, dès lors, un procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle qui se caractérise en ce qu'on applique sur celle-ci une couche d'un vernis obtenu en incorporant dans de l'1,6-hexanediol-diacrylate de 5 à 30 % en poids d'un monomère
15 pouvant générer un polymère susceptible de former un hydrogel en présence d'eau et en ce qu'on procède ensuite à la réticulation de la couche de vernis déposée par irradiation UV.

Par résines à base de chlorure de vinyle, on entend désigner les homopolymères du chlorure de vinyle ainsi que les copolymères
20 du chlorure de vinyle contenant au moins 70 % en poids d'unités dérivées du chlorure de vinyle, le ou les comonomère(s) utilisé(s) pour la production de ces derniers étant choisi(s) dans le groupe formé par les oléfines telles que l'éthylène, le propylène et le styrène et les esters vinyliques, acryliques ou
25 méthacryliques tels que l'acétate de vinyle et les acrylates et méthacrylates d'alkyle. En règle générale, la préférence est toutefois accordée aux résines à base d'homopolymères du chlorure de vinyle, ces résines pouvant évidemment contenir des additifs tels que notamment des stabilisants.

30 Dans le procédé conforme à la présente invention, le monomère pouvant générer un polymère susceptible de former un hydrogel en présence d'eau est, de préférence, choisi dans le groupe formé par l'hydroxyéthyl-méthacrylate, l'hydroxypropyl-méthacrylate, le glycérine-1,3-diméthacrylate et le
35 2-N-morpholinoéthyl-méthacrylate.

La quantité de monomère introduite dans l'hexanediol-

diacrylate doit être limitée à 5 - 30 % en poids et, de préférence à 5 - 20 % en poids. Il a, en effet, été constaté que si on incorpore plus de 30 % en poids de monomère dans l'hexanediol-diacrylate, on obtient, certes, toujours un vernis qui, après réticulation, rend la surface traitée hydrophile mais que l'adhérence de la couche de vernis appliquée diminue fortement. Dans ce dernier cas, on constate, en outre, que la couche appliquée et réticulée se ramollit et se délamine de l'article lorsque celui-ci est plongé dans de l'eau à 25°C.

Il a encore été constaté que le vernis conforme à l'invention peut avantageusement contenir, en outre, de 0,1 à 20 % en poids d'un ou plusieurs polymères hydrosolubles. A titre de polymères hydrosolubles, on peut notamment citer les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, le chlorure stanneux, les gélatines et les dérivés d'hydroxycelluloses. La présence d'un polymère hydrosoluble dans le vernis conduit, en effet, notamment à des produits dont l'aspect est amélioré.

Le vernis conforme à l'invention doit, en outre, contenir un photo-initiateur pour assurer sa polymérisation et sa réticulation par exposition à un rayonnement UV.

A titre d'exemples de photo-initiateurs pouvant particulièrement convenir dans le procédé conforme à l'invention, on peut notamment citer la 1-hydroxycyclohexylacétophénone, la α -diméthyl- α -hydroxyacétophénone et la p-isopropylphényl-2-hydroxy-2-méthylpropan-1-one.

L'épaisseur de la couche de vernis à appliquer sur la surface des articles peut varier entre 0,001 et 0,1 mm et, de préférence, entre 0,005 et 0,05 mm.

Avant d'appliquer la couche de vernis, il se révèle avantageux de nettoyer la surface de l'article à traiter et, éventuellement, de la soumettre à un traitement d'oxydation tel que, par exemple, un traitement Corona, un traitement d'oxyfluoration, etc.

La polymérisation et la réticulation simultanées de la couche de vernis appliquée peuvent être réalisées de façon

conventionnelle, par exemple en exposant celle-ci aux effets d'une lampe à vapeur de mercure à pression moyenne.

Après polymérisation et réticulation la couche de vernis peut avantageusement être durcie par un traitement thermique à
5 une température comprise entre 100 et 150°C.

Il convient de noter que dans le cas de la production de plaques ondulées, impliquant l'extrusion d'une feuille plane et la mise en forme en continu de la plaque par passage dans une ondulatrice, le procédé conforme à l'invention peut être
10 appliqué, sans problème particulier, juste en amont de l'étape de mise en forme.

Il est, par ailleurs, bien évident que le procédé conforme à l'invention ne doit pas être strictement limité au traitement de plaques ondulées mais qu'il peut être exploité pour le traitement
15 de tout article dont la surface doit être rendue hydrophile de façon durable.

Le procédé conforme à l'invention est, en outre, illustré par les exemples de réalisation pratique qui suivent.

EXEMPLE 1

20 Sur des plaques en polychlorure de vinyle préalablement dégraissées, on applique des couches d'une épaisseur de 0,007 mm des vernis repris aux tableaux 1 et 2 ci-après (compositions données en % en poids), lesdits vernis contenant, en outre, 3 % en poids de α -diméthyl- α -hydroxyacétophénone.

25 Les couche de vernis déposées sont ensuite exposées aux effets d'une lampe à vapeur de mercure à pression moyenne (120 W/cm) avec une vitesse de défilement de 7 m/min.

Les tableaux 1 et 2 donnent les tensions superficielles mesurées sur les différentes plaques ainsi traitées ainsi que les
30 constatations réalisées en ce qui concerne l'adhérence des vernis après immersion des plaques durant 1000 heures dans de l'eau à 25°C ou durant 3000 heures dans des bains acides (pH 4) ou basiques (pH 9,2).

TABLEAU 1

HDDA	HEMA	HPMA	GDMA	MEMA	Tension sup. mN/m	Adhérence
95	5	-	-	-	50-52	excellente
90	10	-	-	-	50-52	excellente
80	20	-	-	-	50-52	excellente
60	40	-	-	-		décollage
90	-	10	-	-	52-54	excellente
80	-	20	-	-	52-54	excellente
70	-	30	-	-	52-54	excellente
90	-	-	10	-	52-54	excellente
80	-	-	20	-	54-56	excellente
70	-	-	30	-	54-56	excellente
90	-	-	-	10	48-50	excellente
80	-	-	-	20	48-50	excellente
70	-	-	-	30	48-50	excellente

HDDA = hexanediol-diacrylate

HEMA = hydroxyéthyl-méthacrylate

HPMA = hydroxypropyl-méthacrylate

GDMA = glycérine-1,3-diméthacrylate

5 MEMA = 2-N-morpholinoéthyl-méthacrylate

TABLEAU 2

HDDA	HEMA	GDMA	PVP	PVP-VAC mN/m	Tension sup.	Adhérence
95	5	-	2	-	50-52	excellente
90	10	-	4,7	-	52-54	excellente
90	10	-	-	5	50-52	excellente
90	10	-	-	10	50-52	excellente
80	20	-	-	4	50-52	excellente
90	-	10	-	5	52-54	excellente
90	-	10	-	10	52-54	excellente

HDDA = Hexanediol-diacrylate

HEMA = Hydroxyéthyl-méthacrylate

GDMA = Glycérine-1,3-diméthacrylate

PVP = Polyvinylpyrrolidone

5 PVP-VAC = copolymère de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle.

On constate, en outre, que les plaques traitées au moyen des compositions selon le tableau 2 présentent un aspect de surface remarquable.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle caractérisé en ce qu'on applique sur celle-ci une couche d'un vernis obtenu en incorporant dans de l'1,6-hexanediol-diacrylate de 5 à 30 % en poids d'un monomère pouvant générer un polymère susceptible de former un hydrogel en présence d'eau et en ce qu'on procède ensuite à la réticulation de la couche de vernis déposée par irradiation UV.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le monomère pouvant générer un polymère susceptible de former un hydrogel en présence d'eau est choisi dans le groupe formé par l'hydroxyéthyl-méthacrylate, l'hydroxypropyl-méthacrylate, le glycérine-1,3-diméthacrylate et le 2-N-morpholinoéthyl-méthacrylate.

3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le vernis contient en outre de 0,1 à 20 % en poids d'un polymère hydrosoluble

4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble est choisi dans le groupe formé par les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, le chlorure stanneux, les gélatines et les dérivés d'hydroxycelluloses.

5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la couche de vernis déposée présente une épaisseur comprise entre 0,001 et 0,1 mm.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9000754
BO 2431

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 331 087 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD) * Revendications 1,13; page 4, lignes 7-37; page 6, lignes 21-40; page 9, lignes 11-24 *	1,5	C 08 J 7/04 C 09 D 4/00 C 09 K 3/18
Y	----	1,2,5	
Y	DE-A-2 725 477 (KANSAI PAINT CO., LTD) * Revendications 1-5, exemples 7,8 *	1,2,5	
A	WO-A-8 705 307 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -CNRS-) * Revendications 1,7,8,10; page 9, lignes 3-30 *	1,5	
X	BASE DE DONNEES WPIL, accession no. 85-221384 [36], Derwent Publications, Londres, GB; & JP-A-60 144 338 (SUMITOMO CHEM. IND. K.K.) * Résumé *	1	
A	GB-A-1 205 767 (NATIONAL PATENT DEVELOPMENT CORP.) * Revendications 2-11 *	1,2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 08 J C 09 D C 09 K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11-04-1991		HALLEMEESCH A.D.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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 & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BE 9000754
BO 2431

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23/05/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0331087	06-09-89	AU-A- 3084089	31-08-89
		JP-A- 1308416	13-12-89
DE-A- 2725477	15-12-77	JP-C- 1065338	30-09-81
		JP-A- 52148564	09-12-77
		JP-B- 56005416	04-02-81
		US-A- 4256782	17-03-81
WO-A- 8705307	11-09-87	FR-A- 2595365	11-09-87
		EP-A- 0257080	02-03-88
GB-A- 1205767	16-09-70	GB-A- 1205766	16-09-70
		GB-A- 1205768	16-09-70
		GB-A- 1205769	16-09-70
		GB-A- 1205770	16-09-70
		AT-A,B 312930	15-12-73
		AT-A,B 304724	15-12-72
		AT-A,B 306229	15-02-73
		AT-A,B 306191	15-02-73
		BE-A- 701813	02-01-68
		BE-A- 735240	29-12-69
		CA-A- 1007395	22-03-77
		CH-A- 555865	15-11-74
		CH-A- 532118	31-12-72
		CH-A- 537204	13-07-73
		CH-A- 537961	31-07-73
		DE-A- 1745187	23-03-72
		FR-A- 2022100	31-07-70
		FR-A- 1604129	12-07-71
		GB-A- 1205764	16-09-70
		GB-A- 1205765	16-09-70
		NL-A- 6710346	29-01-68
		NL-A- 6910624	13-01-70
		SE-B- 366214	22-04-74
		SE-B- 366213	22-04-74
		US-A- 3849185	19-11-74
		US-A- 3520949	21-07-70
		US-A- 3574822	13-04-71
		US-A- 3914405	21-10-75

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

BE 9000754
BO 2431

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23/05/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 1205767		US-A- 3635756	18-01-72
		US-A- 3660071	02-05-72
		US-A- 3660563	02-05-72
		US-A- 3674901	04-07-72
		US-A- 3697643	10-10-72
		US-A- 3761286	25-09-73
		US-A- 3941858	02-03-76
		CA-A- 1005950	22-02-77