

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 911 883**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 00593**

⑤1 Int Cl⁸ : *D 06 M 10/08 (2006.01), D 06 M 23/10, 13/00, H 01 M 2/16*

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.01.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.08.08 Bulletin 08/31.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INTISSEL Société par actions simplifiée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : KOURDA NABILA et LE THUAUT PHILIPPE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : STRATO-IP.

⑤4 **PROCEDE DE GREFFAGE PAR RAYONNEMENT IONISANT AU MOYEN D'UNE MOLECULE TENSIOACTIVE REACTIVE, SUBSTRAT TEXTILE ET SEPARATEUR DE BATTERIE OBTENUS PAR GREFFAGE.**

⑤7 L'invention concerne un procédé de greffage de groupements chimiques fonctionnels sur un substrat textile, ledit procédé prévoyant d'imprégner ledit substrat avec une solution d'une molécule fonctionnelle comprenant le groupement chimique fonctionnel et un groupement réactif sous rayonnement ionisant, ladite solution comprenant en outre une molécule tensioactive qui est apte à améliorer la mouillabilité du substrat textile par ladite solution, ladite molécule tensioactive comprenant au moins deux types de groupements réactifs sous rayonnement ionisant, ledit procédé prévoyant d'appliquer un rayonnement ionisant sur le substrat textile imprégné pour, par réaction des groupements réactifs, assurer le greffage des molécules fonctionnelles par pontage avec les molécules tensioactives. L'invention concerne également un substrat textile et un séparateur de batterie greffés par mise en oeuvre d'un tel procédé.

FR 2 911 883 - A1



L'invention concerne un procédé de greffage de groupements chimiques fonctionnels sur un substrat textile, ainsi qu'un substrat textile et un séparateur de batterie greffés par mise en œuvre d'un tel procédé.

5 L'invention s'applique notamment au greffage des substrats textiles de sorte à leur conférer une fonction échangeuse d'ions. En particulier, l'invention propose un procédé de greffage d'un substrat textile bipolaire, c'est-à-dire comprenant une fonction échangeuse d'ions différente sur chacune de ses faces.

10 Les substrats textiles greffés suivant l'invention trouvent notamment leur utilité dans les domaines agro alimentaire, pharmaceutique, médical, énergétique, biologique et environnemental. Par exemple, l'utilisation des substrats textiles échangeurs d'ions selon l'invention permet :

- 15 - d'augmenter la conductivité des solutions dans le but d'améliorer les procédés de séparation par électrodialyse et les procédés électrochimiques ;
- l'adoucissement de l'eau avec éventuellement une propriété bactériostatique ;
- la fabrication de masques ou de vêtements de protection biologique à 20 propriété virucide ;
- l'électrodéionisation pour la production d'eau ultra pure ou pour la déminéralisation de molécules après synthèse ;
- la réalisation de séparateurs de batteries ;
- l'élaboration d'un matériau indicateur de contamination spécifique à une 25 bactérie ou un virus donné à des fins de diagnostic ;
- le traitement des effluents industriels et de l'eau par procédé d'échange en continu ou en discontinu et par procédé électromembranaire hybride combinant les membranes échangeuses d'ions et les substrats textiles échangeurs d'ions.

30

Selon l'art antérieur, on connaît des procédés industriels de greffage par voie chimique dans lesquels des molécules sont fixées au substrat textile pour être ensuite fonctionnalisées notamment par réactions en milieu acide ou basique.

En particulier, ces procédés présentent l'inconvénient de devoir être réalisés en solution organique et de nécessiter un chauffage. En outre, ces procédés ne permettent pas de greffer une gamme importante de groupements chimiques fonctionnels, au moins de façon simple et modulable en fonction de la nature du substrat textile.

Par ailleurs, après le greffage, la mise en œuvre des procédés connus pose le problème de l'élimination du solvant et des substances chimiques non greffées qui sont contenus dans le substrat textile, ainsi que le problème de leur recyclage ultérieur.

Enfin, la réalisation d'un substrat textile bipolaire avec les procédés de l'art antérieur ne donne pas satisfaction, notamment relativement à la présence de chacune des fonctions échangeuses d'ions sur une seule face.

L'invention a pour but de pallier les problèmes de l'art antérieur en proposant un procédé de greffage de groupements chimiques fonctionnels sur un substrat textile qui soit particulièrement simple et modulable dans sa mise en œuvre, ledit procédé permettant en outre d'obtenir des substrats textiles bipolaires de qualité.

A cet effet, et selon un premier aspect, l'invention propose un procédé de greffage de groupements chimiques fonctionnels sur un substrat textile, ledit procédé prévoyant d'imprégner ledit substrat avec une solution d'une molécule fonctionnelle comprenant le groupement chimique fonctionnel et un groupement réactif sous rayonnement ionisant, ladite solution comprenant en outre une molécule tensioactive qui est apte à améliorer la mouillabilité du substrat textile par ladite solution, ladite molécule tensioactive comprenant au moins deux types de groupements réactifs sous rayonnement ionisant, ledit procédé prévoyant d'appliquer un rayonnement ionisant sur le substrat textile imprégné pour, par réaction des groupements réactifs, assurer le greffage des molécules fonctionnelles par pontage avec les molécules tensioactives.

Selon un deuxième aspect, l'invention propose un substrat textile dont au moins une surface est greffée avec des groupements chimiques fonctionnels, ledit greffage étant réalisé par pontage avec une molécule tensioactive au moyen d'un tel procédé.

5

Selon un troisième aspect, l'invention propose un séparateur de batterie comprenant un substrat textile sur lequel sont greffées des groupements sulfoniques et des groupements phosphoriques et/ou carboxyliques, ledit greffage étant réalisé par pontage avec au moins une molécule tensioactive au moyen d'un tel procédé.

10

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront dans la description qui suit de différents modes de réalisation particuliers.

15

L'invention concerne un procédé de greffage de groupements chimiques fonctionnels sur un substrat textile, en particulier de groupements chimiques fonctionnels aptes à échanger des cations ou des anions avec leur environnement, notamment avec un milieu dans lequel le substrat textile est disposé.

20

Le procédé prévoit d'imprégner le substrat textile avec une solution d'une molécule fonctionnelle comprenant le groupement chimique fonctionnel et un groupement réactif sous rayonnement ionisant. En fonction de la solubilité de la molécule fonctionnelle, la solution peut se présenter au moins partiellement sous la forme d'une émulsion.

25

Selon une réalisation, l'imprégnation est réalisée par foulardage, le substrat textile imprégné étant séché préalablement à l'application du rayonnement ionisant.

30

En particulier, les groupements réactifs peuvent comprendre une liaison insaturée qui, sous l'effet du rayonnement ionisant, forme un radical libre réactif. Dans des exemples de réalisation, les groupements réactifs sous

rayonnement ionisant sont choisis dans le groupe comprenant les groupements hydroxyles, carboxyles, carbonyles, acrylates, méthacrylates, allyles, amines, amides, imides, uréthanes.

5 Selon une réalisation, le groupement chimique échangeur de cations est choisi dans le groupe comprenant les groupements sulfoniques, carboxyliques et phosphoriques, le groupement chimique échangeur de cations étant choisi dans le groupe comprenant les groupements amines et ammoniums.

10 A titre d'exemple, la molécule fonctionnelle est choisie dans le groupe comprenant les sulfoalkyl méthacrylates (notamment le sulfopropyl méthacrylate), les acrylates ou les méthacrylates alkyl carboxyliques (notamment l'acide acrylique), les méthacrylates alkyl phosphoriques, l'éthylène glycol méthacrylate phosphate, les dialkylaminoalkyl méthacrylates (notamment
15 le diméthylaminoéthyl méthacrylate), les méthacrylatealkyl trialkyl ammonium (notamment l'acryloxyéthyltriméthyl ammonium).

De façon avantageuse relativement à la mise en œuvre et à l'écologie, le solvant de la solution est de l'eau, par exemple la concentration en molécule
20 fonctionnelle est comprise entre 0,5 et 1 M. En outre, la solution peut comprendre d'autres agents, notamment destinés à améliorer la solubilité des molécules et/ou la stabilité de ladite solution.

Dans un mode de réalisation, le substrat textile est à base de fibres en matériau
25 synthétique, notamment polyoléfinique, comme cela est fréquemment imposé par les applications envisagées pour les substrats textiles greffés. A titre d'exemple, les fibres peuvent être en polypropylène, en polyéthylène, en polyester, en polyvinyl alcool ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE), ou un mélange de ces différentes fibres.

30

Le substrat peut comprendre une nappe de non tissé, par exemple d'une épaisseur comprise entre 0,2 et 5 mm et d'un poids compris entre 30 et 600

g/m². En variante, le substrat textile peut être formé d'au moins une couche tissée ou tricotée.

5 Le procédé de greffage selon l'invention peut également être mis en œuvre avec des substrats textiles en fibres naturelles, telles qu'en coton ou en laine, ou en fibres artificielles, telles qu'en viscose ou en cellulose.

10 Le procédé prévoit, pour améliorer la mouillabilité du substrat textile par la solution, que ladite solution comprenne en outre une molécule tensioactive. Ainsi, en améliorant l'affinité entre la solution et les fibres du substrat textile, le procédé permet de greffer des substrats textiles même lorsqu'ils sont à base de fibres synthétiques présentant une hydrophobie importante.

15 En particulier, la nature et la quantité des molécules tensioactives dans la solution sont prévues pour que la tension de surface de la solution soit analogue à celle des fibres. Ainsi, le substrat textile peut être imprégné avec un grand volume de solution, de sorte à augmenter la densité de groupements chimiques fonctionnels qui sont greffés sur le substrat textile.

20 Par ailleurs, pour éviter l'élimination ultérieure de la molécule tensioactive et améliorer le greffage des groupements chimiques fonctionnels, les molécules tensioactives utilisées comprennent au moins deux types de groupements réactifs sous rayonnement ionisant, lesdits types pouvant être identiques ou différents entre eux et identiques ou différents de celui de la molécule
25 fonctionnelle.

Ainsi, par application d'un rayonnement ionisant sur le substrat textile imprégné, la réaction des groupements réactifs assure le greffage des molécules fonctionnelles par pontage avec les molécules tensioactives. En effet, les
30 réactions des groupements réactifs permettent de relier les molécules tensioactives aux fibres ou entre elles, ainsi que les molécules fonctionnelles aux molécules tensioactives ou directement aux fibres. Il se crée ainsi un réseau entre les fibres, les molécules fonctionnelles et les molécules

tensioactives qui est particulièrement résistant relativement aux contraintes chimiques et mécaniques que le substrat textile greffé aura à subir dans le cadre de son utilisation.

- 5 Selon une réalisation, le rayonnement ionisant est bombardement électronique dont la puissance et la durée peuvent être modulées pour activer les groupements réactifs de façon optimale.

10 Par ailleurs, le procédé de greffage est particulièrement modulable en ce que la nature de la molécule tensioactive peut être choisie en fonction du substrat textile, notamment en fonction de sa tension de surface, alors que la nature de la molécule fonctionnelle est choisie en fonction du groupement chimique fonctionnel qui doit être greffé.

- 15 La molécule tensioactive peut être difonctionnelle en comprenant deux types de groupements réactifs, par exemple la molécule tensioactive peut être choisie dans le groupe comprenant les diacrylates, notamment les polyéthylènes glycols diacrylates (PEG DA). En particulier, avec les fibres en PTFE, le PEG600 DA est particulièrement satisfaisant et, avec les fibres en polyéthylène
20 haute densité, l'utilisation du PEG200 DA donne satisfaction.

En variante, la molécule tensioactive peut être trifonctionnelle en comprenant trois types de groupements réactifs, par exemple la molécule tensioactive peut être choisie dans le groupe comprenant les triacrylates, notamment les
25 triméthylolpropanes triacrylates éthoxylés. En particulier, avec les fibres en polypropylène, le triméthylolpropane triacrylate éthoxylé 20 est particulièrement adapté.

Après l'application du rayonnement ionisant, le substrat textile peut être lavé
30 puis séché ou subir d'autres traitements nécessaires à son utilisation ultérieure. En outre, préalablement au greffage, le substrat textile peut subir des traitements particuliers, notamment pour améliorer sa cohésion et/ou sa mouillabilité.

Selon une réalisation, la solution comprend deux molécules fonctionnelles comprenant chacune un groupement chimique fonctionnel différent, l'application du rayonnement ionisant étant agencée pour greffer chacun des groupements chimiques fonctionnels sur respectivement une face du substrat textile. En particulier, le procédé est agencé pour greffer le substrat textile sur une profondeur déterminée de sorte à former une couche superficielle de matériau greffée.

On obtient ainsi un substrat textile comprenant deux faces qui sont greffées chacune avec un groupement chimique fonctionnel différent. En particulier, le substrat textile peut présenter une face échangeuse d'anions et une face échangeuse de cations.

Pour ce faire, le rayonnement ionisant est appliqué sur chacune des faces, avec une épaisseur de pénétration dudit rayonnement qui est inférieure à l'épaisseur du substrat textile. En particulier, l'application du rayonnement peut être réalisée en un passage de chaque côté du substrat textile et la puissance du rayonnement ionisant est modulée pour obtenir l'épaisseur de pénétration adéquate. Par exemple, le substrat textile peut être greffé sur une moitié de son épaisseur avec des groupements échangeurs d'anions, et sur l'autre moitié avec des groupements échangeurs de cations.

Dans une application particulière envisagée, le procédé de greffage permet de réaliser un séparateur de batterie comprenant un substrat textile, notamment formé d'une nappe de non tissé en fibres synthétiques, sur lequel sont greffées des groupements sulfoniques et des groupements phosphoriques et/ou carboxyliques. Ainsi, le greffage est réalisé par pontage avec au moins une molécule tensioactive tel que décrit ci-dessus.

En particulier, la batterie est du type nickel métal hydrure qui présente de bonnes performances énergétiques mais possède le défaut de générer des ions ammoniums lors des cycles de recharge / décharge. Or, les ions ammoniums

polluent les électrodes et diminuent donc le taux de recharge de la batterie. Ainsi, l'autonomie de la batterie se trouve diminuée.

Le séparateur de batterie selon l'invention est remarquable en ce qu'il intègre :

- 5 - par l'intermédiaire des groupements sulfoniques, une fonction d'amélioration de la puissance de la batterie en améliorant la conductivité ;
- par l'intermédiaire des groupements phosphoriques et/ou carboxyliques, la fonction de piégeage des ions ammoniums qui sont produit lors du
- 10 fonctionnement électrochimique de la batterie.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de greffage de groupements chimiques fonctionnels sur un substrat textile, ledit procédé prévoyant d'imprégner ledit substrat avec une solution d'une molécule fonctionnelle comprenant le groupement chimique fonctionnel et un groupement réactif sous rayonnement ionisant, ladite solution comprenant en outre une molécule tensioactive qui est apte à améliorer la mouillabilité du substrat textile par ladite solution, ladite molécule tensioactive comprenant au moins deux types de groupements réactifs sous rayonnement ionisant, ledit procédé prévoyant d'appliquer un rayonnement ionisant sur le substrat textile imprégné pour, par réaction des groupements réactifs, assurer le greffage des molécules fonctionnelles par pontage avec les molécules tensioactives.
2. Procédé de greffage selon la revendication 1, dans lequel le substrat textile est à base de fibres en matériau synthétique.
3. Procédé de greffage selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le solvant de la solution est de l'eau.
4. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le groupement chimique fonctionnel est apte à échanger des cations ou des anions.
5. Procédé de greffage selon la revendication 4, dans lequel le groupement chimique échangeur de cations est choisi dans le groupe comprenant les groupements sulfoniques, carboxyliques et phosphoriques, le groupement chimique échangeur de cations étant choisi dans le groupe comprenant les groupements amines et ammoniums.
6. Procédé de greffage selon la revendication 5, dans lequel la molécule fonctionnelle est choisie dans le groupe comprenant les sulfoalkyl méthacrylates, les acrylates ou les méthacrylates alkyl carboxyliques, les

méthacrylates alkyl phosphoriques, l'éthylène glycol méthacrylate phosphate, les dialkylaminoalkyl méthacrylates, les méthacrylatealkyl trialkyl ammonium.

5 7. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la solution comprend deux molécules fonctionnelles comprenant chacune un groupement chimique fonctionnel différent, l'application du rayonnement ionisant étant agencée pour greffer chacun des groupements chimiques fonctionnels sur respectivement une face du substrat textile.

10 8. Procédé de greffage selon la revendication 7, dans lequel le rayonnement ionisant est appliqué sur chacune des faces, avec une épaisseur de pénétration dudit rayonnement qui est inférieure à l'épaisseur du substrat textile.

15 9. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les groupements réactifs sous rayonnement ionisant sont choisis dans le groupe comprenant les groupements hydroxyles, carboxyles, carbonyles, acrylates, méthacrylates, allyles, amines, amides, imides, uréthanes.

20 10. Procédé de greffage selon la revendication 9, dans lequel la molécule tensioactive est choisie dans le groupe comprenant les diacrylates, notamment les polyéthylènes glycols diacrylates (PEG DA), et les triacrylates, notamment les triméthylolpropanes triacrylates éthoxylés.

25 11. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'imprégnation est réalisée par foulardage, le substrat textile imprégné étant séché préalablement à l'application du rayonnement ionisant.

30 12. Procédé de greffage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le rayonnement ionisant est un bombardement électronique.

13. Substrat textile dont au moins une surface est greffée avec des groupements chimiques fonctionnels, ledit greffage étant réalisé par pontage

avec une molécule tensioactive au moyen d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

5 14. Substrat textile selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est à base de fibres en matériau synthétique.

10 15. Substrat textile selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le groupement chimique fonctionnel est apte à échanger des cations ou des anions.

16. Substrat textile selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend deux faces qui sont greffées chacune avec un groupement chimique fonctionnel différent.

15 17. Séparateur de batterie comprenant un substrat textile sur lequel sont greffées des groupements sulfoniques et des groupements phosphoriques et/ou carboxyliques, ledit greffage étant réalisé par pontage avec au moins une molécule tensioactive au moyen d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

20



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 688632
FR 0700593

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 00/11061 A (HENKEL CORP [US]) 2 mars 2000 (2000-03-02) * page 13, ligne 15 - page 15, ligne 14; revendications *	1,13	D06M10/08 D06M23/10 D06M13/00 H01M2/16
X	US 3 794 465 A (BARON J) 26 février 1974 (1974-02-26) * colonne 2, ligne 17 - colonne 4, ligne 44; exemples *	1,13	
X	US 2002/165291 A1 (CHOI WAI MING [US] CHOI WAI M [US]) 7 novembre 2002 (2002-11-07) * alinéas [0004] - [0009]; revendications; exemples *	1-7,9-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			D06M
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		18 septembre 2007	KOGLER-HOFFMANN, S
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0700593 FA 688632**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18-09-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0011061 A	02-03-2000	AU 5544099 A	14-03-2000
		BR 9913074 A	08-05-2001
		CN 1319111 A	24-10-2001
		DE 69916859 D1	03-06-2004
		DE 69916859 T2	07-04-2005
		EP 1112297 A1	04-07-2001
		TR 200100555 T2	21-06-2001
		US 6211308 B1	03-04-2001

US 3794465 A	26-02-1974	AUCUN	

US 2002165291 A1	07-11-2002	AUCUN	
