



NUMERO DE PUBLICATION : 1004488A3

NUMERO DE DEPOT : 9000701

Classif. Internat.: C08J C08L

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 01 Décembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 09 Juillet 1990 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : BOUCHOMS Maurice, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR RENDRE HYDROPHILE LA SURFACE D'ARTICLES EN RESINES A BASE DE CHLORURE DE VINYLE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 01 Décembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur

Procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles
en résines à base de chlorure de vinyle.

La présente invention concerne un procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle.

Les résines à base de chlorure de vinyle, compte tenu de leur prix, de leur facilité de mise en oeuvre et de leurs excellentes propriétés, sont utilisées de longue date pour la production de nombreux articles.

Il est toutefois bien connu que ces résines et en particulier le polychlorure de vinyle présentent un caractère hydrophobe. Ainsi la tension superficielle du polychlorure de vinyle est de l'ordre de 33 mN/m et en conséquence ce produit n'est pas mouillable. Cette caractéristique, qui dans de nombreux cas d'utilisation peut se révéler intéressante peut, par contre, dans certaines applications entraîner des conséquences non souhaitables. Ainsi, par exemple, lorsqu'on réalise des plaques ondulées en polychlorure de vinyle et qu'on utilise celles-ci pour la réalisation de serres, on constate que l'humidité régnant dans ces enceintes se condense sur la face intérieure des plaques sous forme de gouttes qui tombent sur les plantes cultivées et risquent de les endommager.

Pour éviter cet inconvénient, on peut, certes, pulvériser un agent tensio-actif sur la face interne des plaques mais cette solution se révèle astreignante, coûteuse et d'efficacité limitée dans le temps.

Une autre solution envisageable consiste à effectuer un traitement oxydant superficiel tel que, par exemple, un traitement Corona, un traitement à la flamme oxydante ou un traitement de fluoration sur la face interne des plaques. Il est toutefois apparu que ces types de traitement peuvent, certes, améliorer la mouillabilité mais que leur efficacité dans le temps

dépend de facteurs tels que la température, l'humidité, etc. et, en général, va en s'amenuisant parfois très rapidement.

Une dernière solution envisageable peut consister à appliquer sur la face interne des plaques une couche d'un
5 matériau hydrophile économiquement acceptable. Toutefois, il a été généralement constaté que les enduits testés soit se révèlent insuffisamment efficaces ou encore insuffisamment adhérent sur les surfaces traitées.

Après de nombreux essais, la demanderesse est néanmoins
10 parvenue à mettre au point un procédé efficace et durable pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle.

La présente invention concerne, dès lors un procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de
15 chlorure de vinyle qui se caractérise en ce qu'on soumet la surface à un traitement d'oxydation superficielle, en ce qu'on enduit la surface oxydée d'une couche d'une solution aqueuse d'un silane monomère comportant un atome d'azote en position gamma et en ce qu'on élimine ensuite l'eau de la couche enduite.

20 Par résines à base de chlorure de vinyle, on entend désigner les homopolymères du chlorure de vinyle ainsi que les copolymères du chlorure de vinyle contenant au moins 70 % en poids d'unités dérivées du chlorure de vinyle, le ou les comonomère(s) utilisé(s) pour la production de ces derniers étant choisi(s)
25 dans le groupe formé par les oléfines telles que l'éthylène, le propylène et le styrène et les esters vinyliques, acryliques ou méthacryliques tels que l'acétate de vinyle et les acrylates et méthacrylates d'alkyle. En règle générale, la préférence est toutefois accordée aux résines à base d'homopolymères du chlorure
30 de vinyle ces résines pouvant évidemment contenir des additifs tels que notamment des stabilisants.

Dans le procédé conforme à l'invention, il est impératif de soumettre d'abord la surface de l'article en résines à base
chlorure de vinyle à un traitement d'oxydation superficielle. En
35 effet, si on omet ce prétraitement, on constate que l'adhérence de l'enduit déposé par la suite se révèle insuffisante. Par

contre, le recours à un tel prétraitement conduit à des enduits dont l'adhérence est excellente dans le temps.

Le traitement d'oxydation superficielle peut être soit un traitement Corona, ou un traitement à la flamme oxydante ou
5 encore un traitement d'oxyfluoration.

Les traitements Corona et à la flamme oxydante sont d'utilisation courante dans le domaine de la mise en oeuvre des matières plastiques et il n'est donc pas nécessaire de les détailler. En cas de besoin, on peut d'ailleurs se référer
10 notamment aux brevets US-A-2648097, US-A-2683894 et US-A-3142630 et à la demande de brevet japonais 73/29316 qui concernent ces techniques.

Le traitement d'oxyfluoration est de préférence réalisé en faisant passer l'article à température ambiante dans une enceinte
15 contenant un mélange d'air et de fluor dans des proportions en poids de 97/3 à 90/10, le temps de séjour dans l'enceinte étant de 1 à 3 minutes. Pour réaliser ce traitement, on peut notamment utiliser le dispositif décrit dans la demande de brevet européen EP-A-0214635.

Le silane monomère utilisé pour réaliser la solution aqueuse d'enduction peut avantageusement être choisi dans le groupe formé par les 3-aminoalkyltrialkoxysilanes et les N-(2-aminoalkyl-3-
-aminoalkyl)-trialkoxysilanes, le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)-triméthoxysilane étant
25 préférés.

Il a, en effet, été constaté que les silanes susmentionnés, du fait de la présence d'un atome d'azote en position gamma permettent la production de solutions aqueuses d'enduction qui se caractérisent par une stabilité remarquable.

La concentration de silane monomère dans la solution aqueuse d'enduction est généralement comprise entre 0,05 et 1 gramme par litre et, de préférence, entre 0,1 et 0,5 gramme par litre, la
30 quantité de solution déposée pouvant varier entre 10 et 150 g/m² et, de préférence entre 20 et 100 g/m².

Après enduction des articles, il convient d'éliminer l'eau contenue dans la solution d'enduction. Cette élimination peut

être réalisée en faisant passer les articles enduits au travers d'une étuve ventilée ou encore au travers d'un four équipé d'éléments de chauffage radiants appropriés.

5 Dans le cas de la production de plaques ondulées, impliquant l'extrusion d'une plaque plane et la mise en forme en continu de la plaque par passage au travers d'une ondulatrice, le procédé de traitement selon l'invention peut avantageusement être appliqué juste en amont de l'étape de mise en forme.

10 Il est, par ailleurs, bien évident que le procédé conforme à l'invention ne doit pas être strictement limité au traitement de plaques ondulées mais qu'il peut être exploité pour le traitement de tout article dont la surface doit être rendue hydrophile de façon durable.

15 Le procédé conforme à l'invention est, en outre, illustré par les exemples de réalisation pratique qui suivent.

Exemple 1

20 Une plaque de polychlorure de vinyle de 1,4 mm d'épaisseur est d'abord traitée sur un appareillage de décharge Corona CAS commercialisé par Ahlbrandt System GmbH dans les conditions suivantes :

Vitesse de défilement	: 20 m/min.
Température	: 25°C
Puissance	: 2,2 kW
Fréquence	: 20 kHz
25 Distance entre électrodes	: 2,4 mm

Après ce traitement, on constate que la tension superficielle de la plaque est de 46-48 mN/m.

30 La plaque traitée est ensuite enduite par une solution aqueuse de 3-aminopropyltriéthoxysilane (concentration : 0,05 g/l) à raison de 40 g de solution par mètre carré.

La plaque enduite est enfin séchée par passage dans une étuve ventilée maintenue à 80°C.

35 Après séchage, on constate que l'enduit déposé adhère parfaitement sur la plaque même après une exposition prolongée dans de l'eau et que la tension superficielle de la face traitée de la plaque s'élève à plus de 56 mN/m. On remarque, dès lors,

que la plaque est parfaitement mouillable et ce de façon durable.

Exemple 2

On soumet une plaque de polychlorure de vinyle de 1,4 mm d'épaisseur à un traitement d'oxyfluoration par passage dans une installation telle que décrite dans la demande de brevet européen 0214635, les conditions de traitements étant :

Température : 25°C

Durée : 2 min.

Milieu réactif : 5 % F₂, 95 % air

Après ce traitement, on constate que la tension superficielle de la plaque s'élève à 46-48 mN/m.

La plaque traitée est ensuite enduite par une solution aqueuse de N-(2-aminoéthyl-3-aminopropyl)-triméthoxysilane (concentration : 0,05 g/l) à raison de 40 g de solution par mètre carré.

La plaque enduite est enfin séchée par passage dans une étuve ventilée maintenue à 80°C.

Après séchage, on constate que l'enduit déposé adhère parfaitement sur la plaque même après une exposition prolongée dans de l'eau et que la tension superficielle de la face traitée de la plaque s'élève à plus de 56 mN/m. On remarque, dès lors, que la plaque est parfaitement mouillable et ce de façon durable.

Exemple 3R

A titre d'essai comparatif, on opère comme dans l'exemple 1 mais en omettant l'étape de traitement Corona.

On constate, après séchage de l'enduit, que celui-ci n'adhère pas de façon satisfaisante sur la plaque de polychlorure de vinyle.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle caractérisé en ce qu'on soumet la surface à un traitement d'oxydation superficielle, en
5 ce qu'on enduit la surface oxydée d'une couche d'une solution aqueuse d'un silane monomère comportant un atome d'azote en position gamma et en ce qu'on élimine ensuite l'eau de la couche enduite.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
10 le silane monomère est le 3-aminopropyltriéthoxysilane.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le silane monomère est le N-(2-aminoéthyl-3-aminopropyl)-tri-méthoxysilane.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
15 le traitement d'oxydation superficielle consiste en un traitement Corona.
- 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le traitement d'oxydation superficielle consiste en un traitement à la flamme oxydante.
- 6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
20 le traitement d'oxydation superficielle consiste en un traitement d'oxyfluoration.
- 7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la concentration de silane monomère dans la solution aqueuse
25 d'enduction est comprise entre 0,05 et 1 gramme par litre.
- 8 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la quantité de solution déposée est comprise entre 10 et 150 g par mètre carré.

9 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'élimination de l'eau est obtenue par passage de l'article au travers d'une étuve ventilée.

5 10 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'élimination de l'eau est obtenue par passage de l'article dans un four équipé d'éléments de chauffage radiants.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9000701
BO 2404

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 764 405 (B.D. BAUMAN et al.) * Revendication 1 * ---	1,6	C 08 J 7/12 // C 08 L 27:06
A	EP-A-0 256 643 (HUGH STEEPER LTD) * Revendications 1,2; page 3, ligne 41 - page 4, ligne 4; exemples 1-6,8; page 6, lignes 20-21 * ---	1-3,7	
A	EP-A-0 010 632 (TORAY INDUSTRIES, INC.) * Revendications 1,7,10,11 * ---	1,4	
A	BASE DE DONNEES WPIL, accession no. 84-091574 [15], Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-59 038 034 (HITACHI ZOKEN CORP.) * Abstract * -----	1,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 J B 29 C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11-03-1991		HALLEMEESCH A.D.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BE 9000701
B0 2404

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03/04/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4764405	16-08-88	EP-A- 0300385 JP-A- 1058666	25-01-89 06-03-89
EP-A- 0256643	24-02-88	Aucun	
EP-A- 0010632	14-05-80	JP-C- 1237678 JP-A- 55050034 JP-B- 57030854 US-A- 4297187	31-10-84 11-04-80 01-07-82 27-10-81