



C (45) Patenti on myönnetty
Patentti- ja rekisterihallituksella 10.10.1989

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 J 7/18, D 06 M 10/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

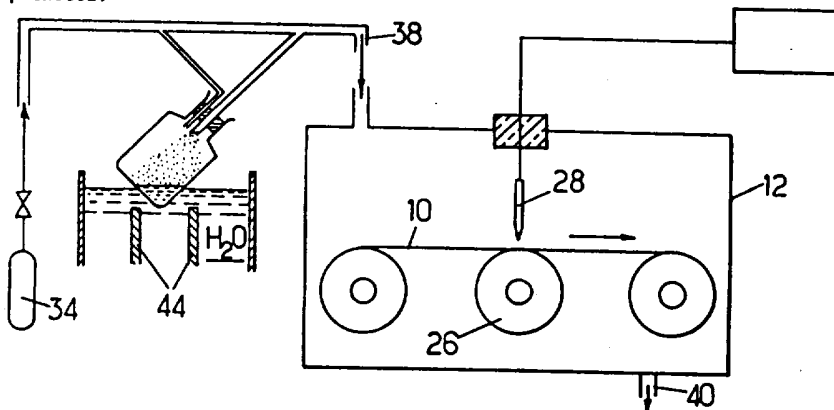
**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	842989
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	26.07.84
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag	26.07.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.01.85
(44) Nähtävöksiäpanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	29.07.83
Ranska-Frankrike(FR)	8312576
Toteennäytetty-Styrkt	

- (71) Electricite de France (Service National), 1, Avenue du General de Gaulle, Clamart,
Institut Textile de France, 35, rue des Abondances, Boulogne-Billancourt,
Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses,
Domaine Universitaire, Grenoble, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Jacques Amouroux, Bures S/Yvette, Max Goldmann, Gif S/Yvette,
Farzaneh Arefi, Sceaux, Farangis Rouzbehi, Paris, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Forssén & Salomaa Oy
- (54) Menetelmä ja laitteisto substraatin päälle tulevan polymeeripeitteen toteuttamiseksi - Förfarande och anordning för att åstadkomma en polymerbeläggning på ett substrat

(57) Tiivistelmä

Substraatin päälle tulevan polymeeripeitteen toteuttamiseksi pinnoitettavan substraatin pinta saatetaan kosketuksiin suljetussa tilassa olevan ilmakehän kanssa, joka ilmakehä sisältää dispergoituneena sen monomeerin tai esipolymeerin, jonka on tarkoitus muodostaa polymeeripeite, ja kylmää plasmaa luodaan sähköisen purkauksen avulla suljetussa tilassa olevaan ilmakehään, johon on tarkoitus tuottaa, monomeereista lähtien, reaktiivisia partikkeleita, jotka muodostavat polymeeripeitteen. Sähköinen purkaus on vaihtovirran koronapurkaus kaarevuussäteeltään pienen elektrodin (28) ja substraattia (10) kannattavan elektrodin (26) välillä elektrodien ollessa höyrytilassa olevan monomeerin ja inerttikaasun seoksessa, paineen ollessa lähellä ilmakehän painetta.



(57) Sammandrag

För att åstadkomma en polymerisationsbeläggning på ett substrat förs ytan av ett substrat som skall ytbeläggas i beröring med en atomosfär i slutet tillstånd, vilken atmosfär innehåller polymer eller förpolymer i dispergerat tillstånd, vilken monomer eller förpolymer är avsedd att bilda en polymerbeläggning, och kall plasma skapas med hjälp av en elektrisk urladdning i atmosfären som är i slutet tillstånd, i vilken man avser att producera, från och med monomererna, reaktiva partiklar, som bildar polymerbeläggningen. Den elektriska urladdningen är en koronaururladdning av en växelström mellan en elektrod (28) med liten krökningsradie och en elektrod (26) som uppbär substratet (10) varvid elektroderna är i ångtillstånd i blandningen av monomeren och den inerta gasen, varvid trycket är nära atmosfärstrycket.

- 1 Menetelmä ja laitteisto substraatin päälle tulevan
polymeeripeitteen toteuttamiseksi

Förfarande och anordning för att åstadkomma
en polymerbeläggning på ett substrat

5

- Keksinnön kohteena on menetelmä polymeeripeitteen toteuttamiseksi
substraatin päälle, jonka menetelmän mukaisesti pinnoitettavan substraatin pinta saatetaan kosketuksiin suljetussa tilassa olevan atmosfääriin
10 kanssa, joka sisältää monomeeria tai esipolymeeriä dispergoituneessa
tilassa, jonka monomeerin tai esipolymeerin on tarkoitus muodostaa
polymeeripinnoite, ja suljetussa tilassa olevaan atmosfääriin luodaan
kylmää plasmaa sähköisen purkauksen avulla reaktiivisten partikkeleiden
15 synnyttämiseksi, jotka partikkelit tuottavat polymeeripinnoitteen.

- Keksinnön kohteena on myös laitteisto polymeeripinnoitteen toteuttamiseksi eristävän substraatin päälle, joka laitteisto käsittää kammion, joka on varustettu siten, että monomeerin ja välittäjäkaasun seosta
20 voidaan kierrättää kammiossa, kaarevuussäteeltään huomattavan elektrodin, jota eristävä substraatti kannattaa, jonka substraatin pinnalle pinnoitus on tarkoitus toteuttaa sekä kaarevuussäteeltään pienen elektrodin, joka on substraatin kanssa asetettu samansuuntaisesti.

- 25 Lisäksi keksinnön kohteena on menetelmän soveltaminen.

- Keksintö kohdistuu siis substraatin päälle tulevan, hiilipitoisen polymeeripeitteen toteuttamiseen, ja eräs sen erityisen merkittävä sovellutus on substraatin päälle tulevan sellaisen peitteen toteuttaminen,
30 jossa peite polymeroidaan in situ fluoratuista hiilipitoisista monomeereistä ja/tai esipolymeereistä, jotka ovat kaasumaisessa olomuodossa tai dispergoituneina substraatin kanssa kosketuksissa olevassa ilmakehässä.

- Substraatin päälle tulevan polymeeripeitteen toteutusmenetelmää on jo
35 ehdotettu US-A-4.188.426, joka menetelmä on tyypiltään sellainen, että pinnoitettavan substraatin pinta saatetaan kosketuksiin sellaisen ilmakehän kanssa, joka sisältää polymeeripinnoituksen muodostamiseen tarkoi-

1 tettä monomeeria, ja jossa ilmakehään synnytetään sähköpurkauksen avulla kylmää plasmaa reaktiivisten kohtien luomiseksi monomeereihin, jolloin polymeeripeitteen muodostuminen tapahtuu.

5 Julkaisussa US-A-4.188.426 ehdotetaan käytettäväksi sähköpurkauksena itsevalaisevaa purkausta tai koronapurkausta. Tässä julkaisussa näitä termejä käytetään tarkoittamaan sähkönpurkausta ilmakehässä, jonka paine on erittäin alhainen (10 elohopeamikronia julkaisussa esitetyssä esimerkissä) ja jossa radiosähköisen alueen taajuudet ovat erittäin alhaiset
10 (3-100 MHz). Näin ohuessa ilmakehässä työskenneltäessä on käytettävä erittäin kompleksisia materiaaleja. Erittäin pitkinä nauhoina tai lankoina olevien materiaalien käsittelyksi jatkuvasti ja peräkkäin on käytännöllisesti katsoen mahdotonta. Lopuksi sovellettavan käsittelyn kestoajat eivät vastaa teollisuuden vaatimuksia.

15

Tämänhetkisten mielipiteiden voidaan katsoa tulevan julki julkaisussa US-A-4.188.426, joiden mielipiteiden mukaan polymeeripeitteiden toteuttaminen kylmässä plasmassa ei ole mahdollista kuin erittäin alhaisissa paineissa. Tämä yleinen mielipide esiintyy myös tutkijan Hervé Carchano,
20 Toulouse (1973) väitöskirjassa, jossa puolestaan viitataan varhaisempiin töihin. Tämän väitöksen mukaan paineesta 3 torria lähtien peitteen saavutettava paksuus on erittäin heikko.

Keksinnössä pyritään välttämään aikaisemmin tunnettujen menetelmien rajoitukset, erityisesti mitä tulee ohuessa ilmakehässä työskentelyyn siten,
25 että tuloksena on ratkaisu, joka soveltuu käytettäväksi teollisesti.

Tätä tarkoitusta varten alhaisessa paineessa työskentelemisen välttämättömyyttä käsittelevät aikaisemmat olettamukset on täytynyt poistaa, ja on
30 ollut välttämätöntä todeta, että koronapurkaukseen liittyy ilmiöitä, jotka eroavat huomattavasti niistä, jotka vaikuttavat kylmässä plasmassa, jonka radiotaajuuksilla tapahtunut virittyminen sai aikaan. Erityisesti koronapurkaukseen liittyy sähköisen tuulen ilmiö.

35 Keksinnön mukainen menetelmä on pääasiassa tunnettu siitä, että sähköinen purkaus on vaihtovirran koronapurkaus, paineen ollessa lähellä ilmanpainetta, kaarevuussäteeltään pienen elektrodin ja substraattia kannat-

1 tavan elektrodin välillä, ja jonka elektrodin kaarevuussäde on useita kertaluokkia suurempi kuin elektrodin pieni kaarevuussäde, atmosfäärissä, joka sisältää monomeeria tai esipolymeeriä höyrymäisessä tai dispergoituneessa tilassa.

5 Keksinnön mukainen laitteisto on puolestaan pääasiassa tunnettu siitä, että elektrodien välille voidaan saada aikaan vaihtojännite, joka on riittävä koronapurkauksen tuottamiseksi elektrodien väliin, paineen ollessa lähellä ilmanpainetta.

10 Näin ollen keksinnössä siis ehdotetaan menetelmää, joka luonteeltaan on edellä esitetyn kaltainen, ja jossa sähköpurkaus on "korona"-purkaus, joka tapahtuu lähellä ilmanpainetta olevassa paineessa, kaarevuussäteeltään pienen elektrodin (tavallisesti lankaelektrodi tai levyelektrodi)
15 ja substraattia kannattavan elektrodin välillä, kaasumaisessa olotilassa tai dispergoituneena olevaa monomeeria tai esipolymeeriä sisältävässä ilmakehässä, tavallisesti välittävässä kaasussa.

Termi "koronapurkaus" on ymmärrettävä siten, että se tarkoittaa itseyllä-
20 pitävää purkausta, joka syntyy kaasussa, kaarevuussäteeltään pienen joh-
timen läheisyydessä, joka johdin on viety voimakkaaseen epäyhtenäiseen sähkökenttään, joka kuitenkin on jatkuva, ja joka käsittää itsevalaise-
van purkauksen, joka on sähköisesti ja ulkonäöllisesti stabiili, ja joka
usein liittyy purkaukseen, jota nykyään kutsutaan nimellä "streamer",
25 joka koostuu perääntyvästä osasta, jossa purkaus ilmenee toistuvien itse-
näisten purkausten muodossa.

Koronapurkaukset voidaan toteuttaa edullisesti vaihtovirralla, kaarevuus-
säteeltään pienen elektrodin ja substraattia kantavan vastaelektrodin
30 välillä tai substraatin muodostaman vastaelektrodin välillä, mikäli
substraatti on johdin, jolloin substraatti säilytetään massana. Täten
sähköinen tuuli kuljettaa aina reaktiivisia partikkeleita eristävää
substraattia kohden. Negatiivisen puolijakson aikana virta muodostuu
niistä impulsseista, jotka vastaavat kentän voimakkaan vyöhykkeen ioni-
35 saatioilmiöitä, jolloin taajuus on erittäin korkea. Positiivisen puoli-
jakson aikana purkaus etenee elektrodien välisessä tilassa, ja kuljettaa
positiivisia ioneja eristävän substraatin pinnalle, mikä aiheuttaa ketju-

1 jen katkeamista sekä pinnan murenemista streamerin sysäysvyöhykkeessä.
Täten yhdellä ainoalla toimenpiteellä saadaan toteutettua substraatin
pinnan aktivointi, monomeerin in situ polymerointi sekä polymeerin kiin-
nittäminen substraatin pinnalle ilmiöllä, joka todennäköisesti muistuttaa
5 aukkojen sulkemista.

On todennäköistä, että näissä olosuhteissa paksuudeltaan hyväksyttävien
kerrosten saavuttaminen johtuu siitä, että sähköinen tuuli laukoo reaktiiv-
visia partikkeleita substraattia kohden siten, että ne osuvat riittävä-
10 lä energialla varustettuina, ja ennen uudelleenytymistä.

Tällöin käytetään edullisesti vaihtovirtaa taajuusalueella, joka on al-
haisempi kuin aikaisemmin radiotaajuuksilla mainittu eli alle 100 KHz.
Muutaman kymmenen KHz:n taajuus tuottaa tyydyttäviä tuloksia. Kuitenkin
15 mukavuussyistä on joskus työskenneltävä suoraan teollisilla taajuuksil-
la 50 tai 60 Hz. Tässä tapauksessa koronapurkaus muodostuu heti, kun jän-
nite saavuttaa Paschen'in lakia vastaavan arvon eli arvon, joka on pai-
neen, elektrodien välisen etäisyyden ja monomeereihin sekoitetun kaasun
(tavallisesti argonia tai heliumia) funktio. Nykyisissä sovellutuksissa
20 käytetty jännite on tavallisesti suuruusluokkaa 10^4 volttia ilmanpainees-
sa.

Keksinnöllä saadaan aikaan hiilipitoinen pinnoite, ja erityisesti fluoria
sisältävä hiilipitoinen, läpäisemätön, tulenkestävä suojaus ja passivoin-
25 ti hyvin erilaisten materiaalien päälle. Erityisesti sen avulla voidaan
toteuttaa jatkuvasti tämänkaltaiset pinnoitteet lankojen, kuitujen, ku-
dottujen tuotteiden päälle, ja erityisesti kaikkien sellaisten materiaa-
lien pinnalle, jotka kestävät purkauksen läpimenon ilman erityisiä varo-
toimenpiteitä ilmakehässä, jonka happipitoisuus on merkittävä. Tätten lan-
30 koja, nauhoja, luonnontekstiilien kuituja tai tekokuituja, kuten polyes-
teriä, polyamidia, polyetyleenä, polyakrylonitriliä, voidaan käsitellä.

Koska tavanomaisin tapaus on se, että pinnoite halutaan toteuttaa fluora-
tusta hiilivedystä, joten monomeeriksi valitaan fluoratun hiilivedyn mono-
35 meerin, joka kykenee muodostamaan reaktiivisia partikkeleita. Lukuisia,
merkkinä "FREON" tunnetuja tuotteita voidaan käyttää, joista yhdisteellä
 $H_2C = CF_2$ on saavutettu erittäin tyydyttäviä tuloksia. Myöskin joitakin

1 niistä, julkaisussa US-A-4.188.426 mainituista monomeereista voidaan käyttää; hyviä tuloksia on saatu kokeista, jotka on suoritettu akryylihapolla, muurahaishapolla, CClF_3 :lla.

5 Samoin teräksen pinnan passivointia on toteutettu SF_6 -ilmakehässä, joka sisälsi pieniä pitoisuuksia etyyli-metyyliketonia.

Keksinnön eräässä toisessa sovellutuksessa tavoitteena on tuoksuvien pinnoitteiden toteuttaminen. Tässä tapauksessa käytetään hiilivedyn tai fluoratun hiilivedyn monomeeria, esimerkiksi tetrahydrogeranolia.

Keksinnössä esitetään samoin laitteisto, jolla edellä määritelty menetelmä voidaan toteuttaa, joka laitteisto koostuu kammioista, joka on varustettu siten, että siellä voidaan kierrättää monomeerin ja välittäjäkaasun seosta, ja joka on varustettu kaarevuussäteilään suurella elektrodilla, joka kannattaa eristävää substraattia ja jonka substraatin päälle pinnoitus on tarkoitus toteuttaa, kaarevuussäteilään pienellä elektrodilla, joka on asetettu substraatin kanssa samansuuntaisesti sekä keinolla, jonka avulla elektrodien välille saadaan aikaan vaihtojännite, jonka arvo on riittävä

20 koronapurkauksen synnyttämiseen, paineen ollessa lähellä ilmanpainetta.

Eli joka kerta, kun happipitoisuutta ei ole aivan välttämätöntä alentaa erittäin alhaiseen arvoon. Toivottavaa on käyttää painetta, joka on hie-

25 man ilmanpainetta pienempi, jotta mahdolliset päästöt tapahtuisivat työtilan ilmakehästä kammion sisään, ja jotta myrkyllistä materiaalia ei leviäisi työtilassa tapahtuvan monomeerin aktivoimisen seurauksena.

Keksintö on paremmin ymmärrettävissä sen kuvauksen avulla, joka esitetään keksinnön erityisten suoritusmuotojen jälkeen, jotka suoritusmuodot ovat

30 vain esimerkkejä, eivätkä luonteeltaan rajoittavia.

Kuvauksessa viitataan piirustuksiin, jotka ovat tekstin ohessa, ja piirustuksissa:

35 Kuvio 1 esittää kaavamaisesti laitteistoa, jota voidaan käyttää huokoisen langan tai nauhan, kuten kankaan muodossa olevan substraatin jatkuvatoimiseen käsittelyyn, kaasumaisen monomeerin polymeroinnilla;

1 Kuvio 2 esittää toteutusmuodon muunnosta.

Kuviossa 1 kaavamaisesti esitetty laitteisto on tarkoitettu nauhan muodossa olevan substraatin 10 käsittelyyn, joka substraatti voi olla muodostunut selluloosakuituihin pohjautuvasta paperiliuskasta, kudotusta tai kutomattomasta nauhasta, joka on valmistettu orgaanisesta tai epäorgaanisesta materiaalista. Laitteisto käsittää kammion 12, joka on varustettu sisäänmenoseulalla 14 ja ulostuloseulalla 16. Kumpikin näistä seuloista rajoittuu kahteen seinämään, joihin on tehty aukko, jonka läpi nauha 10 kulkee. Suhteellinen tiiviys saavutetaan taipuisien pidikkeiden 18 avulla, jotka pidikkeet hankaavat nauhan pintaa. Seulat on yhdistetty myrkyllisten hajoamistuotteiden säiliöön 20. Jotta tämänkaltaisten tuotteiden joutumista ilmakehään voitaisiin edelleen rajoittaa, niin substraatin 10 kulkutielle, seulan 16 alavirran puolelle, voidaan asentaa ylimääräinen keräystila 22, joka on varustettu imupumpulla, ja joka on yhdistetty kapaleeseen 20.

Kammio 12 käsittää keinoon koronailmiön aikaansaamiseksi, joka keino koostuu metallirummusta 26, joka on yhdistetty maadottimeen, ja joka toimii substraatin 10 kannattimena. Kammioon on asennettu elektrodi 28 siten, että sen pinnan kaarevuussäde on pieni (lukuisia kertaluokkia rummun 26 kaarevuussädettä pienempi), rummun kannattaman substraatin vyöhykettä vastapäätä. Kuviossa 1 elektrodi 28 on muodostunut levystä, jonka reuna on rummun 26 virtalähteen kanssa samansuuntainen, ja siitä parin millimetrin etäisyydellä. Elektrodina voidaan käyttää myös lankaa, jonka halkaisija on pienempi kuin 2 millimetriä. Useita samansuuntaisia lankoja voidaan käyttää, jolloin substraattiin kohdistuu useita perättäisiä koronapurkauksia. Tämänkaltaisen lanka voi olla tungsteenista, molybdeenistä, titaanista, vanadiinista tai "Monel":iksi kutustusta lejeeringistä, ja yleisemmin se voi olla valmistettu jokaisesta sellaisesta metallisesta materiaalista, jolla joko on tai ei ole katalyyttisiä ominaisuuksia, ja joka on korroosiota kestävä. Elektrodia syötetään korkeajännitteisellä vaihtovirtageneraattorilla 30. Tämä generaattori toimii taajuudella, joka on pienempi kuin 100 KHz. Tavallisesti se tuottaa suuruusluokaltaan 10^4 volttia olevan jännitteen (tavallisesti 10 ja 20 kV:n välissä), koska etäisyys vastaelektrodin muodostavan rummun 26 ja elektrodin

- 1 28 välillä on 1-5 mm. Tuotettu virta on mieluiten sellaista, että substraatin kulkeutumisnopeus saavuttaa arvon, joka on yli 1 m minuutissa.

- Kammio 12 on varustettu monomeerin ja välittäjäkaasun (argon tai helium) seoksen sekä seoksen lisäannosten syöttökeinolla. Kuviossa 1 esitettyssä toteutusmuodossa, joka on tarkoitettu fluoratusta hiilivedystä valmistetun polymeeripeitteen muodostamiseen, tämä keino käsittää sekoittajan 32, johon syötetään vastaavien venttiilien kautta argonia, joka tulee pullosta 34 ja kaasumaista yhdistettä $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, joka tulee pullosta 36.
- 10 Seos työntyy kammioon sen toisesta päästä putken kautta, joka on varustettu säätöventtiilillä 38. Kammiossa, sisääntuloputkea vastapäätä, on ulosvientiputki 40, joka johtaa vastaanottoastiaan 42. Yhdisteen $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ pitoisuus ilmakehässä ei ole kriittinen, ja välittäjäkaasusta voidaan usein luopua. Tämä pitoisuus voidaan pitää yllä siten, että ilma-
- 15 kehän absorptiota kontrolloidaan jatkuvasti fotoabsorboivalla fotometrillä, joka on asetettu monomeerille ominaiseen aallonpituuteen. Esimerkin vuoksi voidaan mainita, että kokeet on suoritettu laitteistolla, joka käsittää pituudeltaan 10 cm ja halkaisijaltaan 8,5 cm olevan, vastaelektrodin muodostavan rummun, joka pyörii kehänopeudella 80 cm minuutissa.
- 20 Elektrodi 28 muodostui halkaisijaltaan 250 mikronin tungstenlangasta. Generaattori 30 tuotti vaihtovirtaa, jonka jaksoluku oli 50.

- Kuviossa 1 esitettyssä toteutusmuodossa happipitoisuutta ei voida pitää hyvin alhaisena, koska ilmaa pääsee liitoksista sisään. Kun käsiteltävä
- 25 materiaali koostuu jatkuvasta kalvosta, esimerkiksi polyesteristä, jota ei edeltäkäs in ole alistettu pinnan aktivointikäsittelylle, niin O_2 -pitoisuus on pidettävä erittäin alhaisena. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää kuviossa 2 esitettyä laitteistoa, jossa kuvion 1 elimiä vastaavat osat on varustettu samalla viitenumerolla. Substraatin 10 sisään-
- 30 vienti- ja ulostulokelat on tällä kertaa asennettu tiiviin kammion 12 sisäpuolelle. Ens in tämä jälkimmäinen puhdistetaan välittäjäkaasulla (hapetonta argonia tai heliumia), jonka jälkeen siihen syötetään monomeerin tai esipolymeerin seosta. Tämänkalta in esipolymeeri voi olla nestemäisessä muodossa. Tässä tapauksessa se on vietävä sisään sumuna.
- 35 Esipolymeeri voidaan saattaa sumumaiseksi ultraäänigeneraattorilla.

- 1 Lukuisten substraattien erityiset käsittelyolosuhteet kuvataan tämän jälkeen ja vastaavat tulokset esitetään.

Esimerkki 1

5

Substraattina käytetään selluloosakuituihin pohjautuvaa paperia, jonka paksuus on 100 μm .

- Elektrodien välinen jännite V on 18,7 kV. Elektrodien välinen etäisyys
10 on 3 mm, elektrodien ollessa 10 cm pituiset. Kapasitiivisen virran intensiteetti I on 200 μA . Kokeen kesto t on 7 min.

- Substraatin pinnalla todetaan pehmeä filmikerros, väriltään tumma kastan-
ja, joka kerros kiinnittyy hyvin substraatin pintaan. Tämä kerros ei ole
15 liukoinen tavanomaisiin liuottimiin (alkoholi, asetoni), mikä osoittaa sen, että se on erittäin verkkomainen. Sen ominaisuuksiin kuuluu hydrofobisuus ja dielektrisyys.

- 3 mm oleva elektrodien välinen etäisyys d vaikuttaa optimaaliselta, sub-
20 traatin pinnalle muodostuvan polymeerikerroksen suhteen sekä polymeerisä olevien hiilisidosten ja fluorisidosten välisen suhteen suhteen.

- Edellä esitetyillä toimintaolosuhteilla substraatin pinnan kerroksen paino neliösenttimetriä kohden on $0,8 \times 10^{-4}$ g/nm, jolloin monomeerin kulutus
25 oli 117 cm^3/mn .

Esimerkki 2

- Edellinen koe toistettiin käyttäen substraattina kangasta, jonka paksuus
30 oli 200 μm .

Parhaimmat tulokset saavutettiin seuraavilla toimintaolosuhteilla:

- 35 $V = 15$ kV
 $I = 140$ A
 $t = 20$ mn
 d (elektrodien välinen etäisyys) = 3 mm

- 1 Muodostunut kerros kiinnittyi hyvin kankaaseen, ja teki sen erittäin hydrofobiseksi.

Esimerkki 3

5

Substraattina käytettiin polyetyleeniteterftalaattifilmiä, jonka paksuus oli 50 μm .

$$V = 13 \text{ kV}$$

$$I = 130 \text{ A}$$

10

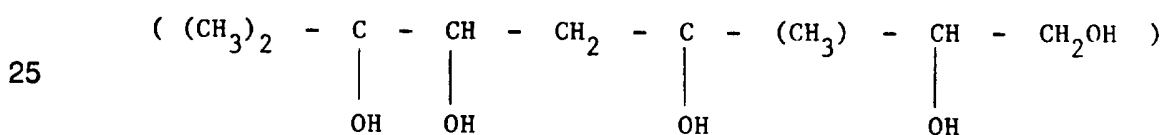
$$d = 3 \text{ mm}$$

$$t = 15 \text{ mn}$$

Kerrosta muodostui $0,35 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2/\text{mn}$.

15 Esimerkki 4

- Substraattina käytetään puhtaasta selluloosasta valmistettua paperia (tai puuvillakangasta), jonka paksuus on 100 μm . Purkauksen jännitys on sinusoidaalinen, taajuuden ollessa joitakin kymmeniä kHz:ejä. Elektrodien välinen etäisyys on 1 mm, virran intensiteetti on joitakin satoja mikroampeereja, kokeen kesto on 20 min. Tuoksuva hiilivedyn vuo, joka koostuu tetrahydrogeraniolista:



- sumutetaan ultraäänikammioista, ja ohjataan reaktoriin argonvuon kanssa. Tetrahydrogeraniolia sisältävän astian sisään muodostuneiden pienien pisaroiden keskimääräinen halkaisija on suurinpiirtein 1 mikroni. Kuten edeltävissäkin tapauksissa hiilivetyjen kulutus ei ole ratkaiseva tekijä aktiivisten partikkeleiden reaktorissa viettämälle ajalle. Ultraäänigeneraattori 44 voidaan pitää jatkuvasti toiminnassa, taajuuden ollessa 1-10 kHz. Koronapurkaus saa aikaan molekyylin kiinnittymisen substraatin pintaan. Tuoksu pysyy substraatissa noin kuukauden, kun taas sama substraatti, joka on käsitelty aerosolilla ilman koronapurkausta, on tuoksuva ainoastaan joitakin tunteja.

1 Edellä olevissa neljässä esimerkissä voidaan todeta esiintyvän toimintaolosuhteiden optimin, mitä elektrodien väliseen etäisyyteen d tulee, ja mitä tulee sähköisiin olosuhteisiin.

5 Ilmiöt vaikuttavat olevan selitettävissä seuraavalla tarkastelulla:

Reaktoriin injektoitu monomeerimolekyyli virittyy sähköisesti korkeajännitteisen elektrodin läheisyydessä elektronisen sysäyksen aiheuttamana. Ionit, radikaalit, molekyylit ja atomit, jotka syntyvät elektrodien vä-

10 liseen tilaan, kulkeutuvat sähköisen tuulen mukana korkeajännitteisestä elektrodista kohti vasta-elektrodia. Kun partikkeli törmää materiaaliin, niin energeettisesti aktivoituneet partikkelit reagoivat keskenään sekä substraatin kanssa, mikä puolestaan saa kiinnittymisen aikaan. Kuitenkin helposti on todettavissa, että kemiallisen partikkelin elinikä riippuu

15 parametreista elektrodien välinen etäisyys ja sähköisen tuulen nopeus. Täten elektrodien välinen etäisyys on tärkeä parametri käytettäessä tuotettujen partikkeleiden kemiallista reaktiivisuutta parhaiten hyväksi. Mikäli etäisyys on liian suuri, niin kulkeutumisnopeus pienenee tai lakkaa kokonaan: elektrodien jännitys purkauksen ylläpitämiseksi aiheuttaa

20 todennäköisesti lähtömonomeerien tuhoutumista tai niiden osittaista toisiinsa kytkeytymistä ennen substraattia. Etäisyys on tavallisesti 1-5 mm.

Plasman avulla tapahtuvan polymerointiprosessin optimaalisessa säädössä

25 huomioon on otettava tutkittavan kerrostuman tärkeys, käsittelyn kesto sekä purkauksen intensiteetti. Tämän intensiteetin on käytännöllisesti katsoen pysyttävä pienempänä kuin 30 A/cm tavanomaisilla nopeuksilla, jotka ovat suuruusluokkaa m/min. Suuremmilla nopeuksilla työskentelu on suoritettava voimakkaammilla virroilla. Mutta käytännössä arvoa 40 mikro-

30 ampeeria cm:lä elektrodin pituutta kohden ei voida paljoa ylittää, koska vaarana on valokaaren alueella joutuminen, mikä saa aikaan hajoamista tai muodostuneen polymeerin tuhoutumista.

1 Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polymeeripeitteen toteuttamiseksi substraatin päälle, jonka menetelmän mukaisesti pinnoitettavan substraatin pinta saatetaan koske-
5 tuksiin suljetussa tilassa olevan atmosfäärin kanssa, joka sisältää monomeeria tai esipolymeeriä dispergoituneessa tilassa, jonka monomeerin tai esipolymeerin on tarkoitus muodostaa polymeeripinnoite, ja suljetussa tilassa olevaan atmosfääriin luodaan kylmää plasmaa sähköisen purkauksen avulla reaktiivisten partikkeleiden synnyttämiseksi, jotka partikkelit
10 tuottavat polymeeripinnoitteen, t u n n e t t u siitä, että sähköinen purkaus on vaihtovirran koronapurkaus, paineen ollessa lähellä ilmanpainetta, kaarevuussäteeltään pienen elektrodin (28) ja substraattia (10) kannattavan elektrodin (26) välillä, ja jonka elektrodin (26) kaarevuussäde on useita kertaluokkia suurempi kuin elektrodin (28) pieni
15 kaarevuussäde, atmosfäärissä, joka sisältää monomeeria tai esipolymeeriä höyrymäisessä tai dispergoituneessa tilassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paine on hieman ilmanpainetta pienempi, jotta mahdolliset päästöt tapahtuisivat ulkopuolisesta tilasta kohti mainitun atmosfäärin sisältävän kam-
20 mion sisätilaa, ja jotta myrkyllisten materiaalien leviämistä ei esiintyisi ulkotilassa tapahtuvan monomeerin aktivoitumisen seurauksena.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeri on fluoria sisältävän hiilivedyn monomeeri, kuten
25 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeri on tuoksuva orgaaninen monomeeri.
30

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihtovirran taajuus on pienempi kuin 100kHz.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen 1-5 mukaisen menetel-
35 män soveltaminen selluloosapitoisen tuotteen, kankaan, erillisten kuitujen tai kankaana olevien kuitujen tai muovimateriaalien pinnoittamiseen.

1 7. Laitteisto polymeeripinnoitteen toteuttamiseksi eristävän substraatin
päälle, joka laitteisto käsittää kammion (12), joka on varustettu siten,
että monomeerin ja välittäjäkaasun seosta voidaan kierrättää kammiossa,
5 kaarevuussäteilteään huomattavan elektrodin (26), joka kannattaa eris-
tävää substraattia, jonka substraatin pinnalle pinnoitus on tarkoitus
toteuttaa sekä kaarevuussäteilteään pienen elektrodin (28), joka on
substraatin kanssa asetettu samansuuntaisesti, t u n n e t t u siitä,
15 että elektrodien välille voidaan saada aikaan vaihtojännite, joka on
riittävä koronapurkauksen tuottamiseksi elektrodien väliin, paineen ol-
lessa lähellä ilmanpainetta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä,
että kaarevuussäteilteään pieni elektrodi on lanka, jonka sisäsäde on pie-
nempi kuin 1 mm tai levy, jonka reunan kaarevuussäde on pienempi kuin
15 1 mm, ja joka elektrodi on asetettu samansuuntaisesti rumpugeneraattorin
kanssa, joka rumpu on yhdistetty maadoitettu, ja joka muodostaa tukielek-
trodin.

20

25

30

35

1 Patentkrav

1. Förfarande för att åstadkomma en polymerisationsbeläggning på ett substrat, enligt vilket förfarande ytan av substratet som skall yt-
5 beläggas förs i beröring med en atmosfär i slutet tillstånd som innehåller en monomer eller förpolymer i dispergerat tillstånd, vilken monomer eller förpolymer är avsedd att bilda polymerbeläggningen, och skapar kall plasma i atmosfären, som är i slutet tillstånd, med hjälp av elektrisk urladdning för uppkomst av reaktiva partiklar, vilka par-
10 tiklar producerar polymerisationsbeläggningen, k ä n n e t e c k n a t därav, att den elektriska urladdningen är en koronaurloadning vid växelström, varvid trycket är nära luftrycket, mellan en elektrod (28) med liten krökningsradie och en elektrod (26) som uppbär substratet (10), varvid elektrodens (26) krökningsradie är flera storleksklasser
15 större än den lilla krökningsradien av elektroden (28), i en atmosfär, som innehåller monomer eller förpolymer i ångfas eller dispergerat tillstånd.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
20 att trycket är lite lägre än luftrycket, så att eventuella utsläpp som uppkommer vid exteriören mot kammarens inre, som innehåller nämnda atmosfär, inte dispergerar det giftiga materialet resulterande i monomerens aktivering i exteriören.

25 3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomeren är en monomer av ett kolväte som innehåller fluor, såsom $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$.

4. Förfarande enligt patentkravet 1-2, k ä n n e t e c k n a t därav,
30 att monomeren är en doftande organisk monomer.

5. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att växelströmmens frekvens är lägre än 100kHz.

35

6. Tillämpning av förfarandet enligt vilket som helst av patentkraven 1-5 för ytbeläggning av en cellulosahaltig produkt, ett tyg, fibrer eller plastmaterial som är i form av separata fibrer eller tyger.

1 7. Apparatur för att bilda en polymerisationsbeläggning på ett iso-
lerande substrat, vilken apparatur innefattar en kammare (12), som är
utrustad på sådant sätt, att blandningen av monomeren och förmedlar-
gasen kan cirkuleras i kammaren, en elektrod (26) med en avsevärd krök-
5 ningsradie, som uppbär ett isolerande substrat, på ytan av vilket
substrat beläggningen är avsedd att förverkligas samt en elektrod (28)
med liten krökningsradie, som är monterad parallellt med substratet,
k ä n n e t e c k n a d därav, att man kan åstadkomma en växelspän-
ning mellan elektroderna, vilken spänning är tillräcklig för produktion
10 av en koronaurtladdning mellan elektroderna, varvid trycket är nära luft-
trycket.

8. Apparatur enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav,
att elektroden (28) med liten krökningsradie är en tråd, vars inre radie
15 är mindre än 1 mm eller en skiva, krökningsradien av vars kant är mindre
än 1 mm, och vilken elektrod är monterad parallellt med en generatris
hos en trissa, som ingår i massan som bildar stödelektroden (26).

20 Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 421 930 (B 01 k 1/00),
3 275 540 (204-165), 3 600 122 (D 06 m 9/00).

25

30

35

FIG.1.

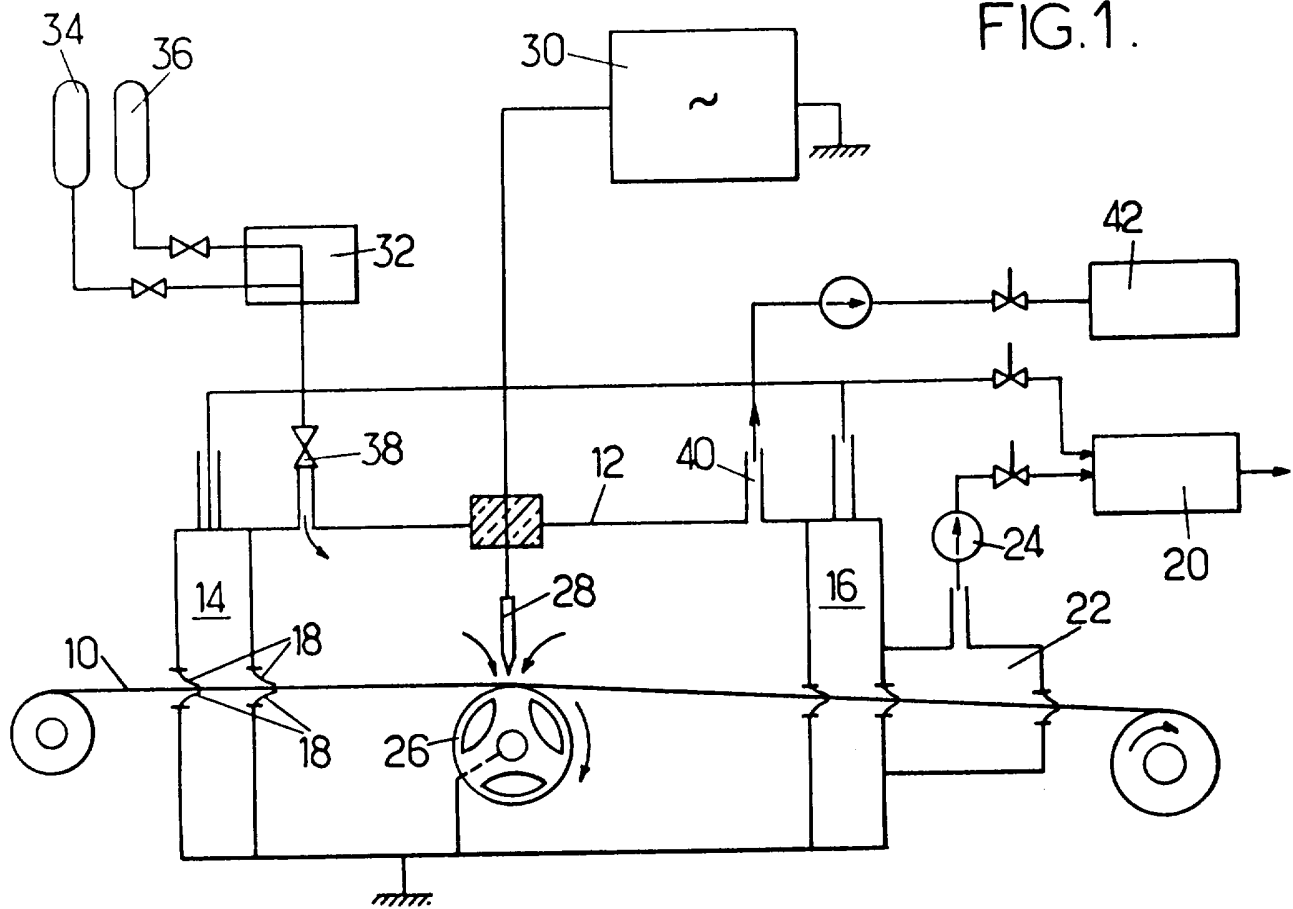


FIG.2.

