

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 02477

(54) Procédé de revêtement en continu de films plastiques par une couche protectrice.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 05 D 7/24, 7/04; C 08 J 3/24, 7/04;
C 08 K 3/36, 5/07; C 08 L 83/06.

(22) Date de dépôt..... 16 février 1982

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA*, 19 février 1981, n° 235.901.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 33 du 20-8-1982.

(71) Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : William John O'Malley.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Catherine GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne, d'une manière générale, un procédé perfectionné permettant de munir en continu d'un revêtement protecteur des pellicules plastiques. Plus particulièrement, elle a trait à un procédé d'utilisation d'une composition de revêtement en résine de silicone dans des conditions qui permettent l'emploi de machines classiques de transformation de film.

Les résines de silicone, et en particulier les résines de silicone donnant des revêtements durs, sont des matériaux dont il est notoirement connu qu'ils durcissent lentement. Ces matériaux sont formés de compositions aqueuses à base d'une dispersion de silice colloïdale dans une solution alcool aliphatique-eau du condensat partiel d'un silanol. Ils sont utilisés comme revêtements résistant aux dommages et au rayage pour supports plastiques se présentant sous la forme de feuilles et de plaques telles que les vitres en polycarbonate et en matière acrylique utilisées dans les installations de transport ainsi que les lentilles optiques en matière plastique, telles que les lentilles ophtalmiques acryliques etc. Ces compositions et leur utilisation sont décrites par exemple dans les brevets des Etats-Unis n° 3 986 997 Clark, 4 177 315 Ubersax et dans les demandes de brevets américaines actuellement pendantes au nom de James T. Conroy et déposées respectivement le 18 juillet 1980 sous le n° 170 994 et le 25 juillet 1980 sous le n° 172 269.

Le lent durcissement ci-dessus mentionné de ces compositions nuit à leur utilisation lorsqu'il est nécessaire de travailler en continu à grande vitesse comme c'est le cas dans les opérations de revêtement de film. A titre d'illustration, des compositions non catalysées acide polysilicique-silanol

demandent environ deux minutes pour être totalement durcies dans un four à circulation forcé d'air à 150 °C. Le durcissement total est critique car, en son absence, le revêtement n'a ni une bonne adhérence au support, ni une bonne résistance
5 aux dégradations.

Les industriels qui transforment les films traitent des films plastiques sur des machines de revêtement de matériaux en nappe qui fonctionnent à des vitesses linéaires de 30,5 mètres par minute et plus. En général, ces machines ont des fours
10 de 15 m de long pour chasser le solvant et/ou durcir les revêtements. Dans ces conditions, le temps de traitement maximal autorisé pour un revêtement est de 120 secondes, et même généralement moins, de l'ordre de 30 secondes.

On a maintenant découvert un moyen permettant d'accélé-
15 rer grandement le durcissement de ces revêtements de silicone de sorte qu'ils puissent être traités à de grandes vitesses linéaires sur des films tels qu'en poly(téréphtalate d'éthylène). Si, par exemple, on choisit un sel d'alkanoate alcalin ou un sel d'ammonium quaternaire, par exemple un acétate, et
20 qu'on l'ajoute en quantités optimales comme catalyseurs aux compositions de revêtement, et que l'on ajoute également des composés β -hydroxycéto pour favoriser l'écoulement, on obtient des formulations qui peuvent être durcies en 25-30 secondes à 150°C. dans un four à circulation d'air forcée. Bien que les
25 références citées ci-dessus parlent en général d'une activité catalytique à propos des sels du type dont on a découvert qu'ils étaient actifs selon l'invention, et que l'adhérence est favorisée par des composés β -hydroxycétone, on considère qu'il n'était pas prévisible que l'utilisation de catalyseurs en
30 combinaison avec des promoteurs d'écoulement rendent possible

l'utilisation de telles compositions dans l'industrie de transformation des films compte tenu des exigences particulières d'une telle industrie.

L'invention apporte un procédé de revêtement de films
5 plastiques qui consiste :

(a) à appliquer à une nappe mobile du film plastique une composition aqueuse formée d'une dispersion de silice colloïdale dans une solution alcool aliphatique-eau du condensat partiel d'un silanol de formule $\text{RSi}(\text{OH})_3$, dans laquelle R est
10 choisi parmi les radicaux alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone et les radicaux aryle, 70 % au moins de groupes silanol répondant à la formule $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$, ladite composition renfermant de 10 à 50 % en poids de solides, lesquels solides sont formés essentiellement de 10 à 70 % en poids de silice colloïdale et de 30 à 90 % en poids de condensat partiel, cette
15 composition renfermant une petite quantité catalytique d'un catalyseur latent de condensation de silanol tamponné et une quantité mineure, suffisante à promouvoir l'écoulement, d'un composé β -hydroxycétone ; et

20 (b) à transporter le film dans une zone de température élevée suffisante pour effectuer un durcissement sensiblement total du silanol en moins d'environ 120 secondes et de préférence en moins d'environ 30 secondes.

Les compositions de revêtement utilisées dans le procédé
25 selon l'invention sont préparées en hydrolysant un alkyltrialcoxysilane ou un aryltrialcoxysilane de formule $\text{RSi}(\text{OR})_3$, dans laquelle R est un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou un radical aryle tel qu'un radical phényle, dans une dispersion aqueuse de silice colloïdale, et à formuler le catalyseur et le composé β -hydroxycétone dans le produit de réaction
30

résultant .

Pour la mise en oeuvre de la présente invention, on utilise des dispersions de silice colloïdale aqueuses convenables ayant en général des particules d'un diamètre compris entre 5 et 150 millimicrons. Ces dispersions de silice sont bien connues dans la technique considérée et parmi celles qui sont disponibles dans le commerce, on peut citer par exemple les silices commercialisées sous les marques Ludox (duPont) et Nalcoag (NALCO Chemical Co.). Ces silices colloïdales sont disponibles tant sous la forme d'hydrosols acides que basiques. Dans les compositions préférées, où le pH des compositions de revêtement est dans la zone basique, on choisit des sols de silice colloïdale basique. Cependant, on peut également avoir recours à des silices colloïdales acides dans lesquelles le pH est ajusté à un niveau basique. En outre, il a été constaté que les silices colloïdales ayant une faible teneur en composants alcalins (par exemple Na_2O) donnent une composition de revêtement plus stable. Par conséquent, on préfère les silices colloïdales ayant une teneur en composants alcalins inférieure à 0,35 % (exprimé en Na_2O). En outre, on préfère les silices colloïdales ayant une taille moyenne de particule comprise entre 10 et 30 millimicrons. Une silice que l'on préfère particulièrement pour l'application envisagée est connue sous la marque Ludox LS vendue par duPont Company.

Selon l'invention, la dispersion aqueuse de silice colloïdale est ajoutée à une solution d'une petite quantité d'acide acétique glacial ou, en variante, d'alkyltriacétoxysilane dans un alkyltrialcoxysilane ou un aryltrialcoxysilane. La température du mélange réactionnel est maintenue entre environ

20°C et environ 40°C et elle est de préférence inférieure à 25°C. On a constaté qu'en environ 6 à 8 heures, une quantité suffisante de trialcoxysilane a réagi pour réduire le mélange liquide initial à 2 phases en une phase liquide dans laquelle est dispersée la silice maintenant traitée (c'est-à-dire traitée par mélange avec le trialcoxysilane). En général, on laisse la réaction d'hydrolyse se poursuivre pendant une durée totale d'environ 24 heures à 48 heures, selon la viscosité voulue pour le produit final. Plus la réaction d'hydrolyse se prolonge, plus grande est la viscosité du produit obtenu. Une fois l'hydrolyse terminée, on règle la teneur en solides par addition d'alcool, de préférence d'isobutanol, au mélange réactionnel. Comme autres alcools utilisables on peut citer des alcools aliphatiques tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, l'alcool n-butylique et l'alcool t-butylique. On peut également utiliser des mélanges de tels alcools. Le système solvant doit contenir d'environ 20 à 75 % en poids d'alcool pour garantir la solubilité du condensat partiel (siloxanol). En outre, on peut également employer des solvants polaires miscibles à l'eau supplémentaires, tels que l'acétone, la butylcellosolve, etc., en quantité mineure telle qu'une quantité inférieure à 20 % en poids du système co-solvant. On préfère que la teneur en solides de la composition de revêtement selon l'invention soit comprise entre environ 18 et 25 %, et de préférence soit d'environ 18 %, en poids par rapport à la composition totale. Le pH de la composition de revêtement résultante est compris dans la gamme allant d'environ 3 à environ 8, et de préférence d'environ 7,1 à 7,8, et mieux il est supérieur à 7,2. Si nécessaire, on peut ajouter à la composition une base diluée,

telle que l'hydroxyde d'ammonium, ou un acide faible, tel que l'acide acétique, pour amener le pH final dans la gamme voulue.

Les compositions de revêtement préparées comme indiqué ci-dessus durcissent sur un support à des températures de, par exemple, 150°C en plus d'environ 2 minutes sans l'aide d'un catalyseur de durcissement ajouté. Cependant, cela ne convient pas aux machines classiques de revêtement de film. Pour rendre possible des conditions de durcissement plus rapides, il est nécessaire d'ajouter des catalyseurs de condensation latents tamponnés selon la présente invention. Comme composés entrant dans cette classe de catalyseurs on peut citer les sels de métaux alcalins d'acide carboxylique tels que l'acétate de sodium, l'acétate de potassium, le formiate de potassium, etc. On peut également avoir recours, en tant que catalyseurs de durcissement, à des carboxylates d'amine, tels que l'acétate de diméthylamine, l'acétate d'éthanolamine, le formiate de diméthylaniline etc., à des carboxylates d'ammonium quaternaire tels que l'acétate de tétraméthylammonium, l'acétate de benzyltriméthylammonium, à des carboxylates métalliques, tels que l'octoate d'étain et à des amines telles que la triéthylamine, la triéthanolamine, la pyridine, etc. On préfère tout spécialement les sels de potassium et de tétralkyl (inférieur) ammonium d'acides monoalkanoïques ayant de 2 à 6 atomes de carbone, tels que l'acétate de potassium, le n-propionate de potassium, l'isopropionate de potassium, le n-butyrate de potassium, le t-butyrate de potassium, le n-pentanoate de potassium, le n-hexanoate de potassium, l'acétate de tétraméthylammonium, l'acétate de tétrahexylammonium, etc. On préfère également l'acétate de benzyltriméthyl-

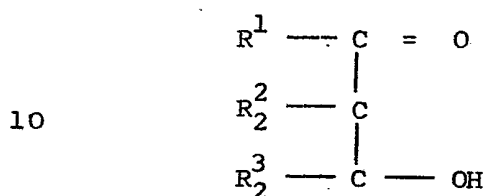
ammonium. Ces composés peuvent être utilisés séparément ou en mélange.

La quantité de catalyseurs de durcissement peut varier sur une vaste gamme, selon les conditions de durcissement voulues. Cependant, en général, on peut utiliser des quantités de catalyseurs allant d'environ 0,05 à environ 5,0 % en poids, et de préférence d'environ 0,1 à 2 % en poids, par rapport à la teneur en solides de la composition. Les compositions contenant les catalyseurs dans ces proportions peuvent être durcies sur le film en un temps relativement court, c'est-à-dire inférieur à 60 secondes, à des températures de l'ordre d'environ 75 - 150°C pour donner un revêtement superficiel transparent résistant à l'abrasion. A des fins de commodité de mesure et de manipulation, on ajoute les sels catalytiques sous forme d'une solution ou d'une dispersion dans l'alcool aliphatique utilisé pour faire la composition. Il est commode d'ajouter par exemple le catalyseur sous forme d'une solution à 5 % dans le méthanol.

On a constaté qu'il était important pour l'invention que la composition de revêtement renferme un composé β -hydroxycétone. Ce composé β -hydroxycétone peut être ajouté à la composition avant, pendant ou après la réaction d'hydrolyse. De préférence, cependant, il est ajouté à la composition après que la concentration initiale en solides ait été diluée à l'aide d'un alcool. Le composé β -hydroxycétone agit comme promoteur d'écoulement. Pour la mise en oeuvre de l'invention, le composé β -hydroxycétone est employé en une quantité allant d'environ 2,5 à environ 15 % en poids de la composition. On obtient des résultats plus avantageux lorsque le composé est utilisé à raison d'environ 5 à 10 % en poids

de la composition. Dans tous les cas, on obtient des effets bénéfiques sur la résistance à l'abrasion, l'adhérence à l'état entaillé, la résistance à la lumière ultra-violette et à l'humidité du revêtement obtenu.

- 5 Plus précisément, certains des composés β -hydroxycétone utilisables pour la mise en oeuvre de l'invention répondent à la formule :



dans laquelle R^1 est un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 8 atomes de carbone et R^2 et R^3 qui sont identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou des atomes d'hydrogène.

Parmi les radicaux hydrocarbonés représentés par R^1 , R^2 et R^3 dans la formule ci-dessus, on peut mentionner par exemple les radicaux alkyle tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, octyle, etc.; les radicaux cycloalkyle tels que les radicaux cyclohexyle, cycloheptyle, etc.; les radicaux aryle tels que les radicaux phényle, tolyle, naphthyle, xylyle, etc.; les radicaux aralkyle tels que les radicaux benzyle, phényléthyle, etc.; les radicaux alkényle et cycloalkényle tels que les radicaux vinyle, allyle, cyclohexényle, etc.; et les dérivés halogénés des radicaux précités par exemple les radicaux chlorométhyle, chlorophényle, dibromophényle, etc. Dans la formule ci-dessus, R^1 est de préférence un radical méthyle, chacun des radicaux

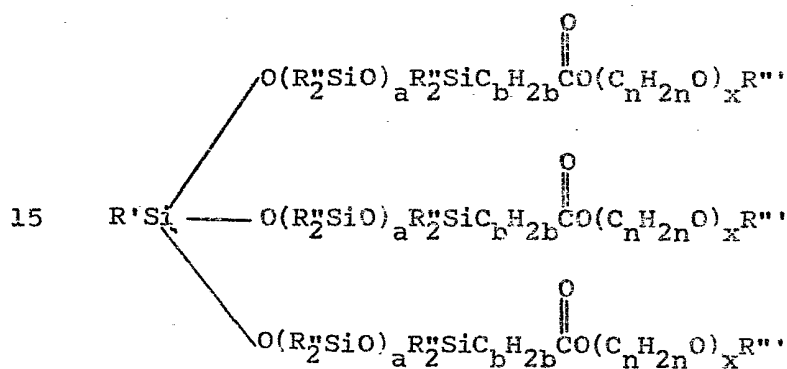
R^2 est de préférence hydrogène et chacun des radicaux R^3 est de préférence un radical méthyle. Le composé préféré est également connu sous le nom de diacétone alcool et il est disponible dans le commerce. L'homme de l'art peut facilement
5 trouver d'autres composés convenables répondant à la formule ci-dessus.

Dans de nombreux cas, il est avantageux d'inclure un copolymère polysiloxane polyéther dans la composition de revêtement. Ce copolymère polysiloxane polyéther peut être ajouté à la composition après que la teneur initiale en solides ait été diluée à l'alcool. Le copolymère polysiloxane polyéther agit comme agent de réglage de l'écoulement et ainsi empêche la formation de traces de coulure, de salissure, etc. sur la surface du support recevant ensuite le revêtement. Dans les
15 composition préférées, le copolymère polysiloxane polyéther est utilisé à raison d'environ 2,5 à environ 15 % en poids par rapport aux solides totaux de la composition. On obtient des résultats plus avantageux lorsque le copolymère est utilisé à raison d'environ 4 % en poids des solides totaux. A de telles
20 concentrations, le copolymère polysiloxane polyéther empêche la formation, sur le support, de traces qui nuisent à la transparence ou à l'esthétique du produit, sans pour autant avoir des faits nuisibles significatifs sur les bonnes propriétés de résistance à l'abrasion, à l'entaillage, à la lumière ultraviolette, et à l'humidité du revêtement. De plus, on a constaté que la présence de l'additif copolymère polysiloxane polyéther réduit le fissurage du revêtement dur sous l'effet de
25 contraintes.

Bien que le copolymère polysiloxane polyéther élève légèrement la viscosité de la composition de revêtement, il
30

n'accélère pas la vitesse de l'augmentation de viscosité avec l'âge de la composition ni ne réduit la durée de stockage possible de cette dernière. Le copolymère polysiloxane polyéther est complètement compatible avec le système co-solvant alcool-eau des compositions selon l'invention et il devient une partie permanente du revêtement durci, n'étant pas éliminé par lavage, même à l'eau et au savon.

Plus particulièrement, certain des copolymères polysiloxane polyéther utilisables dans les modes d'exécution préférés de l'invention sont des copolymères d'organopolysiloxane liquide répondant à la formule :



dans laquelle R' et R'' sont des radicaux hydrocarbonés monovalents ; R''' est un radical alkyle inférieur ; a a une valeur au moins égale à 2, par exemple comprise entre environ 2 et 40 ou plus, b a une valeur comprise entre 2 et 3, n a une valeur comprise entre 2 et 4, et x a une valeur d'au moins 5, par exemple comprise entre 5 et 100 ou plus.

Parmi les radicaux pouvant être représentés par R' et R'' dans la formule ci-dessus, on peut mentionner par exemple les radicaux alkyle tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, octyle, etc. ; les radicaux cycloalkyle

tels que les radicaux cyclohexyle , cycloheptyle , etc. ;
les radicaux aryle tels que les radicaux phényle , tolyle ,
naphtyle , xylyle , etc. ; les radicaux aralkyle tels que
les radicaux benzyle , phényléthyle , etc. ; les radicaux
5 alkényle et cycloalkényle tels que les radicaux vinyle ,
allyle , cyclohexényle , etc. ; et les dérivés halogénés des
radicaux précités par exemple les radicaux chlorométhyle ,
chlorophényle , dibromophényle , etc. R''' est un radical alkyl-
le inférieur par exemple un radical alkyle ayant de 1 à envi-
10 ron 7 atomes de carbone par exemple un radical méthyle, éthyle,
propyle, butyle, isobutyle, amyle, etc. La préparation et la
description de ces copolymères polysiloxane polyéther est dé-
crite dans le brevet des Etats-Unis n° 3 629 165. Dans la for-
mule ci-dessus, R' est de préférence un radical méthyle, R''
15 est de préférence un radical méthyle, R''' est de préférence un
radical butyle, a est de préférence égal à 4, b est de préf-
érence égal à 3, n est de préférence égal à 2,4 et x est de
préférence égal à 28,5. Comme copolymères polysiloxane polyéther
convenant particulièrement bien pour la mise en oeuvre de l'in-
20 vention, on peut citer les matériaux connus sous les marques
SF-1066 et SF-1141, tous deux vendus par General Electric Com-
pany, BYK-300 vendu par Mallinckrodt, L-540 vendu par Union
Carbide, et DC-190 vendu par Dow Corning.

On utilise l'alkyltriacétoxysilane ou l'acide acétique
25 glacial pour tamponner la basicité du mélange réactionnel ini-
tialement à deux phases liquides et, ce faisant, pour tempérer
la vitesse d'hydrolyse. Bien que l'on préfère utiliser l'acide
acétique glacial, on peut avoir recours à l'alkyltriacétoxysi-
lane ainsi qu'à d'autres acides tels que des acides organiques
30 comme l'acide propionique, butyrique, citrique, benzoïque,

formique, oxalique, etc. On préfère les alkyltriacétoxysilanes dans lesquels le groupe alkyle comporte de 1 à 6 atomes de carbone et mieux de 1 à 3 atomes de carbone.

Les silanetriols, de formule $\text{RSi}(\text{OH})_3$, mentionnés précédemment sont formés in situ par suite du mélange des trialcoxysilanes correspondants avec le milieu aqueux, c'est-à-dire la dispersion aqueuse de silice colloïdale. Comme exemples de trialcoxysilanes, on peut citer ceux qui ont des substituants méthoxy, éthoxy, isopropoxy et n-butoxy qui, lors de l'hydrolyse, forment les silanetriols en libérant l'alcool correspondant. De cette façon, se trouve fournie au moins une partie de la teneur en alcool présente dans la composition de revêtement final. Ce faisant, il se produit des liaisons

$$\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—Si—} \\ | \end{array}$$

et elle n'est pas complète, le siloxane retenant une quantité appréciable de groupes hydroxyle liés au silicium qui rendent le polymère soluble dans le co-solvant alcool-eau. Ce condensat partiel soluble peut être défini comme étant un polymère de siloxanol ayant au moins un groupe hydroxyle lié au silicium pour trois motifs

$$\begin{array}{c} | \\ \text{—SiO—} \\ | \end{array}$$

La partie des solides non volatile de la composition de revêtement selon l'invention est constituée d'un mélange de silice colloïdale et du condensat partiel (ou siloxanol) d'un silanol. La partie principale ou tout le condensat partiel ou siloxanol est obtenu par condensation de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ et, selon l'introduction des constituants dans la réaction d'hydrolyse, on peut obtenir des quantités mineures de condensat partiel, par exemple provenant de la condensation de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ ou $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OH})_3$; de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$, et même des mélanges de ceux-ci. Pour que

le revêtement durci donne des résultats optimaux, on préfère n'utiliser que du méthyltriméthoxysilane (ce qui ne forme donc que du monométhylsilanetriol) pour la préparation des compositions de revêtement selon l'invention. Dans les compositions
5 de revêtement préférées, le condensat partiel représente d'environ 55 à 75 % en poids des solides totaux dans un co-solvant d'alcool et d'eau, l'alcool représentant d'environ 50 à 95 % en poids du co-solvant.

Les compositions de revêtement selon la présente invention
10 tion peuvent être appliquées sur une diversité de supports minces par des méthodes de revêtement en continu, tel qu'un passage d'une nappe mobile de support au travers d'un appareil de traitement à tambours inversés, ou un mètre à enduire par impression ou sur des enduiseuses à barre inférieure calibreuse, ou toutes
15 installations courantes, pour appliquer la composition catalysée puis transporter l'ensemble dans une zone de chauffage aux fins d'obtenir le durcissement. Les supports qui sont particulièrement concernés par l'invention sont des films transparents et non transparents. Plus particulièrement, il s'agit de films
20 plastiques, en particulier des supports en polymères organiques synthétiques tels que des polymères acryliques, comme le poly (méthacrylate de méthyle), des polyesters, tels que le poly (téréphthalate d'éthylène), le poly (téréphthalate de butylène), etc., des polycarbonates aromatiques tels que le
25 poly (carbonate de bisphénol A), des polyamides, des polyimides, des copolymères acrylonitrile-styrène, des copolymères styrene-acrylonitrile-butadiène, du poly (chlorure de vinyle), du poly (chlorure de vinylidène), des butyrates, du polyéthylène etc. Le procédé selon la présente invention est en particulier
30 culier utile pour revêtir des polyesters tels que le film de

poly (téréphthalate d'éthylène) connu sous l'appellation film adhérent HOSTAPHAN[®] Type 4500 de American Hoechst et les polycarbonates tels que le LEXAN[®] de General Electric Company.

- 5 En choisissant convenablement la formulation, les conditions d'application et le pré-traitement y compris l'usage d'apprêt, on peut faire adhérer les revêtements sur pratiquement tous les films plastiques. On obtient un revêtement dur ayant tous les avantages et caractéristiques précités en choisissant le solvant et les matériaux volatils . Par durcissement sensiblement total, on entend une condensation complète des silanols résiduels du condensat partiel. Ce durcissement débouche sur la formation de silsequioxane ($\text{RSiO}_{3/2}$) substitué par un groupe alkyle ou méthyle. Dans le revêtement dur fini,
- 10 le rapport entre les motifs $\text{RSiO}_{3/2}$ et SiO_2 est compris entre environ 0,43 et environ 9 et de préférence entre environ 1 et 3. Lorsque R est un groupe méthyle, on préfère que le revêtement durci ait un rapport $\text{RSiO}_{3/2} : \text{SiO}_2$ égal à 2. L'épaisseur du revêtement peut varier selon la technique d'application
- 15 particulière utilisée, mais en général on utilise des revêtements ayant une épaisseur d'environ 0,5 à 20 microns et de préférence de 2 à 10 microns.

EXEMPLE 1

- On prépare une composition de base pour revêtement dur.
- 25 A cette fin, on ajoute 22,1 parties en poids de Ludox LS, qui est un sol de silice (une dispersion aqueuse de silice colloïdale ayant une taille de particule moyenne de 12 millimicrons et un pH de 8,2, vendue par duPont) à une solution de 0,1 partie en poids de méthyltriacétoxysilane dans 26,8 parties en
- 30 poids de méthyltriméthoxysilane. On maintient la température

du mélange réactionnel entre 20°C et 30°C, et de préférence au-dessous de 25°C. On laisse l'hydrolyse se poursuivre pendant 24 heures. La teneur en solides du mélange réactionnel résultant est de 40,6 % et on l'amène à environ 20 % par addition d'isobutanol. On mélange soigneusement 0,8 gramme (4 % de solides) de SF-1066 (copolymère polysiloxane polyéther vendu par G.E.) avec 99 grammes de la composition résultante. La composition a un pH supérieur à 7,2.

A 900 parties de la composition, on ajoute 100 parties d'un mélange formé, en poids, de 2 parties d'acétate de potassium anhydre, 88 parties de diacétone alcool et 10 parties de méthanol. A titre d'essai témoin, on mélange 900 parties de la composition avec 100 parties de diacétone alcool.

La composition non catalysée avec le diacétone alcool (1A) et la composition catalysée avec le diacétone alcool (1) sont rapidement étalées sur un film mobile de poly (téréphthalate d'éthylène) (Type 4500 de American Hoechst Co.) . Le film revêtu est ensuite transporté dans une zone chauffée en vue de son durcissement chronométré. Les films revêtus durcis sont soumis à un essai de résistance au rayage en les frottant avec de la laine d'acier 4/0 et à un essai d'adhérence en les rayant en croix puis en appliquant un ruban adhésif 3M n° 710 que l'on décolle ensuite. Les résultats obtenus sont les suivants :

Exemple	Revêtement	Temps de durcissement à 148,9°C en secondes	Résultats des essais de rayage et d'adhérence
5	1A ^x (x témoin)	120	Pas de rayage/ bonne adhérence
	"	60	Léger rayage/ bonne adhérence
	"	30	Rayage grossier/ bonne adhérence
10 1 (invention)	Revêtement de silicone + diacétone alcool (9/1) + 1% KOAc	60	Pas de rayage/ bonne adhérence
	"	30	Très léger rayage/ bonne adhérence

- 15 Il ressort de ce tableau que l'acétate de potassium accélère de manière significative la vitesse de durcissement du poly (téréphthalate d'éthylène). Les résultats montrent que l'on peut utiliser les compositions avec des vitesses de machine de revêtement sur pièces de matériaux comprises entre
- 20 15 mètres et 30 mètres par minute. Les compositions non catalysées ne sont pas utilisables à de telles vitesses.

On refroidit les compositions à 4,5 °C pendant 16 heures

(pendant la nuit), après quoi l'on répète le revêtement avec des temps de durcissement de 30 secondes à 148,9 °C. Les résultats des essais de rayage sont les mêmes mais lorsque l'on répète le procédé de l'exemple 1, on constate une légère

5 perte d'adhérence (inférieure à 5 %). Cela montre que le catalyseur réduit quelque peu la durée de stockage de la composition et incite à penser que l'on devrait ajouter le catalyseur peu de temps avant l'utilisation si l'on veut obtenir les meilleurs résultats.

10 EXEMPLE 2

On répète le procédé de l'exemple 1 en remplaçant l'acétate de potassium par 1 % en poids d'acétate de tétraméthylammonium. On obtient les résultats suivants :

Exemple	Revêtement	Temps de durcissement à 148,9°C en secondes	Résultats des essais de rayage et d'adhérence
5	1A [*] (x témoin)	120	Pas de rayage/ bonne adhérence
	"	60	Léger rayage/ bonne adhérence
10	"	30	Rayage grossier/ bonne adhérence
2	Revêtement dur au silicone + diacétone alcool (9/1)	60	Pas de rayage/ bonne adhérence
15	(invention) alcool (9/1)+ 1% d'acétate de tétraméthylammonium		
	"	30	Pas de rayage/ bonne adhérence
20	"	25	Très léger rayage/ bonne adhérence

La composition catalysée utilisée selon l'invention produit un film de poly (téréphthalate d'éthylène) ayant d'excellentes propriétés en un temps 4 fois plus court. Si l'on fait vieillir la composition pendant 16 heures à 4,5 °C et qu'on la revêt, la perte d'adhérence augmente de 30 à 40 % ce qui montre là encore une réduction de la durée de stockage.

EXEMPLE 3

On prépare la composition de revêtement dur comme à l'exemple 1, hormis que l'on ajoute à 100 parties de la composition 10 parties d'un mélange formé de 2 parties d'acétate de potassium anhydre, de 10 parties de méthanol et de 88 parties de diacétone alcool. On applique le tout sur un film se déplaçant en continu formé de poly (téréphthalate d'éthylène) de 0,02 millimètre d'épaisseur (MELINEX[®] n° 442 de ICI) en utilisant une enduiseuse à barre calibreuse n° 16. Le film revêtu est envoyé à une zone chauffante à 135°C pendant 30 secondes. Le revêtement possède une excellente résistance au rayage et satisfait à l'essai d'adhérence précité.

EXEMPLE 4

On répète le procédé de l'exemple 3 en utilisant un film de 0,12 millimètres de poly (carbonate de bisphénol A) LEXAN[®] de General Electric Company. Après un séchage continu et un durcissement à 121°C pendant 120 secondes, on obtient un revêtement dur d'excellente qualité.

Il est bien entendu que d'autres modifications et variantes peuvent être apportées à l'invention à la lumière de l'enseignement ci-dessus. Par exemple on pourrait utiliser l'acétate de benzyltriméthylammonium comme catalyseur.

REVENDICATIONS

1- Procédé de revêtement de film plastique caractérisé en ce qu'il consiste :

(a) à appliquer sur une nappe mobile du film plastique
5 une composition aqueuse constituée d'une dispersion de silice colloïdale dans une solution alcool aliphatique-eau du condensat partiel d'un silanol de formule RSi(OH)_3 dans laquelle R est choisi entre les radicaux alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone et les radicaux aryle , 70 % au moins du silanol
10 répondant à la formule $\text{CH}_3\text{Si(OH)}_3$, la composition renfermant de 10 à 50 % en poids de solides, ces solides étant formés essentiellement de 10 à 70 % en poids de silice colloïdale et de 30 à 90 % en poids de condensat partiel, la composition renfermant une petite quantité catalytique d'un catalyseur de
15 condensation de silanol latent tamponné et d'une quantité mineure mais suffisante à favoriser l'écoulement d'un composé β -hydroxycétone ; et

(b) à transporter le film dans une zone de température élevée suffisante pour provoquer le durcissement sensiblement
20 total du silanol en moins d'environ 120 secondes.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le durcissement du silanol est effectué en moins d'environ 30 secondes.

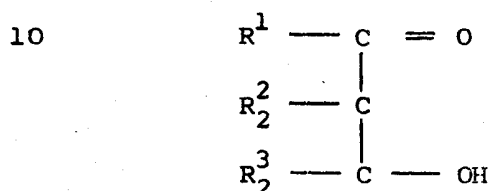
3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
25 que le catalyseur est formé essentiellement d'un sel de métal alcalin ou d'ammonium quaternaire d'un acide aliphatique monocarboxylique comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, bornes incluses.

4- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce

que le métal alcalin est le potassium ou le sodium et en ce que le sel d'ammonium quaternaire comprend le cation $(R^1)_4N^+$ où R^1 est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone non substitué ou mono-substitué par un groupe phényle.

5 5- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur est l'acétate de potassium, l'acétate de tétraméthylammonium ou l'acétate de benzyl triméthylammonium.

6- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé hydroxycétone répond à la formule :



dans laquelle R^1 est un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, R^2 et R^3 étant identiques ou différents et représentant un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou 1 atome d'hydrogène.

7- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé hydroxycétone est le diacétone alcool.

8- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition aqueuse renferme également une quantité mineure d'un copolymère polysiloxane polyéther.

9- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool aliphatique est un mélange de méthanol et d'isobutanol.

10- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le condensat partiel est un condensat de $CH_3Si(OH)_3$.

11- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de condensation de silanol latent tamponné

représente d'environ 0,05 à environ 5,0 % en poids des solides de la composition.

12- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé hydroxycétone représente d'environ 5 à environ 5 10 % en poids de la teneur en solides de la composition.

13- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition aqueuse renferme d'environ 18 à environ 25 % en poids de solides formés de 25 à 45 % en poids de silice colloïdale et de 55 à 75 % en poids de condensat partiel.