



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**02.05.2003 Bulletin 2003/18**

(51) Int Cl.7: **B05D 1/28, B05D 1/26**

(21) Numéro de dépôt: **02292532.5**

(22) Date de dépôt: **15.10.2002**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
 Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeurs:  
 • **Jenny, Frédéric**  
**60500 Chantilly (FR)**  
 • **Soas, Thierry**  
**60500 Chantilly (FR)**  
 • **Verhalle, Richard**  
**95270 Asnières sur Oise (FR)**

(30) Priorité: **29.10.2001 FR 0114086**

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie**  
**Usinor DIR-PI,**  
**Immeuble "La Pacific" - TSA 10001**  
**92070 La Défense Cédex (FR)**

(71) Demandeur: **USINOR**  
**92800 Puteaux (FR)**

(54) **Procédé de revêtement en continu d'une bande par un film fluide en polymère réticulable**

(57) Procédé de revêtement en continu d'une bande par un film fluide en polymère réticulable, exempt de solvant ou de diluant, présentant une température de début de réticulation  $T_r$ , et dont la température de ramollissement est supérieure à  $50^\circ\text{C}$ , selon lequel on dépose, sur la bande en défilement, un film fluide d'un mélange dudit polymère avec un additif temporaire, à l'état fondu,

ledit film étant obtenu par fusion puis écoulement forcé dudit mélange polymère/additif temporaire, la température de formation dudit film  $T_f$  étant inférieure à la température de début de réticulation moins  $20^\circ\text{C}$ , et ledit additif temporaire présentant une température d'ébullition  $T_e$  comprise entre la température de formation dudit film  $T_f$  moins  $30^\circ\text{C}$  et la température de début de réticulation  $T_r$ .

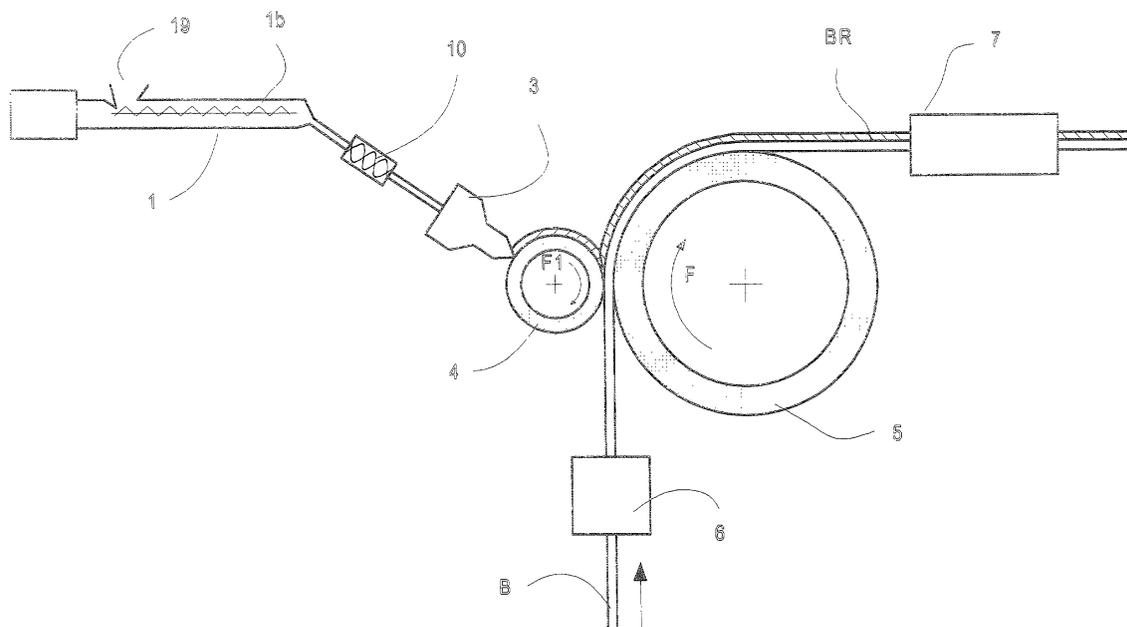


FIG.1

## Description

**[0001]** La présente invention concerne un procédé de revêtement en continu d'au moins une face d'au moins une bande par un film fluide mono ou multicouche en polymère réticulable exempt de solvant ou de diluant et dont la température de ramollissement est supérieure à 50°C.

**[0002]** Elle s'applique aux polymères réticulables devant être durcis par traitement thermique, par irradiation (rayonnement UV, faisceau d'électrons...), après leur application sur la bande ou par tout autre procédé adapté.

**[0003]** Le dépôt de revêtements organiques réticulables, tels que des peintures ou des vernis par exemple, est notamment utilisé pour protéger des bandes métalliques contre la corrosion ou bien encore pour les recouvrir de peinture. Pour ces deux usages, il est important que le film obtenu présente une épaisseur constante ainsi qu'un excellent état de surface exempt de cratères, que ce soit pour garantir une protection contre la corrosion ou pour obtenir un bon aspect et une teinte uniforme de la bande. On a donc cherché à développer des techniques permettant d'obtenir des bandes revêtues d'un film mince de polymère réticulable ayant à la fois une épaisseur constante et un état de surface le meilleur possible.

**[0004]** Une technique particulièrement utilisée pour déposer des revêtements à base de polymères réticulables exempts de solvant ou de diluant sur une bande en défilement est le poudrage. Cette technique consiste à appliquer sur la bande une couche de polymère sous forme de poudre, puis à fondre le polymère pour le ré-étaler, et le cuire pendant quelques minutes à une température comprise conventionnellement entre 180 et 200 °C de manière à former un film.

**[0005]** Cependant le poudrage ne permet pas de réaliser des revêtements organiques minces d'épaisseur uniforme, à des vitesses élevées et à des coûts raisonnables. Le revêtement obtenu par poudrage n'est jamais parfaitement lisse et présente toujours un aspect "peau d'orange". C'est pourquoi, pour réaliser des revêtements organiques minces et uniformes sur une bande en défilement à grande vitesse et à des coûts raisonnables, en mettant en oeuvre des polymères dont la formulation est proche de celles des polymères poudre standard appliqués selon le procédé du poudrage en bande évoqué précédemment, c'est à dire des polymères solides ou très visqueux à température ambiante et dont la température de ramollissement est supérieure à la température ambiante, soit supérieure à 50°C, on préfère utiliser le procédé décrit ci-dessous.

**[0006]** Ce procédé consiste à former un film de polymère réticulable fondu par écoulement forcé au travers d'une buse alimentée en polymère réticulable fondu soit dans une extrudeuse, soit dans un vide-fût, sur un cylindre applicateur de préférence de surface déformable en contact avec la surface de la bande à revêtir. Le transfert du film formé par écoulement forcé sur la bande en défilement est réalisé par friction du cylindre applicateur et de la bande, le défilement des deux surfaces s'effectuant en sens contraire, on parle alors de transfert reverse (inverse en langue française). La cuisson de ces polymères est réalisée dans des conditions différentes de celles des polymères poudre standard; La température de cuisson est plus élevée, de l'ordre de 230 à 270 °C, et le temps de cuisson beaucoup plus court, de l'ordre de 10 à 60 s.

**[0007]** Ce procédé de revêtement par transfert reverse ne permet pas de mettre en oeuvre des polymères poudre standard dont la viscosité est trop élevée pour qu'on puisse les extruder sans risque de réticulation dans de bonnes conditions, c'est à dire avec un débit suffisant et une perte de charge acceptable. Des formulations de polymères réticulables exempts de solvant ou de diluant et dont la particularité est de présenter une température de début de réticulation plus élevée que celle des polymères poudre, ainsi qu'une viscosité plus faible, ont donc été développées pour ce type de procédé. Cependant malgré l'emploi de ce type de polymère réticulable, le procédé de transfert reverse reste difficile à mettre en oeuvre, car on est quand même obligé de chauffer le polymère pour diminuer sa viscosité avant d'en former un film par écoulement forcé au travers de la buse. Si l'on ne chauffe pas assez le polymère, sa viscosité ne diminue pas suffisamment et cela l'empêche de s'écouler avec un débit suffisant et une perte de charge acceptable. En revanche si l'on chauffe trop le polymère, celui-ci commence à réticuler avant l'étape de cuisson, ce qui empêche le film de polymère de se former correctement et ce qui risque de bloquer les outils de revêtements.

**[0008]** Ce procédé présente l'inconvénient d'exiger un réglage très précis des températures au niveau du vide-fût ou de l'extrudeuse, et au niveau de la buse. En outre, il ne permet pas d'obtenir des revêtements présentant un état de surface toujours satisfaisant.

**[0009]** La présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients des procédés de l'art antérieur en mettant à disposition un procédé de revêtement en continu de bandes par un polymère réticulable exempt de solvant ou de diluant et dont la température de ramollissement est supérieure à 50 °C, qui permette d'éviter tout risque de début de réticulation du polymère intempestive avant la formation du film, et d'obtenir un film mince de polymère réticulé d'épaisseur uniforme et présentant un état de surface exempt de cratères.

**[0010]** A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de revêtement en continu d'au moins une face d'au moins une bande par un film fluide mono ou multicouche en polymère réticulable, exempt de solvant ou de diluant, présentant une température de début de réticulation  $T_r$ , et dont la température de ramollissement est supérieure à 50°C, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on fait défiler en continu la bande sur au moins un support,
- on dépose, sur la bande, un film fluide d'un mélange dudit polymère avec un additif temporaire, à l'état fondu, ledit film étant obtenu par fusion puis écoulement forcé dudit mélange polymère/additif temporaire, la température de formation dudit film  $T_F$  est inférieure à la température de début de réticulation moins 20 °C, et ledit additif temporaire présente une température d'ébullition  $T_e$  comprise entre la température de formation dudit film  $T_F$  moins 30 °C et la température de début de réticulation  $T_r$ .

**[0011]** Les inventeurs ont mis en évidence que l'ajout de cet additif temporaire diminue fortement la viscosité du polymère. Dès lors, Il devient possible d'augmenter l'écart entre la température de formation du film de polymère réticulable et la température de début de réticulation du polymère en diminuant la température de formation du film de polymère, ce qui permet de réduire le risque de réticulation avant formation du film. De manière tout à fait inattendue, les inventeurs ont également constaté qu'en ajoutant au polymère réticulable un additif temporaire dont la température d'ébullition est comprise entre la température de formation du film de polymère moins 30 °C et la température de début de réticulation du polymère, on évite la formation de cratères dans le film de polymère réticulé.

**[0012]** L'additif temporaire joue non seulement le rôle de plastifiant temporaire du polymère, mais améliore également l'aspect de surface du film.

**[0013]** Le procédé selon l'invention peut également présenter les caractéristiques suivantes :

- l'additif temporaire présente une température d'ébullition  $T_e$  comprise entre la température de formation dudit film  $T_F$  plus ou moins 20 °C,
- l'additif temporaire présente une température d'ébullition  $T_e$  comprise entre 70 et 155 °C, de préférence entre 90 et 120 °C,
- on ajoute l'additif temporaire sous forme liquide audit polymère,
- l'additif temporaire est choisi parmi l'éthanol, l'eau, l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle et la cyclohexanone, seuls ou en mélanges,
- on ajoute l'additif temporaire au polymère dans une proportion comprise entre 1 et 5 % en poids du polymère réticulable, de préférence entre 2 et 4 %,
- on incorpore préalablement l'additif temporaire au polymère, on conditionne le mélange polymère/additif temporaire sous forme de particules solides, puis on fond ledit mélange soit dans une extrudeuse, soit dans un vide-fût,
- on incorpore l'additif temporaire au polymère et on conditionne directement le mélange polymère/additif temporaire sous forme solide dans un fût,
- on réalise préalablement un mélange du polymère sous forme de particules solides avec l'additif temporaire sous forme liquide, puis on introduit ce mélange dans au moins une trémie d'une extrudeuse,
- on ajoute l'additif temporaire au polymère dans une extrudeuse, et on fond le mélange polymère/additif temporaire dans l'extrudeuse à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire,
- on ajoute l'additif temporaire au polymère par injection dans l'extrudeuse,
- on ajoute l'additif temporaire au polymère au niveau d'une zone de malaxage du polymère fondu.
- on ajoute l'additif temporaire dans un vide-fût, et on fond le mélange polymère/additif temporaire dans le vide-fût à une température  $T_F$  d'au moins 10°C inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire,
- on ajoute l'additif temporaire par injection dans une zone du vide-fût où l'on fond le polymère.
- on ajoute l'additif temporaire dans la zone d'entrée d'un système d'homogénéisation chauffant du polymère fondu, et on forme le film du mélange polymère/additif temporaire par écoulement forcé dans une buse à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire,
- on ajoute l'additif temporaire par injection sous pression,
- on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande, par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre applicateur de surface déformable, ledit cylindre applicateur étant entraîné en rotation dans le sens de défilement de la bande, puis on transfère ledit film du cylindre applicateur sur la bande en le comprimant entre le support de la bande et le cylindre applicateur,
- on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande, par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre applicateur de surface déformable, ledit cylindre applicateur étant entraîné en rotation dans le sens inverse au sens de défilement de la bande, puis on transfère ledit film du cylindre applicateur sur la bande en comprimant le support de la bande et le cylindre applicateur,
- on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande, par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre preneur situé en amont du cylindre applicateur, ledit cylindre preneur étant entraîné en rotation dans le sens inverse au sens de rotation du cylindre applicateur,

- on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande, par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre preneur situé en amont du cylindre applicateur, ledit cylindre preneur étant entraîné en rotation dans le même sens que le sens de rotation du cylindre applicateur,
- entre la formation par écoulement forcé sur le cylindre applicateur ou preneur du film et le transfert de ce film de ce cylindre applicateur ou preneur sur la bande, on conditionne thermiquement le polymère réticulable pour abaisser la viscosité de ce polymère,
- on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu par écoulement forcé dudit polymère, directement sur la bande,
- on préchauffe la bande en défilement à une température comprise entre la température de formation  $T_F$  du film de polymère mélangé à l'additif temporaire et la température  $T_r$  de début de réticulation,
- l'épaisseur du revêtement obtenu par ce procédé est comprise entre 3 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ ,
- la bande est une bande métallique.

**[0014]** Les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront mieux au cours de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- La figure 1 est une vue schématique en coupe d'une installation de revêtement en continu d'une bande selon l'invention.
- La figure 2 est une vue schématique en coupe d'une variante de l'installation de la figure 1.

**[0015]** L'invention s'applique non seulement aux bandes de métal, comme par exemple l'acier, l'aluminium ou un alliage d'aluminium, mais aussi de verre, de plastique, de contreplaqué, ou de tout autre matériau adapté, et la bande peut avoir été préalablement peinte ou couverte d'un revêtement sur une ou deux faces.

**[0016]** Le polymère réticulable exempt de solvant ou de diluant peut être réticulable de façon thermique, ou bien encore par irradiation (UV ou faisceau d'électrons). Par exemple, on citera à titre indicatif, les compositions thermodurcissables à base de polyesters hydroxylés et d'isocyanates bloqués, et on se référera à la demande WO95/21706 pour une description générale de produits de ce type, bien connus de l'homme du métier. Les polymères réticulables par irradiation peuvent être des systèmes radicalaires ou cationiques, voire des systèmes hybrides.

**[0017]** Le polymère peut contenir de façon usuelle des charges, des pigments, des additifs comme des catalyseurs, des plastifiants, des stabilisants ou tout autre additif connu.

**[0018]** Dans le cadre de la présente invention, on entend par additif temporaire, un additif qu'on ajoute au polymère réticulable, avant la formation du film de polymère, et qu'on ne retrouve pas, ou quasiment pas, dans la composition du film de polymère réticulé. Cet additif temporaire n'est ni un solvant, ni un diluant du polymère réticulable.

**[0019]** Les polymères utilisés dans ce procédé possèdent des températures de ramollissement, de début d'écoulement et de début de réticulation différentes.

**[0020]** D'une manière générale, la température de début de réticulation est la température à partir de laquelle on observe un accroissement de la viscosité supérieure à 10% en moins de 15 min.. Les polymères utilisés dans le cadre de la présente invention sont tels que leur température de ramollissement est supérieure à 50 °C, ce qui signifie qu'ils sont solides ou très visqueux à température ambiante.

**[0021]** Pour revêtir en continu au moins une face d'au moins une bande par un film fluide mono ou multicouche en polymère réticulable, on fait défiler en continu la bande sur au moins un support, et on dépose, sur la bande, un film fluide dudit polymère à l'état fondu, obtenu par fusion puis écoulement forcé du polymère, la température de formation  $T_{fo}$  de ce film étant inférieure à la température de début de réticulation  $T_r$  du polymère d'au moins 10 °C.

**[0022]** Selon l'invention, on ajoute au polymère réticulable, avant la formation du film, un additif temporaire, dont la température d'ébullition  $T_e$  est comprise entre la température de formation  $T_F$  du film de polymère mélangé à l'additif temporaire moins 30 °C, et la température de début de réticulation du polymère  $T_r$ . Le polymère réticulable ne se dissolvant pas dans l'additif temporaire, on ne forme pas un mélange homogène. Cet additif temporaire joue le rôle de plastifiant temporaire du polymère en le rendant moins visqueux, ce qui permet de fondre le mélange polymère/additif temporaire dans l'extrudeuse ou dans le vide-fût, à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire. On peut ainsi former le film fluide de polymère à l'état fondu sur le cylindre applicateur, par écoulement forcé du polymère au travers de la buse, à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire. Par conséquent, on augmente l'écart entre la température de début de réticulation  $T_r$  du polymère et la température de formation  $T_F$  dudit film de polymère mélangé à l'additif temporaire de plus de 20 °C, et on évite ainsi tout risque de réticulation du polymère avant de former le film de polymère.

**[0023]** En outre, au cours de la fusion du polymère réticulable, de la formation par écoulement forcé du polymère à l'état fondu et avant que le film de polymère ne se réticule, l'additif temporaire produit un moussage important du polymère. Le dégazage du polymère est ainsi facilité avant la réticulation du polymère, et on obtient un film de polymère réticulé exempt de cratères.

**[0024]** Les inventeurs ont mis en évidence que lorsque la température d'ébullition  $T_e$  de l'additif temporaire est égale ou supérieure à la température de début de réticulation du polymère, l'additif n'a pas le temps d'agir et il génère de nombreux cratères par rupture du film de polymère déjà réticulé.

**[0025]** La température d'ébullition  $T_e$  de l'additif temporaire est de préférence égale à la température de formation  $T_F$  du film de polymère mélangé à l'additif temporaire plus ou moins 20 °C. En effet, lorsque la température d'ébullition  $T_e$  de l'additif temporaire est inférieure à la température de formation  $T_F$  du film de polymère mélangé à l'additif temporaire moins 20 °C, l'additif a tendance à se vaporiser dans l'extrudeuse ou dans le vide-fût. L'additif temporaire agit toujours comme plastifiant temporaire du polymère, mais perd de son effet sur l'aspect de surface du film de polymère.

**[0026]** La température d'ébullition  $T_e$  de l'additif temporaire est choisie en fonction du polymère réticulable selon l'invention dont on souhaite former un film par écoulement forcé. Elle est comprise entre 70 et 155 °C, de préférence comprise entre 90 et 120 °C.

**[0027]** Avantagusement, l'additif temporaire est choisi parmi l'éthanol ( $T_e = 78$  °C), l'eau ( $T_e = 100$  °C), l'acétate de butyle ( $T_e = 126$  °C), l'acétate d'amyle ( $T_e = 149$  °C) et la cyclohexanone ( $T_e = 155$  °C), seuls ou en mélange.

**[0028]** Plus préférentiellement l'additif temporaire retenu est l'eau.

**[0029]** On ajoute l'additif temporaire de préférence sous forme liquide dans une proportion comprise entre 1 et 5 % en poids du polymère réticulable, de préférence entre 2 et 4 %.

**[0030]** Si on ajoute au polymère moins de 1 % d'additif temporaire, on n'observe pas d'effet de plastification du polymère, et pas d'amélioration notable de l'aspect de surface du film réticulé.

**[0031]** Si on ajoute plus de 5 % d'additif temporaire au polymère, le polymère est saturé en additif temporaire, une partie de l'additif ne se disperse pas et reste sous forme de gouttelettes.

**[0032]** Sur la figure 1, on a représenté une installation de revêtement, par transfert reverse, d'une bande B en défilement, par un film fluide de polymère réticulable, comprenant des moyens de fusion du polymère, des moyens de formation du film de polymère, et des moyens de transfert reverse du film sur la bande B.

**[0033]** Les moyens de fusion du polymère sont constitués d'une extrudeuse 1 comprenant une trémie 1a dans laquelle on introduit le polymère sous forme de particules solides, et des moyens de chauffage et de malaxage du polymère constitués d'une vis sans fin 1b qui pousse le polymère fondu à travers une filière. L'extrudeuse peut également comporter un organe de régulation du débit du polymère fondu (non représenté) comme une pompe que l'on dispose entre la sortie de l'extrudeuse et les moyens de formation du film de polymère. L'alimentation du polymère fondu jusqu'aux moyens de formation du film s'effectue, par exemple, par l'intermédiaire d'un flexible chauffant 2. Le flexible chauffant 2 peut avantagusement être équipé d'un système d'homogénéisation chauffant 10 du polymère fondu, comme par exemple un mélangeur statique.

**[0034]** Les moyens de formation du film de polymère comprennent une buse 3 munie d'une fente en appui contre la surface déformable d'un cylindre applicateur 4. Le film de polymère fondu s'écoule de manière forcée au travers de la fente de la buse 3 sur le cylindre applicateur 4. La fente de la buse 3 est pourvue de moyens de réglage de la position des bords de la fente de la buse par rapport à la surface du cylindre applicateur 4. Du fait du parallélisme de la buse 3 et du cylindre applicateur 4, il se forme sur ce dernier un film d'épaisseur uniforme.

**[0035]** Les moyens de transfert reverse du film de polymère sont constitués du cylindre applicateur 4 et d'un cylindre de support 5 de la bande B, qui sont entraînés en rotation dans le sens inverse. Le cylindre applicateur 4 est en contact avec la surface de la bande B, laquelle est en appui sur le cylindre support 5 et est entraînée en défilement selon la flèche F par des moyens d'entraînement (non représentés). Le cylindre applicateur 4 est généralement déformable et est formé d'une âme en acier revêtue d'une couche d'élastomère, alors que le cylindre de support 5 est le plus souvent indéformable.

**[0036]** L'installation de revêtement selon l'invention peut également comprendre des moyens de préchauffage 6, tels qu'un four à induction, qui permettent de porter la bande B à une température comprise entre la température de formation  $T_F$  du film de polymère mélangé à l'additif temporaire et la température  $T_r$  de début de réticulation du polymère, de manière à améliorer la qualité de l'adhésion entre le polymère et la bande B.

**[0037]** Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on réalise dans une première étape, un mélange du polymère sous forme de particules solides avec l'additif temporaire sous forme liquide, et dans une seconde étape, on introduit ce mélange dans la trémie 1a de l'extrudeuse 1.

**[0038]** Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on ajoute l'additif temporaire par injection dans l'une des zones de l'extrudeuse 1, de préférence au niveau d'une zone de malaxage de la vis d'extrusion 1b de manière à obtenir une meilleure dispersion de l'additif dans le polymère.

**[0039]** On peut ainsi fondre le mélange polymère/additif temporaire dans l'extrudeuse 1 à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{F0}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire.

**[0040]** Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on ajoute l'additif temporaire par injection dans le système d'homogénéisation chauffant 10 du polymère fondu, de préférence à l'entrée du système 10 pour favoriser la dispersion de l'additif temporaire dans le polymère. De cette façon, on forme le film du mélange polymère/additif temporaire par écoulement forcé dans la buse 3 à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{F0}$

du film de polymère non mélangé à un additif temporaire.

**[0041]** Lorsqu'on a fondu le mélange polymère/additif temporaire dans l'extrudeuse 1 et formé le film fluide de polymère à l'état fondu par écoulement forcé au travers de la buse 3, on transfère le film de polymère du cylindre applicateur sur la bande B, en comprimant le cylindre support 5 de la bande B et le cylindre applicateur 4, le cylindre applicateur 4 étant entraîné en rotation dans le sens inverse au sens de défilement de la bande B.

**[0042]** La bande revêtue BR passe ensuite au travers de moyens de réticulation 7 qui peuvent être constitués, par exemple, par un four à induction ou à convection lorsque le polymère est réticulable par voie thermique, ou bien encore par des lampes à UV ou par des faisceaux d'électrons lorsqu'il est photoréticulable. Dans ce dernier cas, on combine avantageusement l'effet du rayonnement à celui de la température pour accélérer le durcissement du polymère.

**[0043]** De façon à faciliter le transfert du film de polymère formé par écoulement forcé, du cylindre applicateur 4 sur la bande B, on peut avantageusement conditionner thermiquement le polymère pour abaisser sa viscosité à une valeur inférieure à la viscosité mesurée dans les conditions de l'écoulement forcé. Les moyens de conditionnement du film de polymère (non représentés) sont formés par un système de chauffage interne du cylindre applicateur et/ou par un système de chauffage externe comme par exemple des lampes à infrarouge.

**[0044]** Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le cylindre applicateur 4 est entraîné en rotation dans le sens de défilement de la bande B, et dans ce cas on transfère le film de polymère formé sur le cylindre applicateur 4 par écoulement forcé, du cylindre applicateur 4 sur la bande B en le comprimant entre le cylindre de support 5 de la bande B et le cylindre applicateur 4. Il s'agit du procédé de revêtement par transfert direct.

**[0045]** Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'installation peut comprendre un cylindre preneur (non représenté) situé en amont du cylindre applicateur 4, et dans ce cas la fente de la buse 3 est en appui contre la surface du cylindre preneur. On forme le film fluide de polymère à l'état fondu sur le cylindre preneur. On transfère le film sur le cylindre applicateur 4, la surface du cylindre preneur défilant au contact de la surface du cylindre applicateur 4 soit dans le sens inverse, soit dans le même sens. Puis, on transfère le film du cylindre applicateur 4 sur la bande B soit par transfert direct, soit par transfert reverse.

**[0046]** Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'installation ne comprend pas de cylindre applicateur 4. La fente de la buse 3 est alors en appui direct contre la surface de la bande B, et le film formé par écoulement forcé au travers de la buse se dépose directement sur la bande B.

**[0047]** L'installation de la figure 2 diffère de la précédente par le fait que les moyens de fusion du polymère sont constitués d'un vide-fût 8 comprenant un fût 8a et un plateau 8b chauffant équipé d'une pompe 9 permettant de contrôler le débit de polymère fondu.

**[0048]** Comme dans l'installation de la figure 1, l'alimentation du polymère fondu jusqu'à la buse 3 s'effectue, par exemple, par l'intermédiaire d'un flexible chauffant 2. Le flexible chauffant 2 peut avantageusement être équipé d'un système d'homogénéisation chauffant 10 du polymère fondu, comme par exemple un mélangeur statique.

**[0049]** Selon un mode de réalisation de l'invention dans le cas de l'installation 2, on ajoute l'additif temporaire par injection dans une zone du vide-fût où l'on fond le polymère. De cette manière, on fond le mélange polymère/additif temporaire dans le vide-fût 8 à une température  $T_F$  d'au moins  $10^\circ\text{C}$  inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire.

**[0050]** Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on ajoute l'additif temporaire par injection dans le système d'homogénéisation chauffant 10 du polymère fondu, de préférence à l'entrée du système 10 pour favoriser la dispersion de l'additif temporaire dans le polymère. De cette façon, on forme le film du mélange polymère/additif temporaire par écoulement forcé dans une buse 3 à une température  $T_F$  d'au moins  $10^\circ\text{C}$  inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire.

**[0051]** Selon un mode de réalisation de l'invention commun aux installations des figures 1 et 2, on met en oeuvre le polymère réticulable sous forme de particules solides, dans lequel on a préalablement incorporé l'additif temporaire. Pour obtenir le polymère réticulable sous forme solide incorporant déjà l'additif temporaire, on prépare un mélange contenant le polymère sous forme de particules solides avec l'additif sous forme liquide, on fond ce mélange par exemple dans une extrudeuse, et on en forme une nappe qu'on laisse refroidir. Après refroidissement complet de la nappe, on la broie de manière à obtenir le polymère sous forme de particules solides et incorporant l'additif temporaire. Ce polymère incorporant l'additif temporaire est ensuite mis en oeuvre, c'est à dire qu'on le fond soit dans l'extrudeuse 1, soit dans le vide-fût 8 de manière à en former un film par écoulement forcé au travers de la buse 3.

**[0052]** Dans le cas particulier de l'installation 2, on peut conditionner directement le mélange polymère/additif temporaire sous forme solide dans le fût 8a. Pour cela, on fond directement, par exemple par extrusion, le mélange polymère réticulable/additif temporaire dans un fût 8a, sans passer par l'étape intermédiaire de formation de particules solides de polymère réticulable incorporant l'additif temporaire. Puis, on laisse refroidir le mélange de manière à obtenir un bloc du mélange polymère/additif temporaire solide dans le fût 8a directement utilisable pour former un film par écoulement forcé selon l'invention.

**[0053]** Selon un mode préféré de l'invention et commun aux deux installations, on injecte l'additif temporaire sous pression. A cet effet, on utilise par exemple une aiguille d'injection alimentée par une pompe à piston haute pression.

## EP 1 306 138 A2

**[0054]** L'effet fluidifiant de l'additif temporaire dans le polymère présente d'autres avantages :

- La viscosité des polymères poudre classiques peut être suffisamment abaissée pour qu'on puisse former un film fluide de polymère à l'état fondu par écoulement forcé sur la bande B en défilement ; on pourra ainsi obtenir des films organiques minces et uniformes à des coûts raisonnables, en évitant d'avoir recours à des formulations de polymère spécialement mises au point pour ce type de procédé de revêtement et qui sont plus coûteuses.
- Les inventeurs ont mis en évidence que le couple de transfert entre le cylindre applicateur 4 et la bande B diminue lorsqu'on ajoute un additif temporaire au polymère, le cylindre applicateur 4 est donc moins sollicité et la durée son utilisation augmente sensiblement.
- Les inventeurs ont également mis en évidence qu'à température constante le débit de polymère fondu dans l'extrudeuse 1 augmente, on peut ainsi diminuer la température d'extrusion du polymère tout en conservant un bon écoulement du polymère
- Le nettoyage de l'extrudeuse 1 et de la buse 3 est plus facile et plus rapide ; Ainsi, lorsque l'on souhaite changer de type de polymère ou changer la couleur du polymère, la productivité de la ligne de revêtement est moins diminuée.

**[0055]** La description qui vient d'être donnée de différents modes de réalisation n'est nullement limitative. Ainsi, on pourra par exemple mettre en oeuvre le procédé selon l'invention pour revêtir de façon simultanée ou non, chacune des faces de la bande B en défilement.

**[0056]** Les exemples suivants ont pour but d'illustrer l'invention.

Exemple 1 :

**[0057]** Cet exemple a pour but d'illustrer l'effet plastifiant d'un additif temporaire selon l'invention lorsqu'il est ajouté à un polymère réticulable thermodurcissable.

**[0058]** A titre d'exemple, la composition du polymère réticulable thermodurcissable est la suivante :

Résine polyester hydroxylée	55 %
Durcisseur uretdione	10 %
Pigment TiO <sub>2</sub> (pour un aspect blanc du revêtement final)	33 %
Additifs (agent d'étalement, catalyseurs...)	2 %

**[0059]** Cette composition a été mise au point pour être appliquée sur une bande en défilement selon le procédé de revêtement par transfert reverse.

**[0060]** Les caractéristiques de ce polymère sont par exemple :

Température (°C)	110	120	130	140	150
Viscosité (Pa.s)	450	250	130	65	30

Masse molaire moyenne en nombre :  $M_n = 4000$

Masse molaire moyenne en masse :  $M_w = 14000$  g/mol

Température de début de réticulation  $T_r$  : 160 °C

**[0061]** On a revêtu d'une couche de ce polymère réticulable thermodurcissable une face d'une bande d'acier, en mettant en oeuvre le procédé de revêtement par transfert reverse tel qu'illustré à la Fig. 1. A cet effet, on a extrudé le polymère, et on a formé, sur le cylindre applicateur, un film fluide du polymère par écoulement forcé du polymère fondu au travers de la buse à une température  $T_{fo}$  de 130 °C (mesurée dans la buse).

**[0062]** On a ensuite ajouté au polymère réticulable thermodurcissable respectivement 2 % d'eau ( $T_e = 100$  °C), et 2 % d'acétate de butyle ( $T_e = 126$  °C) à titre d'additif temporaire. Puis comme précédemment, on a extrudé le mélange polymère/additif temporaire, et on a formé un film fluide du mélange polymère/additif temporaire par écoulement forcé du mélange sur le cylindre applicateur à une température  $T_F$  de 130 °C (mesurée dans la buse).

**[0063]** Au cours de l'application du revêtement sur la bande d'acier on a mesuré les cinq variables suivantes :

- le couple de l'extrudeuse qui représente la puissance absorbée par le travail de cisaillement du polymère fondu dans l'extrudeuse, et par suite représente la viscosité du polymère. Plus le polymère est fluide (faible viscosité), moins l'extrudeuse fournit d'effort pour faire avancer le polymère et moins le couple de l'extrudeuse est élevé,

## EP 1 306 138 A2

- la pression dans l'extrudeuse qui est la pression du polymère fondu en sortie de l'extrudeuse,
- la pression dans la buse qui est la pression du polymère fondu mesurée après la formation du film par écoulement forcé et juste avant l'application de ce film sur le cylindre applicateur,
- le couple de transfert du cylindre applicateur par rapport à la bande d'acier qui représente l'effort nécessaire pour décoller le film de polymère fondu du cylindre applicateur et le transférer sur la bande,
- le débit du polymère fondu dont on forme un film par écoulement forcé.

**[0064]** Ces cinq variables sont corrélées à la viscosité du polymère. En effet, lorsque la viscosité du polymère diminue, les couples et les pressions diminuent, alors que le débit de polymère augmente.

**[0065]** On a reporté ces cinq variables au tableau I.

Tableau I

POLYMERE	Couple extrudeuse (%)	P sortie extrudeuse (bar)	P buse (bar)	Couple de transfert (daN.m)	Débit (kg/h)
Sans additif temporaire	50	130	20	20	10
Avec 2% d'eau	30	80	10	15	15
Avec 2% d'acétate de butyle	35	95	13	17	13,5

**[0066]** A la lecture de ce tableau, on constate que l'additif temporaire joue bien un rôle de plastifiant temporaire du polymère puisqu'il fait baisser la viscosité du mélange polymère/additif temporaire, ce qui se traduit par une diminution du couple dans l'extrudeuse.

**[0067]** En ajoutant 2 % d'additif temporaire au polymère, il a été possible d'extruder ultérieurement le mélange polymère/additif temporaire et former un film du mélange par écoulement forcé à une température de 20 à 30 °C inférieure à la température de formation du polymère sans additif  $T_{fo}$ , soit à une température  $T_F$  comprise entre 100 et 110 °C.

**[0068]** En outre lorsque l'additif temporaire choisi est l'eau, on a pu constater que la bande d'acier revêtu du film de polymère présentait un très bel aspect de surface dépourvu de cratères.

### Exemple 2 :

**[0069]** Cet exemple a pour but de montrer que grâce à l'invention, qui permet d'extruder ou de fondre un polymère à une température moins proche de la température de début de réticulation dans des conditions assurant un écoulement correct du polymère fondu, on peut extruder des polymères poudre standard, c'est à dire des polymères dont la viscosité est plus élevée et la température de début de réticulation est plus faible que celles du polymère décrit précédemment.

**[0070]** A titre d'exemple, la composition d'un polymère poudre standard est la suivante :

Résine polyester carboxylée	60 %
Durcisseur TGIC (Triglycidylisocyanurate)	5 %
Pigment TiO <sub>2</sub> (pour un aspect blanc du revêtement final)	33 %
Additifs (agent d'étalement, catalyseurs...)	2 %

**[0071]** Les caractéristiques de ce polymère thermodurcissable sont par exemple :

Température (°C)	110	120	130	140
Viscosité (Pa.s)	5000	2000	750	300

Masse molaire moyenne en nombre :  $M_n = 4000$

Masse molaire moyenne en masse :  $M_w = 19000$  g/mol

Température de début de réticulation  $T_r$  : 140 °C

**[0072]** La viscosité de ce polymère est trop importante pour pouvoir être extrudé à une température inférieure à sa température de début de réticulation moins 10 °C. En revanche en ajoutant à ce polymère 2 % d'eau, la viscosité baisse suffisamment pour que le mélange polymère/additif temporaire puisse être extrudé dans de bonnes conditions d'écoulement, de manière à former un film par écoulement forcé au travers de la buse à une température  $T_F$  de 115°C.

5

## Revendications

- 10 1. Procédé de revêtement en continu d'au moins une face d'au moins une bande (B) par un film fluide mono ou multicouche en polymère réticulable, exempt de solvant ou de diluant, présentant une température de début de réticulation  $T_r$ , et dont la température de ramollissement est supérieure à 50°C, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :
- 15 - on fait défiler en continu la bande (B) sur au moins un support (5),  
 - on dépose, sur la bande (B), un film fluide d'un mélange dudit polymère avec un additif temporaire, à l'état fondu, ledit film étant obtenu par fusion puis écoulement forcé dudit mélange polymère/additif temporaire, la température de formation dudit film  $T_F$  est inférieure à la température de début de réticulation moins 20 °C, et ledit additif temporaire présente une température d'ébullition  $T_e$  comprise entre la température de formation dudit film  $T_F$  moins 30 °C et la température de début de réticulation  $T_r$ .
- 20 2. Procédé de revêtement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit additif temporaire présente une température d'ébullition  $T_e$  comprise entre la température de formation dudit film  $T_F$  plus ou moins 20 °C.
- 25 3. Procédé de revêtement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'additif temporaire présente une température d'ébullition  $T_e$  comprise entre 70 et 155 °C, de préférence entre 90 et 120 °C.
- 30 4. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire sous forme liquide audit polymère.
- 35 5. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'additif temporaire est choisi parmi l'éthanol, l'eau, l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle et la cyclohexanone, seuls ou en mélanges.
6. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire au polymère dans une proportion comprise entre 1 et 5 % en poids du polymère réticulable, de préférence entre 2 et 4 %.
- 40 7. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on incorpore préalablement l'additif temporaire au polymère, on conditionne le mélange polymère/additif temporaire sous forme de particules solides, puis l'on fond ledit mélange soit dans une extrudeuse (1), soit dans un vide-fût (8).
- 45 8. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on incorpore l'additif temporaire au polymère et l'on conditionne directement le mélange polymère/additif temporaire sous forme solide dans un fût.
9. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on réalise préalablement un mélange du polymère sous forme de particules solides avec l'additif temporaire sous forme liquide, puis l'on introduit ce mélange dans au moins une trémie (1a) d'une extrudeuse
- 50 (1).
- 55 10. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire au polymère dans une extrudeuse (1), et l'on fond le mélange polymère/additif temporaire dans l'extrudeuse (1) à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{f0}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire.
11. Procédé de revêtement selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire au polymère par injection dans l'extrudeuse (1).

## EP 1 306 138 A2

12. Procédé de revêtement selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire au polymère au niveau d'une zone de malaxage du polymère fondu.
- 5 13. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire dans un vide-fût (8), et l'on fond le mélange polymère/additif temporaire dans le vide-fût (8) à une température  $T_F$  d'au moins 10°C inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire.
- 10 14. Procédé de revêtement selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire par injection dans une zone du vide-fût (8) où l'on fond le polymère.
- 15 15. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'additif temporaire dans la zone d'entrée d'un système d'homogénéisation chauffant (10) du polymère fondu, et l'on forme le film du mélange polymère/additif temporaire par écoulement forcé dans une buse (3) à une température  $T_F$  d'au moins 10 °C inférieure à la température de formation  $T_{fo}$  du film de polymère non mélangé à un additif temporaire.
- 20 17. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** l'on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande (B), par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre applicateur (4) de surface déformable, ledit cylindre applicateur (4) étant entraîné en rotation dans le sens de défilement de la bande (B), puis l'on transfère ledit film du cylindre applicateur (4) sur la bande (B) en le comprimant entre le support (5) de la bande (B) et le cylindre applicateur (4).
- 25 18. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** l'on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande (B), par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre applicateur (4) de surface déformable, ledit cylindre applicateur (4) étant entraîné en rotation dans le sens inverse au sens de défilement de la bande (B), puis l'on transfère ledit film du cylindre applicateur (4) sur la bande (B) en comprimant le support (5) de la bande (B) et le cylindre applicateur (4).
- 30 19. Procédé de revêtement selon la revendication 17 ou 18, **caractérisé en ce que** l'on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande (B), par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre preneur situé en amont du cylindre applicateur (4), ledit cylindre preneur étant entraîné en rotation dans le sens inverse au sens de rotation du cylindre applicateur (4).
- 35 20. Procédé de revêtement selon la revendication 17 ou 18, **caractérisé en ce que** l'on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu sur la bande (B), par écoulement forcé dudit polymère à l'état fondu, sur un cylindre preneur situé en amont du cylindre applicateur (4), ledit cylindre preneur étant entraîné en rotation dans le même sens que le sens de rotation du cylindre applicateur (4).
- 40 21. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, **caractérisé en ce que**, entre la formation par écoulement forcé sur le cylindre applicateur (4) ou preneur du film et le transfert de ce film de ce cylindre applicateur (4) ou preneur sur la bande (B), l'on conditionne thermiquement le polymère réticulable pour abaisser la viscosité de ce polymère
- 45 22. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** l'on dépose le film fluide de polymère à l'état fondu par écoulement forcé dudit polymère, directement sur la bande (B).
- 50 23. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, **caractérisé en ce que** l'on préchauffe la bande (B) en défilement à une température comprise entre la température de formation  $T_F$  du film de polymère mélangé à l'additif temporaire et la température  $T_r$  de début de réticulation.
- 55 24. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, **caractérisé en ce que** l'épaisseur du revêtement obtenu par ledit procédé est comprise entre 3 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ .
25. Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, **caractérisé en ce que** la bande (B) est une bande métallique.

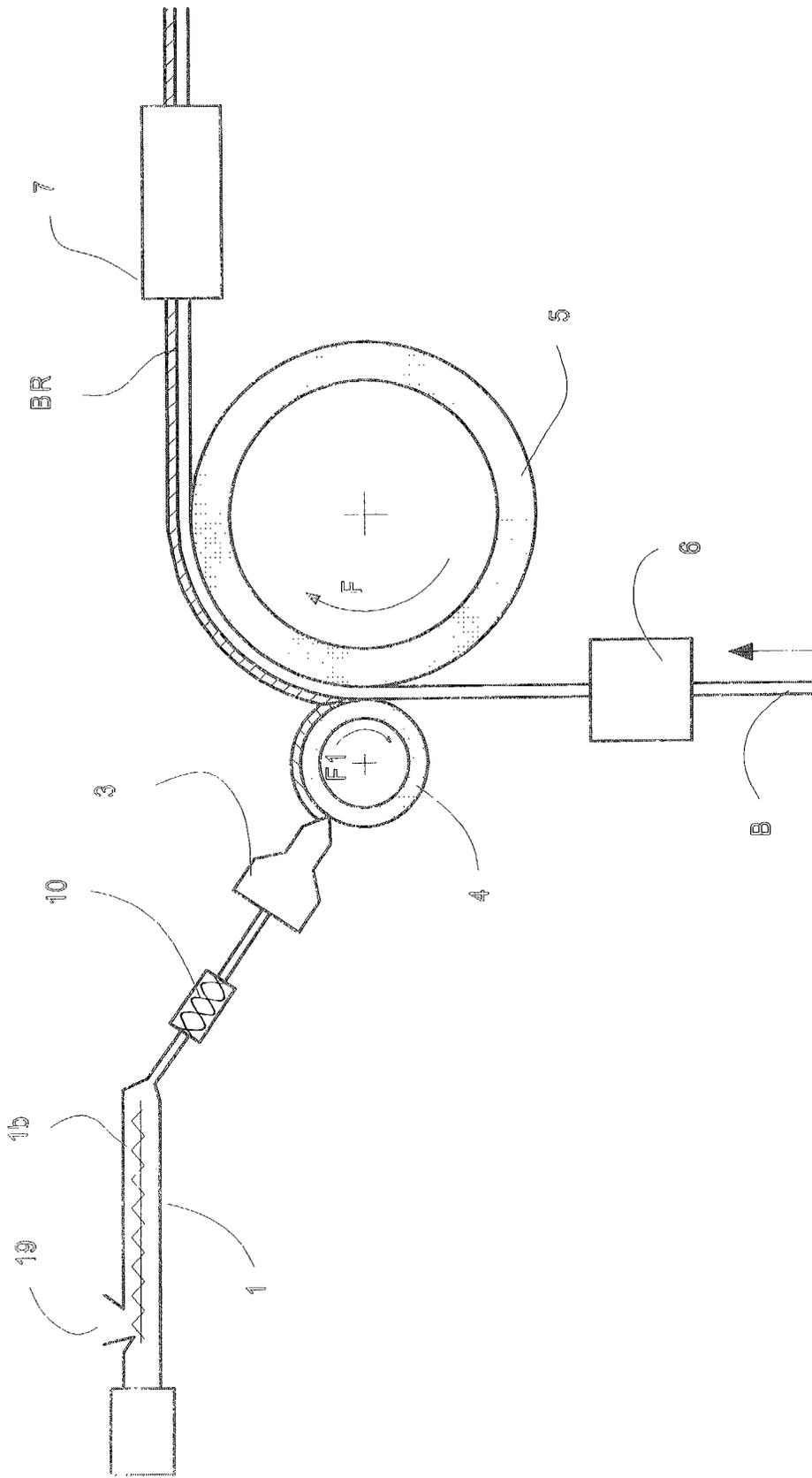


FIG.1

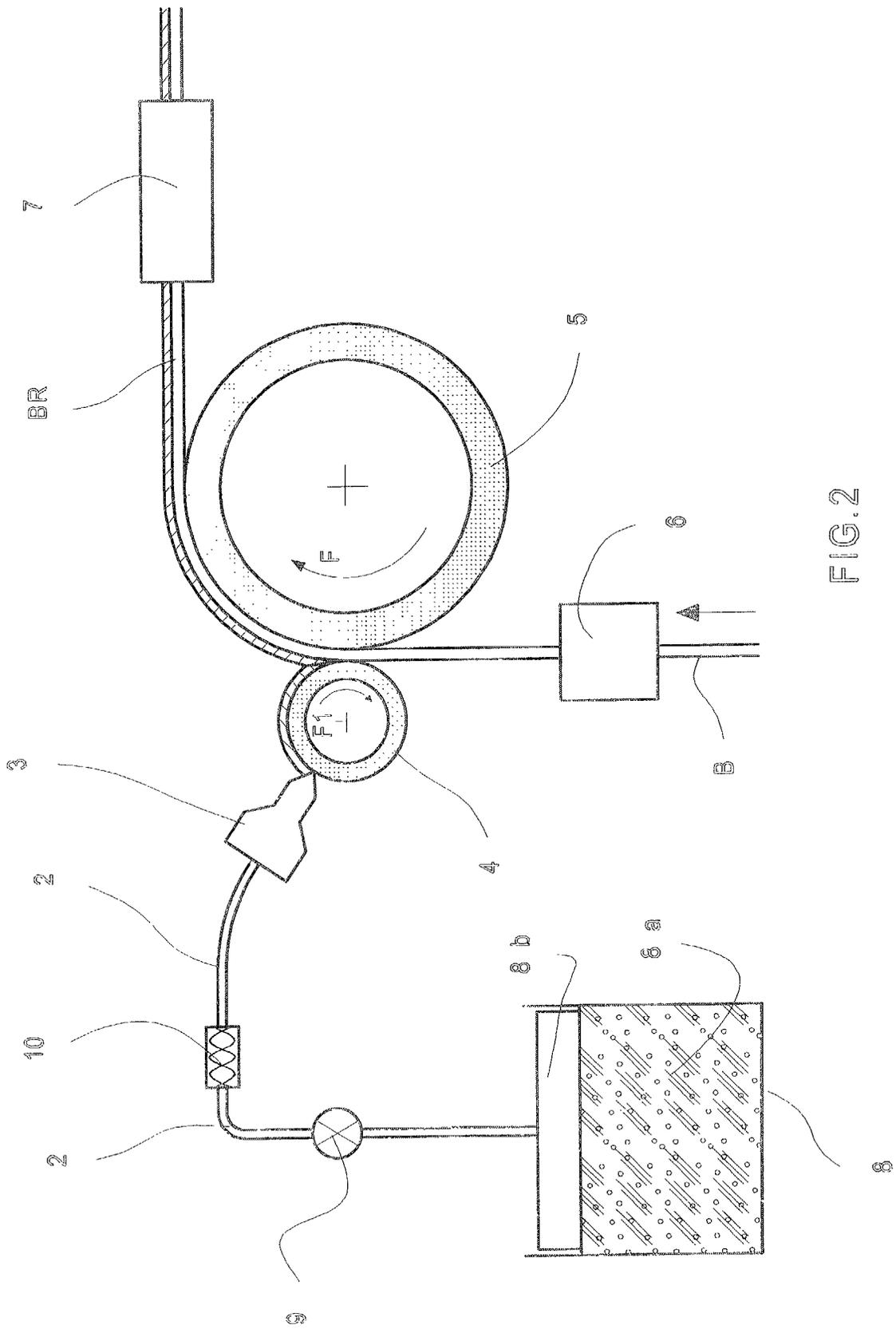


FIG.2