

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 549 869**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **83 12576**

⑤1 Int Cl^a : D 06 M 10/00; D 21 H 5/00.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 29 juillet 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 1^{er} février 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ELECTRICITE DE FRANCE, service na-
tional, INSTITUT TEXTILE DE FRANCE et CENTRE TECH-
NIQUE DE L'INDUSTRIE DES PAPIERS, CARTONS ET
CELLULOSES. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Jacques Amouroux, Max Goldmann, Far-
zaneh Arefi et Farangis Rouzbehi.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Regimbeau, Corre, Martin, Schrimpf,
Warcoin et Ahner.

⑤4 Procédé et dispositif pour réaliser la polymérisation *in situ* de monomères fluocarbonés sur un substrat.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour l'établissement d'un
revêtement polymérisé sur un substrat.

Il est caractérisé en ce que l'on applique au substrat une
décharge Corona dans un milieu contenant directement les
monomères carbonés qu'il s'agit de faire polymériser.

Application notamment à l'imperméabilisation, l'ignifugation
et la préparation de surfaces, en particulier dans le domaine
des textiles et des papiers.

FR 2 549 869 - A1

La présente invention concerne généralement l'établissement sur un substrat d'un revêtement polymérisé, par exemple d'un revêtement polymérisé hydrophobe réalisé à partir de monomères fluocarbonés ou bien d'un revêtement
5 parfumé réalisé à partir d'un monomère odorant.

Dans de nombreux domaines techniques, et sur de nombreux substrats en feuilles, en bandes ou en fils, de tels revêtements apparaissent hautement désirables, pour conférer au substrat revêtu des propriétés particulières. Il peut s'agir
10 par exemple d'imperméabilisation, d'ignifugation, de préparation de surface. Un tel revêtement semble particulièrement intéressant dans le domaine des textiles (fibres, fils ou tissus), dans le domaine des matériaux d'emballage, ainsi que dans le domaine du papier, le revêtement pouvant alors
15 servir à préparer la surface du papier à des opérations ultérieures, ou bien à la parfumer.

De nombreux procédés pour établir de tels revêtements sont connus dans l'état de la technique, dans lesquels, par un moyen physique, chimique ou autre, on présente un
20 polymère préconstitué, ou bien un mélange susceptible de se polymériser, à la surface du substrat.

On connaît en particulier une méthode qui se trouve décrite dans un article de Stanley M. Suchecki, "Low Energy Radiation - A route to surface modification"
25 (Radiations à basse énergie - Une voie vers la modification

de surface) publié dans le numéro de Décembre 1971 de la revue "Textile Industries". Dans cet article, on décrit un procédé en deux temps. Dans un premier temps, on fait passer un substrat textile à travers un plasma froid qui active la surface du substrat ; dans un second temps, le substrat dont la surface est activée passe dans un réacteur rempli d'un monomère à polymériser, en phase vapeur. Le plasma froid est obtenu notamment sous l'effet d'une décharge Corona. Dans cette technique, on utilise ainsi l'effet d'une décharge Corona pour activer la surface d'un substrat, de telle sorte qu'elle se prête au greffage et à la polymérisation de monomères.

Des techniques d'activation de surface de ce type sont par ailleurs décrites dans le brevet français publié sous le numéro 2 460 197, dans lequel on traite une surface de polymère par une décharge Corona dans l'air.

Le procédé selon l'invention est du même type général, en ce sens qu'il fait intervenir une décharge Corona.

La caractéristique essentielle de l'invention est que l'on applique au substrat une décharge Corona dans un milieu contenant directement les monomères qu'il s'agit de faire polymériser et d'appliquer sur le substrat.

De façon inattendue, il apparaît que l'on peut ainsi, en une seule opération, réaliser l'activation de la surface du substrat, la polymérisation in situ des monomères, ainsi que l'accrochage du polymère sur le substrat. C'est là l'essentiel du procédé selon l'invention.

De préférence, le milieu où s'effectue l'opération est en phase vapeur ou analogue (phase nébulisée ou aérosol par exemple). Le type ou les types de monomères utilisés peuvent varier pourvu qu'ils soient carbonés, fluorocarbonés, et de préférence hydrogénés. Le monomère préféré est $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

La pression du milieu est avantageusement la pression atmosphérique (ou, en pratique, une pression légèrement inférieure, pour éviter les fuites dans les ateliers à l'extérieur du réacteur). Dans ce milieu, le ou les monomères carbonés qu'il s'agit de polymériser peuvent être mélangés à un vecteur (par exemple de l'argon ou de l'hélium).

Pour ce qui est de l'installation industrielle, à l'intérieur du réacteur, le substrat, avantageusement disposé en bande défilante, est appliqué contre un support (plan ou cylindrique) formant l'une des électrodes. En face de ce support-électrode, se trouve disposée au moins une électrode-fil qui s'étend parallèlement à la surface de l'électrode support). On peut disposer plusieurs électrodes-fils, de préférence à intervalles réguliers, en face de l'électrode-support, dans le cadre d'un traitement répétitif et cumulatif.

Pour réaliser l'équivalent d'une électrode-fil, on peut utiliser aussi une forme de couteau dont l'arête est parallèle à l'électrode-support. Dans tous les cas, le rayon du fil, ou le rayon de courbure de l'arête de couteau, est inférieur à 1 mm.

La distance entre l'électrode-support et chaque électrode-fil, ou analogue, est de préférence comprise entre 1 et 5 mm, mais, comme on le verra plus complètement par la suite, il existe dans chaque application particulière un intervalle optimal.

Les électrodes sont alimentées par un générateur haute tension de courant alternatif. le courant capacitif entre électrodes est mesuré par un micro-ampèremètre intégrateur, alors que la haute tension est mesurée au circuit primaire du générateur.

De façon générale, on utilise des fréquences de

quelques dizaines de KHz. La tension est de l'ordre du kilovolt, en étant par exemple comprise entre 10 et 20 kilovolts. Le courant capacitif entre électrodes est généralement compris entre 100 et 500 microampères, pour une longueur de l'électrode-fil en vis-à-vis de l'électrode-support de 10 cm.

L'électrode-fil est de préférence réalisée en tungstène, en molybdène, en Monel, en titane, en vanadium, et, de façon générale, en tout matériau présentant des propriétés catalytiques et anti-corrosion.

Le temps pendant lequel le substrat doit être soumis à la décharge Corona est variable en fonction de l'intensité ; dans une installation industrielle, elle peut être de l'ordre de quelques secondes où même de la fraction de seconde.

Dans une installation expérimentale, on s'est efforcé de mesurer l'influence des divers paramètres en présence (distance entre électrodes, intensité du courant de décharge, temps de traitement sous flux), pour une bonne exécution de l'invention. Cette installation comportait un réacteur de fluocarbure $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ gazeux sous pression atmosphérique et constamment renouvelé. Dans ce réacteur est disposée une électrode-support en forme de cylindre rotatif ayant 10 cm de long et 6,5 cm de diamètre, sur laquelle on place le substrat. En face de ce cylindre est disposée une électrode fil en tungstène, de 250 μ de diamètre. La vitesse de rotation du cylindre est de 80 cm par minute. Entre les électrodes, on applique une haute tension alternative. On procède à différents essais dans lesquels on provoque la décharge Corona, en faisant varier les conditions électriques sous fréquence constante de 50 Hz, ainsi que la nature du substrat.

Quatre exemples sont donnés ci-dessous.

EXEMPLE 1

On utilise un substrat de papier à base de fibres de cellulose, de 100 μm d'épaisseur.

5 La tension V entre électrodes est de 18,7 kv. La distance entre électrodes est de 3 mm pour une longueur d'électrodes de 10 cm. L'intensité I du courant capacitif est de 200 μA . Le temps t de l'essai est de 7 mn.

10 On constate le dépôt d'un film marron foncé, mou, adhérent bien à la surface du substrat. Ce dépôt n'est pas soluble dans les solvants habituels (alcool, acétone), ce qui montre qu'il est très réticulé. Il a des propriétés très hydrophobes et diélectriques.

15 L'intervalle entre électrodes d de 3 mm apparaît comme un optimum, pour ce qui est de la formation du dépôt polymérisé sur le substrat, ainsi que pour la proportion de liaisons fluorées par rapport aux liaisons carbonées dans le polymère.

20 Avec les conditions opératoires indiquées, le poids du dépôt par centimètre carré de substrat est de $0,8 \times 10^{-4}$ g/min.

EXEMPLE 2

On répète l'essai précédent en utilisant comme substrat un tissu de 200 μm d'épaisseur.

25 Les meilleurs résultats sont obtenus pour les conditions opératoires suivantes :

$$V = 15 \text{ kv}$$

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

$$t = 20 \text{ mn}$$

$$d \text{ (distance inter-électrodes) } = 3 \text{ mm.}$$

30 Le dépôt obtenu s'accroche bien au tissu et le rend très hydrophobe.

EXEMPLE 3

On utilise à titre de substrat un film de poly-éthylène téréphtalate de 50 μm d'épaisseur.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

5

$V = 13 \text{ kv}$

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

$d = 3 \text{ mm}$

$t = 15 \text{ mn}$

Le dépôt obtenu est de $0,35 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2/\text{min}$.

10

EXEMPLE 4

On utilise à titre de substrat un papier de cellulose pure (ou un tissu de coton) d'épaisseur 100 μm . La tension de la décharge est sinusoïdale avec une fréquence de quelques dizaines de MHz. La distance inter-électrode est de 1 mm, l'intensité du courant est de quelques centaines de milli-ampère, le temps de l'essai est de 20 min.

15

Un flux d'hydrocarbure odorant (tétrahydrogéraniol) est nébulisé dans une chambre ultrasonique et introduit dans le réacteur sous flux d'argon. La décharge Corona permet le greffage de la molécule sur le substrat. Celui-ci reste parfumé pendant 1 mois environ, alors que le même substrat traité sous aérosol, sans décharge Corona, ne reste parfumé que quelques heures.

20

Dans les quatre exemples ci-dessus, on remarque l'existence d'un optimum opératoire pour ce qui est de la distance d entre électrodes et des conditions électriques.

25

Ce phénomène semble être pouvoir expliqué par les considérations suivantes :

La molécule de monomère, ou la macromolécule injectée dans le réacteur, s'excite électroniquement au voisinage de l'électrode haute tension par impact électronique.

30

Les ions, les radicaux, molécules et atomes qui sont produits dans un espace interélectrode sont véhiculés par le vent électrique depuis l'électrode haute tension vers la contre-
5 électrode. Lors de l'impact avec le matériau, les espèces énergétiquement activées réagissent entre elles et avec le substrat. Toutefois, on conçoit aisément que le temps de vie d'une espèce chimique dépend des paramètres distance inter-
10 électrode et vitesse du vent électrique. Ainsi, la distance interélectrode est un paramètre critique pour exploiter au mieux la réactivité chimique des espèces produites. Si la distance devient trop importante, la tension aux électrodes pour maintenir la décharge provoque une destruction des monomères de départ.

15 Ainsi, le réglage optimal du procédé de polymérisation sous plasma exige de prendre en considération, de façon simultanée, les paramètres de fonctionnement, c'est-à-dire : nature de l'électrode HT, distance interélectrode, nature du substrat à traiter, nature du monomère introduit, importance du dépôt recherché, temps de traitement, voltage
20 et intensité de la décharge.

REVENDEICATIONS

- 5 1) Un procédé pour l'établissement d'un revêtement polymérisé sur un substrat, caractérisé en ce que l'on applique au substrat une décharge Corona dans un milieu contenant directement les monomères carbonés qu'il s'agit de faire polymériser.
- 10 2) Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu est en phase vapeur ou analogue et à la pression atmosphérique.
- 3) Un procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par la présence de monomères fluocarbonés dans le milieu, par exemple $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, pour l'établissement d'un revêtement hydrophobe.
- 15 4) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par la présence d'un monomère organique parfumé, par exemple de tétrahydrogéraniol, dans le milieu pour l'établissement d'un revêtement odorant.
- 20 5) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat est placé sur au moins une électrode-support en vis-à-vis d'au moins une électrode-fil, avec une distance interélectrode optimale inférieure à 5 mm.
- 25 6) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat est un papier, un carton ou analogue.
- 7) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat est un tissu.
- 30 8) Un procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat est une fibre en matière plastique, par exemple un polyéthylène téréphtalate.

