



NUMERO DE PUBLICATION : 1003706A3

NUMERO DE DEPOT : 9000720

Classif. Internat.: C08J C09D

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 26 Mai 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 13 Juillet 1990 à 11h30  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société anonyme)  
rue du Prince Albert 33, 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 26 Mai 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, insuffisamment efficaces ou encore insuffisamment 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.

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 réticulable par rayonnement UV obtenu par incorporation de 25 à 120 % en poids de N-vinylpyrrolidone à un polyester hydrophile dans lequel le nombre de groupements polaires libres excède d'au moins 30 % le nombre de groupements carbonés constitués d'un atome de carbone relié uniquement à de l'hydrogène et/ou à un autre atome de carbone, ledit polyester étant dilué dans de l'hexanediol-diacrylate et en ce qu'on procède ensuite à la réticulation du vernis déposé.

Par résines à base de chlorure de vinyle, on entend désigner les homopolymères du chlorure de vinyle ainsi que les copolymères 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 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.

On préfère généralement que les groupements polaires libres présents dans le polyester soient des groupements carboxyles et/ou amines mais il est bien évident que le polyester peut également contenir d'autres groupements polaires libres tels que,

par exemples, des groupements hydroxyles.

Le polyester hydrophile peut être préparé à partir de polyols et de polyacides saturés ou insaturés quelconques pour autant que celui-ci satisfasse à la condition imposée en ce qui  
5 concerne la proportion de groupements polaires et qu'il puisse être dilué dans de l'hexanediol-diacrylate.

Un polyester hydrophile préféré est produit à partir d'éthylèneglycol, de méthyl-diéthanolamine, d'acide tétrachloro-  
phtalique et d'acide phtalique dans des rapports molaires de 1 à  
10 3 : 1 à 3 : 0,5 à 2 et 0,5 à 2 et, de préférence, de 1,9 : 1 : 1,4 et 1,3.

Le polyester hydrophile est dilué dans de l'hexanediol-diacrylate dans une proportion telle que le rapport en poids  
entre l'hexanediol-diacrylate et le polyester hydrophile soit  
15 compris entre 0,25 et 0,70 et, de préférence entre 0,30 et 0,60.

Le vernis conforme à l'invention est appliqué sur la surface des articles en résines à base de chlorure de vinyle de façon à former une couche d'une épaisseur de 0,005 à 0,1 mm qui est ensuite réticulée notamment par rayonnement UV. A cet effet, le  
20 vernis doit contenir un photo-initiateur. A titre d'exemples de photo-initiateurs utilisables dans le procédé conforme à l'invention, on peut notamment citer la 1-hydroxycyclohexylacéto-  
phénone, la  $\alpha, \alpha$  diméthyl  $\alpha$  hydroxyacétophénone et la p-isopropyl-  
phényl-2-hydroxy-2-méthylpropan-1-one.

25 La présence de N-vinylpyrrolidone dans le vernis conforme à l'invention est indispensable pour assurer, après réticulation, l'adhérence, en milieu humide, du vernis sur les surfaces traitées. La demanderesse a, en effet, constaté qu'un vernis  
constitué uniquement par le polyester hydrophile dilué dans de  
30 l'hexanediol-diacrylate se révèle non seulement cassant après réticulation mais encore gonfle rapidement et se délamine de son support en présence d'eau même à température ambiante. Par  
contre, la présence de N-vinylpyrrolidone conduit à des vernis  
qui, après réticulation, non seulement conservent leur caractère  
35 hydrophile mais encore qui adhèrent parfaitement sur le support traité même en présence d'eau ou en présence de milieux acides ou

basiques. Ce résultat est d'autant plus surprenant que l'on sait que les homopolymères non réticulés du N-vinylpyrrolidone sont hydrosolubles.

L'adhérence du vernis conforme à l'invention, peut encore  
5 être améliorée en soumettant la surface des articles à traiter à un dégraissage et/ou à un traitement Corona avant application du vernis.

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

Le procédé conforme à l'invention est, en outre, illustré par l'exemple de réalisation pratique qui suit.

#### EXEMPLE

Sur une plaque en polychlorure de vinyle préalablement  
15 dégraissée on applique une couche de 0,007 mm d'un vernis ayant la composition suivante en parties en poids :

N-vinylpyrrolidone	: 32,3
polyester hydrophile	: 42,2
hexanediol-diacrylate	: 22,5
20 Photo-initiateur	: 3

Le polyester hydrophile a été préparé par polycondensation d'un mélange d'éthylèneglycol, de méthyl-diéthanolamine, d'acide tetrachlorophthalique et d'acide phtalique dans des rapports moléculaires de 1,9:1,0:1,4:1,3 et le photo-initiateur est du  
25 1-hydroxycyclohexylacétophénone.

La couche de vernis déposée est ensuite réticulée par rayonnement UV par passage, à une vitesse de défilement de 7 m/min, sous une lampe à vapeur de mercure à pression moyenne (120 W/cm).

Après réticulation, on constate que la plaque traitée  
30 présente une tension superficielle supérieure à 56 mN/m. En outre, on constate que le vernis adhère parfaitement sur la plaque et n'est apparemment pas affecté par une immersion de plus de 1000 heures dans de l'eau à 25°C ou de plus de 3000 heures dans une solution acide (pH 4) ou basique (pH 9,2) maintenue à  
35 40°C.

R E 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 réticulable par  
5 rayonnement UV obtenu par incorporation de 25 à 120 % en poids de  
N-vinylpyrrolidone à un polyester hydrophile dans lequel le  
nombre de groupements polaires libres excède d'au moins 30 % le  
nombre de groupements carbonés constitués d'un atome de carbone  
relié uniquement à de l'hydrogène et/ou à un autre atome de  
10 carbone, ledit polyester étant dilué dans de l'hexanediol-  
diacrylate et en ce qu'on procède ensuite à la réticulation du  
verniss déposé.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
les groupements polaires sont des groupements carboxyles et/ou  
15 aminés.

3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
le polyester est produit à partir d'éthylèneglycol, de méthyl-  
diéthanolamine, d'acide tétrachlorophtalique et d'acide phtalique  
dans des rapports molaires de 1 à 3 : 1 à 3 : 0,5 à 2 et 0,5 à 2.

20 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
le rapport en poids entre l'hexanediol-diacrylate et le polyester  
hydrophile est compris entre 0,25 et 0,70.

5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
la couche de vernis appliquée à une épaisseur comprise entre  
25 0,005 et 0,1 mm.

6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
la surface des articles est soumise à un dégraissage avant  
application de la couche de vernis.

7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
30 la surface des articles est soumise à un traitement Corona avant  
application de la couche de vernis.

8 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on soumet la couche de vernis réticulé à un traitement thermique à une température comprise entre 100 et 150°C.



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 9000720

BO 2408

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)
A	EP-A-0 162 262 (BAYER AG) * Revendications 1-6; page 6, lignes 15-25; exemple 1 * ---	1	C 08 J 7/04 C 09 D 4/06
A	GB-A-2 020 998 (GAF CORP.) * Revendication 1; page 5, ligne 51 - page 6, ligne 31; exemples 1,3 * ---	1	
A	DE-A-2 725 477 (KANSAI PAINT CO.) * Revendications 1-3 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 J C 09 D
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		13-03-1991	HALLEMEESCH A.D.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></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>			

EPO FORM 1503 03.82 (F0448)

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

BE 9000720  
BO 2408

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 26/03/91  
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- 0162262	27-11-85	DE-A- 3415104	31-10-85
		CA-A- 1255548	13-06-89
		JP-A- 60244537	04-12-85
		US-A- 4629637	16-12-86
GB-A- 2020998	28-11-79	US-A- 4180615	25-12-79
		AU-A- 4622679	22-11-79
		BE-A- 876380	19-11-79
		DE-A- 2919169	29-11-79
		FR-A- 2425935	14-12-79
		JP-A- 54152075	29-11-79
		NL-A- 7903927	21-11-79
SE-A- 7904352	20-11-79		
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