

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **84870138.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **B 05 D 3/06, B 05 D 1/00,**
B 44 C 1/16

㉔ Date de dépôt: **20.09.84**

㉓ Priorité: **21.09.83 US 534319**

㉑ Demandeur: **U C B, S.A., 326, Avenue Louise,**
B-1050 Bruxelles (BE)

④③ Date de publication de la demande: **15.05.85**
Bulletin 85/20

㉒ Inventeur: **Svoboda, G.R., 1525 Beechwood Lane,**
Grafton Wisconsin 53024 (US)

④④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI**
LU NL SE

㉔ Mandataire: **Vanderborght, Henri et al, U C B, S.A.**
Département D.T.B. 33, rue d'Anderlecht,
B-1620 Drogenbos (BE)

④⑤ **Procédé pour appliquer un revêtement de résine durcie sur un substrat.**

④⑦ On utilise un film de résine synthétique non durcie pour le revêtement de métaux, d'un papier, d'un tissu ou de matériaux synthétiques. La résine employée peut être durcie par exposition à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons; elle est solide à l'état non durci à des températures inférieures à environ 10-32° C. Le film est appliqué sur un substrat, muni ou non d'un primer et collé au substrat par chauffage et par application d'une pression. Ensuite, le substrat revêtu du film de résine est exposé à un faisceau d'électrons ou à un rayonnement ultraviolet pour durcir le film. Lorsqu'on utilise un film supporté, le film de support est placé sur la face supérieure du film de résine pour le protéger de l'exposition à l'air pendant le durcissement et il est enlevé du film durci pour obtenir le produit final désiré.

Procédé pour appliquer un revêtement de résine durcie sur un substrat

La présente invention se rapporte à la technique des substrats enduits, et, en particulier, à la technique de revêtement de substrats avec des résines durcies par exposition à un faisceau d'électrons ou à un rayonnement ultraviolet.

- 5 On connaît une grande variété de techniques pour le revêtement de substrats tels que du papier, des films, du métal, etc. Un problème fréquemment rencontré dans ce domaine est l'obtention d'une adhérence suffisante entre le substrat et le revêtement appliqué. Des problèmes d'adhérence peuvent résulter de nombreux facteurs, comme le retrait de
10 l'enduit après séchage ou durcissement ou encore l'incompatibilité des deux matériaux.

- Il a été proposé récemment de revêtir des substrats métalliques avec des résines liquides durcissables par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement ultraviolet, mais le développement de ce concept a été
15 entravé par le manque d'adhérence qui est associé en général avec les revêtements durcis par un faisceau d'électrons. Etant donné que le durcissement par un faisceau d'électrons est quasi instantané, on croit qu'il n'y a pas de temps suffisant pour qu'il se produise une relaxation des tensions lorsque le revêtement est appliqué sur le métal. Ceci est
20 probablement dû au retrait qui se produit pendant la transition de l'état liquide à l'état solide et celui associé à une diminution du nombre de double liaisons pendant le processus de durcissement. Par conséquent, ce concept plein de promesses n'a pas été commercialisé sur une grande échelle.

- 25 Ces défauts sont décevants, parce que le durcissement par un faisceau d'électrons présente beaucoup d'autres avantages attrayants dans la technique de revêtement, comme par exemple des vitesses beaucoup plus élevées que celles qui sont possibles avec des systèmes basés sur des solvants ou thermodurcissables. Ces derniers systèmes présentent égale-
30 ment des problèmes d'adhérence dus au manque de relaxation suffisante des tensions pendant la mise en liberté du solvant et le refroidissement du revêtement échauffé. Un procédé de revêtement de substrats avec des résines durcissables par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement ultra-
violet qui procure une adhérence accrue entre le revêtement et le
35 substrat serait très souhaitable et présenterait un progrès important

dans la technique de revêtement.

Un premier objet de la présente invention est de procurer un procédé pour appliquer sur un substrat un revêtement de résine synthétique durcie par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement ultraviolet.

- 5 Un autre objet de la présente invention est de procurer un article enduit avec une adhérence améliorée entre le revêtement et le substrat.

Un objet supplémentaire de la présente invention est de procurer un procédé de revêtement qui comprend l'utilisation d'une feuille non durcie solide de résine synthétique comme matière de revêtement.

- 10 Un objet supplémentaire de la présente invention est de procurer un procédé de revêtement qui comporte l'usage de la vitesse d'un durcissement par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement ultraviolet, mais qui évite les problèmes de retrait et/ou de relaxation des tensions et conduit à une adhérence améliorée.

- 15 Dans la description qui suit, pris conjointement avec les dessins, il sera décrit comment ces objets et d'autres objets de l'invention sont réalisés. En général toutefois, ces objets sont réalisés en utilisant une feuille de résine synthétique non durcie du type qui peut être durcie par exposition à un faisceau d'électrons ou à un rayonnement
20 ultraviolet. La feuille est de préférence supportée sur au moins une face par une feuille détachable de poly(téréphtalate d'éthylène) ou un autre matériau approprié quelconque. La feuille peut être préparée sous forme de rouleau ou de feuille. Les feuilles de support améliorent la manipulation de la feuille de résine flexible, solide, non durcie et, en
25 outre, elles protègent la feuille de résine d'un contact avec l'air pendant le stade de durcissement par faisceau d'électrons ou par rayonnement. Le procédé de la présente invention comprend la fixation initiale de la feuille non durcie au substrat à revêtir, un stade du procédé qui peut être exécuté de différentes manières mais qui est de
30 préférence réalisé par chauffage de la feuille non durcie et en appliquant une pression pour former un joint initial. Lorsque la feuille non durcie a été revêtue de deux feuilles de support, la feuille inférieure est enlevée avant le stade d'adhésion. Les matériaux combinés sont ensuite exposés à un faisceau d'électrons ou à la lumière ultra-
35 violette pour durcir la feuille de résine. Ceci est effectué typiquement

avec la feuille supérieure en place. Après ce stade de durcissement, la feuille supérieure est enlevée de la combinaison feuille de résine-substrat. Des variantes de la présente invention apparaîtront à l'homme de métier après lecture de la description qui suit. Certaines seront
5 immédiatement reconnues, comme par exemple l'utilisation de feuilles claires, chargées, pigmentées, non pigmentées ou gaufrées. D'autres peuvent ne pas être reconnues immédiatement, mais sont considérées comme tombant dans le cadre de la présente invention si elles suivent ces enseignements généraux et tombent sous le couvert des revendications qui
10 suivent la description de la forme de réalisation préférée.

Dans les dessins d'accompagnement:

- la figure 1 représente schématiquement le procédé selon la forme de réalisation préférée de l'invention où la feuille de résine est supportée sur les deux faces par une feuille détachable de film protecteur;
- 15 la figure 2 est une coupe selon la ligne II-II de la figure 1;
- la figure 3 représente schématiquement le procédé selon la forme de réalisation préférée de la présente invention où la feuille de résine est supportée sur la face supérieure par une feuille détachable de film protecteur;
- 20 la figure 4 est une coupe selon la ligne IV-IV de la figure 3;
- la figure 5 est une vue en plan du haut d'une feuille de résine selon la présente invention dans laquelle la feuille est pigmentée de manière décorative.

Dans la figure 1 est illustré le procédé selon la forme de réalisation préférée de la présente invention. Le produit à préparer par le procédé
25 est une feuille d'acier en rouleau revêtue de résine.

Dans cette figure, on montre une première bobine 10 de matière 12 en feuille, cette matière comprenant trois couches séparées 13-15. Les couches 13 et 15 constituent le dessus et le dessous d'un sandwich de
30 résine et comprennent des feuilles claires de films de support détachables. Pour les couches 13 et 15 le matériau préféré à utiliser est le poly(téréphtalate d'éthylène), mais d'autres films de support détachables connus dans la technique peuvent aussi être employés, par exemple, des films thermoplastiques tels que le chlorure de polyvinyle, le polyéthylène ou l'acétate de polyvinyle. Il faut mentionner ici également que les
35

figures illustrent un procédé dans lequel les films de support 13 et 15 sont enlevés mécaniquement, c'est-à-dire par dépouillage, mais il est évident pour un homme du métier que des films du type lavable, tels que l'acétate de polyvinyle pourraient être utilisés pour un ou pour les deux films de support. Evidemment, dans un cas pareil, le procédé serait modifié pour prévoir des stations de lavage en lieu et place des rouleaux récepteurs qui seront sous peu décrits dans la description.

La couche centrale 14 de la matière 12 en feuille est une couche de résine durcissable par un faisceau d'électrons ou un rayonnement ultra-violet, qui est solide à des températures inférieures à environ 10-32°C, c'est-à-dire les températures communément rencontrées dans l'environnement de procédés de revêtement.

La couche 14 doit fondre à des températures élevées, comme par exemple une résine désignée dans le langage technique anglo-saxon par le terme "hot-melt". Le type particulier de résine à employer pour la couche 14 n'est pas critique pour la présente invention pourvu qu'il satisfasse aux critères précédents. Un type préféré de matériau est celui décrit dans le brevet américain 4.078.015 délivré le 7 mars 1978 à Leitheiser et Szwarc intitulé "Copolymerizable Compositions and Method of Making the Same". La description de ce brevet est expressément incorporée ici par cette référence.

Les résines du brevet Leitheiser comprennent au moins deux monomères, ayant chacun au moins un groupe terminal acrylique et contenant chacun au moins deux liaisons uréthane intérieures. Une résine de ce genre comprend un premier monomère diuréthane acrylique et un second monomère polyuréthane polyacrylique préparé à partir d'un diisocyanate organique, d'un ester alkylique bêta-hydroxylé d'un acide acrylique et d'un alcool. Des réactifs appropriés et des méthodes appropriées pour préparer les résines sont décrits dans le brevet précité, une description complémentaire de ceux-ci ne sera donc pas nécessaire ici.

La matière 12 en feuille peut être préparée par des techniques connues en soi, mais dans la forme de réalisation préférée elle est préparée en faisant fondre une quantité de la résine pour la couche 14 et en l'appliquant de manière uniforme sur la couche inférieure 13. Un enduit de démoulage (non représenté) peut être appliqué sur la couche 13 avant

que la couche de résine 14 est appliquée. On laisse refroidir la résine fondue et la couche supérieure 15 est appliquée sur celle-ci (avec ou sans un enduit de démoulage comme mentionné précédemment).

5 Les films de support 13 et 15 servent à plusieurs usages pratiques dans la présente invention. En premier lieu, en utilisant deux couches, la matière 12 en feuille peut être enroulée ou déroulée aisément de la bobine 10. A ce moment il faut mentionner aussi que si la couche 14 est suffisamment exempte de collant à froid, la couche inférieure 13 peut être éliminée. La deuxième raison pour laquelle un support pour la
10 couche de résine 14 est préféré, est que beaucoup de résines durcissables par un faisceau d'électrons ou un rayonnement ultraviolet sont sensibles à l'exposition à l'air, aussi bien pendant l'entreposage que en particulier pendant le procédé de durcissement. Si la couche 14 est sensible à l'exposition lors de l'entreposage, il faut utiliser à la fois
15 les deux couches 13 et 15. Si la sensibilité apparaît principalement pendant le durcissement, la couche de support inférieure 13 peut être éliminée. L'adhérence entre les films de support et la couche 14 devrait être suffisante pour permettre la manipulation et l'entreposage adéquats du sandwich de résine mais ne devrait pas être aussi grande que
20 pour causer des dommages physiques à la couche 14 lorsque les films de support sont enlevés de celles-ci.

Le premier stade dans le procédé de l'invention consiste à enlever la couche 13 de la matière 12 en feuille, ce qui est effectué à la figure 1 en utilisant le rouleau récepteur 17. Un rouleau libre 18 est disposé à
25 proximité de la bobine 10 et la couche 13 passe autour de celui-ci et vers le rouleau 17.

Un autre rouleau d'alimentation 20 contient un rouleau d'acier 22, qui est à revêtir par le procédé de la présente invention. Une paire de rouleaux libres 23 est localisée à proximité mais espacée du rouleau 18,
30 la couche inférieure 13 étant ainsi, en fait, remplacée par l'acier 22 en tant que partie d'un sandwich 25 qui existe en aval des rouleaux 18 et 23.

Une surface de travail 30 est représentée à la figure 1, laquelle peut prendre n'importe quelle forme appropriée connue dans la technique de
35 revêtement, telle que des rouleaux de transport parallèles et espacés

ou une table de travail lisse. Etant donné que la surface de support elle-même ne fait pas partie de la présente invention, des détails de celle-ci ont été omis dans les figures.

5 Le stade suivant dans le procédé de l'invention est de former un joint initial entre la couche de résine 14 et l'acier 22. Dans la forme de réalisation illustrée, ceci est effectué en faisant passer les couches 14 et 15 et l'acier 22 par la chambre chauffante 26 où les composants sont chauffés au-dessus de la température de fusion de la couche 14 pour ramollir celle-ci. Dans les dessins, la chambre 26 est représentée comme
10 renfermant une pluralité d'éléments de chauffage 36 disposés au-dessus et au-dessous des feuilles. Les éléments 36 peuvent être des radiateurs du type à résistance, des lampes infrarouges, etc. En outre, on comprendra aisément que les dessins sont en général sous une forme schématique et ne sont pas destinés à limiter la présente invention. D'autres techniques de
15 chauffage peuvent être utilisées, comme par exemple l'usage de rouleaux chauffés touchant une ou les deux feuilles.

Après le chauffage des matériaux jusqu'à ce que la couche 14 se trouve dans une condition semi-fondue, on fait adhérer la couche 14 à l'acier 22, par exemple en faisant passer l'ensemble entre une paire de rouleaux
20 presseurs 40. A ce stade du procédé, un nouveau sandwich 41 à trois composants est formé.

Avant de continuer la description des stades ultérieurs du procédé, il convient de discuter maintenant différentes variantes de la présente invention. Ainsi par exemple, de nombreux matériaux peuvent être
25 substitués au rouleau d'acier 22. Parmi ceux-ci, on peut mentionner d'autres métaux, du papier, du tissu, des films synthétiques, etc. En outre le matériau en rouleau à revêtir, peut être muni d'un primer ou comporter un film d'un enduit d'accrochage (non représenté), si on le désire pour améliorer l'adhérence entre la couche 14 et le matériau en
30 rouleau 22. L'homme de métier, après avoir lu la présente description et après avoir apprécié les principes de base de la présente invention, sera capable de choisir des primers ou des enduits d'accrochage appropriés. Comme exemples de primers ou de couches d'accrochage appropriés, on peut mentionner des esters époxy, des composés époxy
35 durcis par des aminoplastes et/ou des résines époxy durcies par des

polyamides ou des amines.

Après les stades exposés jusqu'à présent, un sandwich de résine a été préparé, mais la couche de résine 14 est encore à l'état non durci. Pour effectuer le durcissement désiré de ce matériau, le sandwich est exposé à un faisceau d'électrons ou à un rayonnement ultraviolet actinique dans la chambre 42. L'exposition se fait à travers la couche supérieure 15, la couche 14 étant ainsi protégée de l'exposition à l'air pendant le stade de durcissement. Une variété d'appareils est disponible dans le commerce pour effectuer le durcissement par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement ultraviolet de matières en feuille, mais des appareils préférés pour l'utilisation dans la mise en oeuvre de la présente invention sont les unités du durcissement par irradiation ultraviolette équipées de lampes à vapeur de mercure, telles que le modèle 18H fabriqué par Ashdee Corp. ou des accélérateurs d'électrons à cathode linéaire ou à balayage tels que ceux fabriqués par Energy Sciences Inc. ou Radiation Polymer Corp. Il convient aussi de rappeler que le procédé illustré à la figure 1 est un procédé continu et que les feuilles se déplacent de manière continue de droite à gauche dans les dessins. Pour cette raison, l'appareil de durcissement doit être capable d'effectuer un durcissement complet de la couche 14 pendant son passage par la chambre 42. Par conséquent, la dimension de la chambre 42 et le nombre d'appareils producteurs de rayonnements qu'elle renferme seront choisis en fonction de la vitesse des feuilles en mouvement, de la résine particulière utilisée dans la couche 14 et de l'épaisseur de la couche 14. La vitesse de durcissement peut également dépendre du colorant ou de la pigmentation de la couche 14, des facteurs qui seront aisément appréciés pour l'homme du métier après la lecture de la présente description. A titre d'exemple et en utilisant l'appareil de durcissement Ashdee cité ci-dessus, un durcissement complet d'une résine "hot melt" uréthane-acrylate peut être effectué en une épaisseur de 127, 381 ou 762 μm à une vitesse de 15,24 m/mm. Dans cet exemple, la couche supérieure 15 est du poly(téréphtalate d'éthylène) de 127 μm et le matériau en rouleau 22 est de la tôle d'acier munie d'un primer de copolymère acétate de vinyle-chlorure de vinyle.

Une fois que la couche 14 a été durcie à l'état solide, le stade final

du procédé de la présente invention comprend l'enlèvement de la feuille supérieure 15. Ceci est effectué en tirant la feuille autour d'un autre rouleau libre 43 et en enroulant la feuille supérieure 15 autour de la bobine réceptrice 44. Les feuilles de support peuvent être mises au
5 rebut, réutilisées dans le procédé ou encore recyclées.

La présente invention fournit un substrat enduit avec une adhérence entre le revêtement et le substrat qui est plus grande que celle obtenue en appliquant des revêtements de types similaires à l'état liquide et en utilisant un durcissement par un faisceau d'électrons ou par un
10 rayonnement ultraviolet. A titre d'exemple, l'adhérence de l'article enduit confectionné dans l'exemple cité ci-dessus était de 100% par la méthode d'essai sur entailles en croix et décollage d'un ruban ("cross hatch and tape pull method" en anglais) comparé à une adhérence de 0 à 25% en utilisant la même méthode d'essai lorsqu'un article enduit était
15 préparé en appliquant un film liquide d'une résine d'un ester vinylique comme revendiqué dans le brevet américain 4.216.306, en une épaisseur de 127, 381 ou 762 μm sur de l'acier muni d'un primer similaire avec un durcissement effectué par un appareil de durcissement Ashdee et une vitesse de défilement de 15,24 m/mm.

La description précédente de la forme de réalisation préférée de la présente invention est donnée à titre d'illustration plutôt que de limitation. Une modification serait d'utiliser une couche de résine 14 supportée sur la face supérieure comme représentée à la figure 3. Le procédé est identique à celui de la figure 1, sauf que le rouleau
20 libre 18 et le rouleau récepteur 17 sont éliminés. En outre, dans la figure 3, une couche de primer 45 est représentée comme étant appliquée sur le matériau 22 avant son passage par les rouleaux 23. Le sandwich formé dans cette forme de réalisation est représenté à la figure 4 au-dessus de la table de travail 30. Une autre modification est représentée
25 à la figure 5 dans laquelle la couche 14 est pigmentée en 46 de manière décorative avant l'application au matériau en rouleau 22. De plus, comme mentionné plus haut, la couche de résine 14 servant de revêtement peut être colorée, pigmentée ou encore gaufrée selon n'importe quel motif souhaité. Il faut aussi mentionner que bien que le procédé soit illustré
30 comme étant continu et comportant l'usage de matériaux en rouleau, les mêmes principes sont applicables au même titre au revêtement de matériaux

en forme de feuille avec des feuilles de résine solide non durcie. Ainsi, bien que la présente invention a été décrite en relation avec la forme de réalisation préférée et les deux modifications illustrées, elle n'est pas limitée aux modes illustrés mais elle est seulement limitée par les revendications qui suivent.

R e v e n d i c a t i o n s

1. Procédé pour appliquer sur un substrat un revêtement de résine durcie par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement ultraviolet, caractérisé en ce que
 - 5 (1) on applique sur le substrat à revêtir un film de revêtement d'une résine non durcie qui fond à une température élevée et qui est solide à des températures inférieures à environ 10-32°C, la résine étant choisie parmi les résines durcissables par exposition à un faisceau d'électrons et les résines durcissables par
10 exposition à un rayonnement ultraviolet;
 - (2) on fait adhérer le film de revêtement au substrat tout en maintenant la résine à l'état non durci; et,
 - (3) on durcit ensuite le film de revêtement par exposition à un faisceau d'électrons ou à un rayonnement ultraviolet.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est choisi parmi des métaux, un papier, un tissu et des films synthétiques.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le film de revêtement comporte sur ses deux faces et avant le stade
20 d'adhésion, une feuille de support détachable de résine synthétique, en ce qu'une des deux feuilles de support est enlevée avant le stade d'adhésion pour que le film de revêtement puisse être collé au substrat et en ce que l'autre feuille de support est enlevée du film de revêtement après le stade de durcissement.
- 25 4. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le film de revêtement comporte sur une face une feuille de support détachable de résine synthétique et en ce que l'autre face est collée sur le substrat pendant le stade d'adhésion, la feuille de support étant enlevée du film de revêtement après le stade de durcissement.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat est muni d'un primer ou d'un enduit d'accrochage.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le stade d'adhésion comprend le chauffage de la résine au-

dessus de son point de fusion pour la ramollir, l'application d'une pression conjointement sur le film de revêtement et sur le substrat et le refroidissement de la résine afin de la solidifier avant le stade de durcissement.

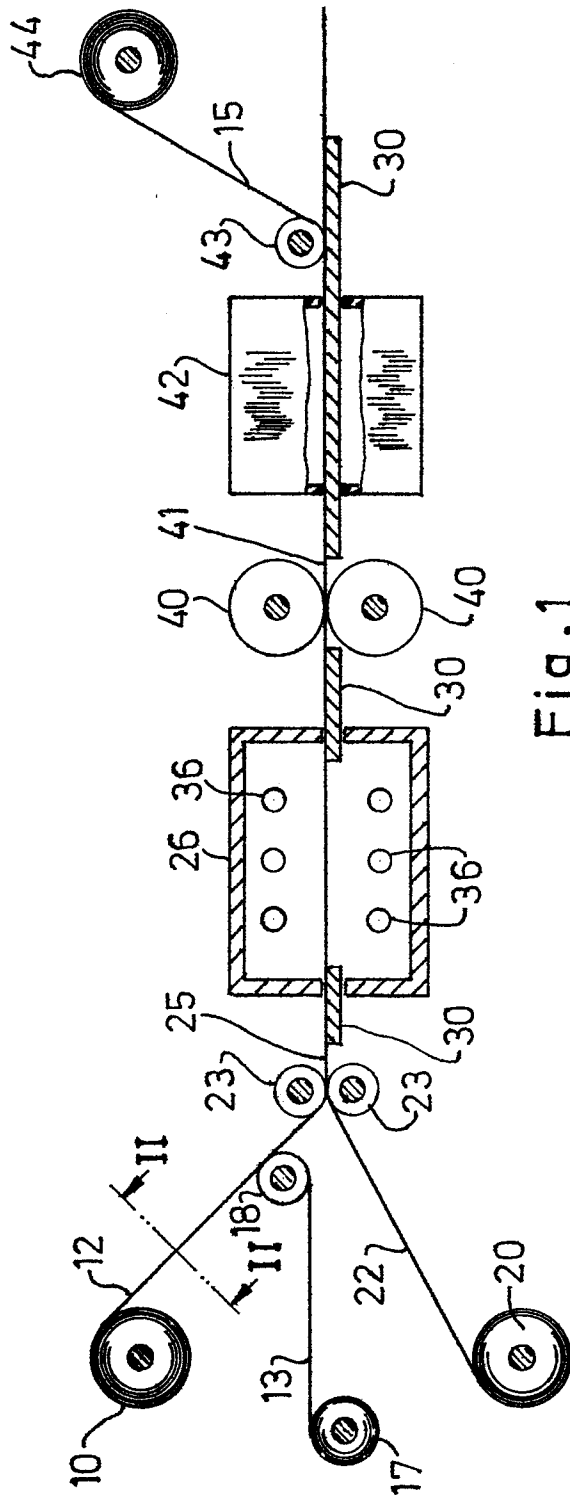


Fig. 1

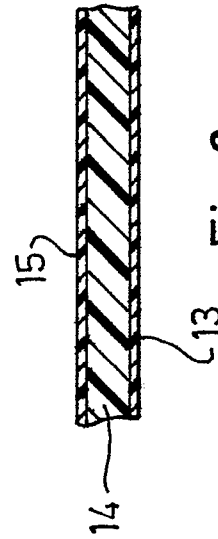


Fig. 2

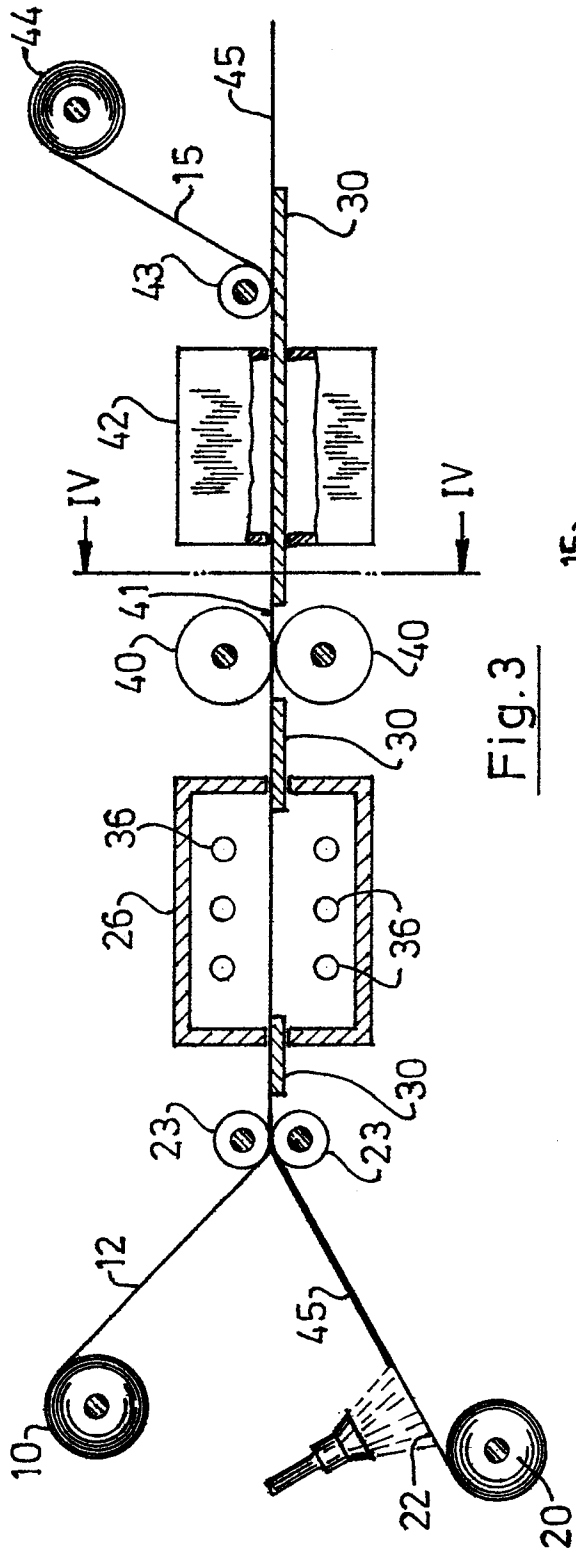


Fig. 3

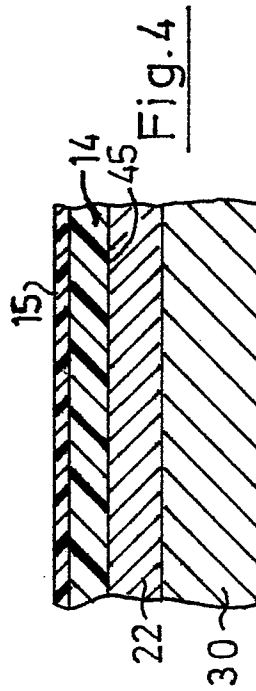


Fig. 4

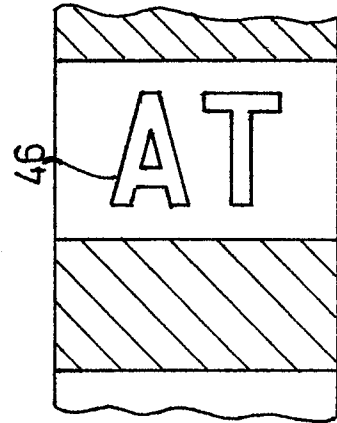


Fig. 5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0141796

Numéro de la demande

EP 84 87 0138

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.4)
Y	EP-A-0 009 885 (MOBIL OIL CORP.) * Page 2, lignes 4-18; page 7, lignes 30-34; page 8, lignes 1-27; figure 4 *	1,4	B 05 D 3/06 B 05 D 1/00 B 44 C 1/16
A	* Page 13, lignes 20-26 *	2	
D,Y	--- US-A-4 078 015 (R. LEITHEISER et al.) * Colonne 1, lignes 29-39 *	1	
A	--- GB-A-1 191 011 (FORD MOTOR COMP.) * Page 3, revendications 1,2 *	1,4	
A	* Page 2, lignes 58-62 *	2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
A	--- US-A-3 985 602 (J.H. STUART) * Colonne 2, lignes 14-25; figure 1 *	3	B 05 D B 44 C
A	* Colonne 6, lignes 36-44 *	6	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-01-1985	Examineur VAN THIELEN J.B.
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	