



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1014957A5
NUMERO DE DEPOT : 2001/0729
Classif. Internat. : C09J
Date de délivrance le : 06 Juillet 2004

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

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 Novembre 2001 à 15H10 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NITTO DENKO CORPORATION
1-2, Schimohozumi 1-chome, Ibaraki-shi, OSAKA 567-8680(JAPON)

représenté(e)s par : CLAEYS Pierre, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5, - B 1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MATERIAU DE FEUILLE ET FEUILLE AUTOADHESIVE CONTENANT CE MATERIAU.

INVENTEUR(S) : Inokuchi Shinji, c/o Nitto Denko Corporation 1-2, Shimohozumi 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8680 (JP); Nishiyama Naoyuki, c/o Nitto Denko Corporation 1-2, Shimohozumi 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8680 (JP); Nonaka Takahiro, c/o Nitto Denko Corporation 1-2, Shimohozumi 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8680 (JP)

PRIORITE(S) 09.11.00 JP JPA34252100

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) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 06 Juillet 2004
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

"MATERIAU DE FEUILLE ET FEUILLE AUTOADHESIVE CONTENANT CE MATERIAU"

La présente invention se rapporte à un matériau de feuille
5 convenant comme matériau de feuille adhésive autocollante, et à une
feuille adhésive autocollante contenant le matériau de feuille. Dans ce
fascicule de description, le matériau de feuille et la feuille adhésive
autocollante comprennent respectivement un matériau de ruban et un
ruban adhésif autocollant.

10 ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Les feuilles adhésive autocollantes comprennent un
matériau de feuille constitué d'une seule couche formée par
durcissement d'un agent de pelliculage ou d'un matériau de feuille
pelliculable, présentant cette couche comme couche extérieure, et une
15 couche adhésive autocollante en contact avec le matériau de feuille, où
le matériau de feuille et la feuille adhésive autocollante peuvent être
détachés l'un de l'autre. Le matériau de feuille susmentionné peut être
formé par durcissement d'un seul agent de pelliculage ou par application
d'un agent de pelliculage sur un côté du substrat de la feuille de
20 pelliculage destiné à être en contact avec au moins une couche adhésive
autocollante, et durcissement de l'agent. On connaît par exemple pour
les agents de pelliculage susmentionnés des agents de pelliculage
siliconés. Une couche adhésive autocollante est formée, par exemple, à
partir d'un adhésif acrylique autocollant, et vient en contact avec un
25 matériau de feuille.

Dans une telle feuille adhésive autocollante, un composé
siliconé contenu dans le matériau de la feuille adhère à la couche
adhésive autocollante lorsque le matériau de feuille est dégagé de la
couche adhésive autocollante. Une couche adhésive autocollante à
30 laquelle adhère un composé siliconé présente des propriétés

d'adhérence nettement inférieures vis-à-vis d'une couche adhésive autocollante sans composé siliconé.

Lorsque l'on utilise la couche adhésive autocollante susmentionnée pour fixer des éléments d'équipement électroniques, il se produit en général aisément une corrosion à l'intérieur de l'équipement électronique et un mauvais fonctionnement de l'équipement électronique. Cette corrosion et ces problèmes de fonctionnement se produisent particulièrement facilement lorsque la feuille susmentionnée est utilisée à l'intérieur d'un équipement électronique tel qu'une unité de disque dur (HDD). On pense que ceci est dû à la formation de siloxane gazeux par le composé siliconé adhérent à la couche adhésive autocollante lorsque le matériau de feuille est séparé de la couche adhésive autocollante.

JP-B-51-20205 publie un matériau de feuille formé par l'utilisation d'un agent de pelliculage autre que des composés siliconés; Ce matériau de feuille contient une résine de polyéthylène à basse densité comme agent de pelliculage. Ce matériau de feuille est formé par laminage de la résine de polyéthylène à basse densité sur un substrat de feuille de pelliculage, tout en éliminant une oxydation de la surface.

Outre cela, les brevets US 4339485 et 4425176 publient des matériaux de feuille formés par laminage d'un agent de pelliculage autre que des composés de silicone sur un substrat de feuille de pelliculage. Dans ce matériau de feuille, un mélange de résine constitué d'une résine de polyéthylène basse densité et d'un copolymère d'éthylène-propylène ou un mélange de résine constitué d'une résine de polyéthylène à basse densité et d'un copolymère statistique d'éthylène-1-butène est utilisé comme agent de pelliculage.

Une feuille adhésive autocollante comprenant un tel matériau de feuille et une couche adhésive autocollante présente de médiocres propriétés de pelliculage lorsque la couche adhésive autocollante possède une force d'adhérence relativement élevée. Une feuille adhésive autocollante présentant de moindre propriétés de

pelliculage est associée à l'adhérence de l'adhésif au matériau de feuille lorsque la feuille adhésive autocollante est détachée du matériau de feuille, ou à un pelliculage indésirable dit de décollement par saccades, où la surface de la couche adhésive autocollante devient ondulée. En
5 conséquence, la couche adhésive autocollante exposée lors de son pelliculage du matériau de feuille présente une plus grande rugosité de surface. Ce type de feuille ne peut présenter totalement la force d'adhérence inhérente à une couche adhésive autocollante, d'où une adhérence médiocre.

10 Lorsque l'on utilise un mélange de résines constitué d'une résine de polyéthylène à basse densité et d'un copolymère d'éthylène-propylène ou un mélange de résines constitué d'une résine de polyéthylène basse densité et d'un copolymère statistique d'éthylène-1-butène, il se pose, outre les problèmes susmentionnés, un problème en
15 ce que plusieurs étapes de mélange des résines sont nécessaires afin d'obtenir un mélange de résine, ce qui à son tour augmente les coûts de production.

L'invention résout les problèmes susmentionnés et a pour but de procurer une feuille adhésive autocollante présentant des
20 propriétés supérieures de séparation du matériau de feuille et de la couche adhésive autocollante, ainsi qu'un matériau de feuille présentant une fonctionnalité de pelliculage convenant à la feuille.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention procure ce qui suit.

25 (1) Un matériau de feuille monocouche ou laminé permettant le pelliculage d'une feuille adhésive autocollante, où le matériau de feuille lui-même lorsqu'il est monocouche, et au moins l'une des couches extérieures lorsqu'il s'agit d'un laminat, est constitué d'un matériau de résine comprenant une résine d'éthylène linéaire comme
30 principal composant, le matériau de résine présentant une teneur en composant élué, à une température maximale de 30°C, de 3% en poids à 30% en poids du total du matériau de résine, mesurée par la méthode

de fractionnement par élution avec gradient de température (Temperature Rising Elution Fractionation, TREF).

(2) Le matériau de feuille du point (1) ci-dessus, où la résine d'éthylène linéaire susmentionnée est un copolymère d'éthylène et au moins un type de comonomère choisi parmi des α -oléfines comportant de 3 à 12 atomes de carbone.

(3) Une feuille adhésive autocollante comprenant le matériau de feuille des points (1) ou (2) ci-dessus et une couche adhésive autocollante destinée à être en contact avec le matériau de feuille lui-même lorsqu'il s'agit d'un monocouche ou, s'il s'agit d'un laminat, avec au moins l'une de ses couches extérieures constituée d'un matériau de résine comprenant une résine d'éthylène linéaire comme principal composant diol.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention est décrite en détail ci-après.

Le matériau de feuille de la feuille adhésive autocollante selon l'invention peut être un monocouche ou un laminat. Lorsqu'il s'agit d'un monocouche, le matériau de feuille lui-même est constitué d'un matériau de résine spécifique comprenant une résine d'éthylène linéaire désignée dans ce qui suit comme principal composant.

Selon l'invention, le matériau de résine à utiliser présente une quantité de composant élué, à une température maximale de 30°C, de 3% en poids à 30% en poids, de préférence de 4% en poids à 15% en poids du total du matériau de résine, mesurée par la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température (Temperature Rising Elution Fractionation). Lorsque la quantité de composant élué est inférieure à 3% en poids du total du matériau de résine le matériau de feuille ne se détache pas aisément de la couche adhésive autocollante, ce qui empêche un décollement correct. Lorsque la quantité de composant élué est supérieure à 30% en poids du total du matériau de résine, le matériau de feuille devient trop tendre pour maintenir la forme ou présente une résistance médiocre à la chaleur.

La méthode de fractionnement par élution (TREF) avec gradient de température à utiliser selon l'invention est la suivante.

Le matériau de résine susmentionné est dissous dans du o-dichlorobenzène à une température (par exemple 140°C) à laquelle le
5 matériau de résine se dissout complètement, et est refroidi avec un certain gradient (1°C/min.) à -10°C de manière à former une mince couche de polymère dans une colonne TREF à remplissage de perles de verre (support inerte). Dans ce cas, il se forme d'abord une couche de polymère aisément cristallisé (composant à haute cristallinité) et, ensuite,
10 une couche de composant polymère à faible cristallinité ou non cristallin, difficile à cristalliser. Les couches résultantes sont ensuite maintenues à -10°C pendant 60 minutes, et la température est graduellement élevée tandis que l'on envoie dans la colonne du o-dichlorobenzène en tant que phase mobile, à un débit de 1 ml/min. Il s'ensuit que, inversement au
15 refroidissement, le composant à faible cristallinité ou non cristallin est élué en premier, et que le composant à haute cristallinité est élué ensuite. La distribution de composition du matériau de résine est analysée sur base de la quantité de composant éluee à chaque température, et la courbe d'élution est établie en fonction de la
20 température d'élution. L'appareil utilisé pour la fractionnement par la méthode susmentionnée d'élution avec gradient de température est conventionnellement connu, par exemple un appareil de chromatographie de fractionnement croisée (Cross Fractionation Chromatography) (CFC T-150A, MITSUBISHI CHEMICAL
25 CORPORATION) et similaires.

Le matériau de résine à utiliser selon l'invention peut être constitué d'une résine d'éthylène linéaire ou d'un mélange d'une résine d'éthylène linéaire en tant que principal composant et d'autres additifs ou composants de résine. Lorsque le matériau de résine est un mélange, le
30 composant de résine susmentionné et l'additif sont ajoutés en quantités n'affectant pas la fonction de pelliculage, la propriété de formation de film, la résistance aux solvants et la résistance à la chaleur que la résine

d'éthylène linéaire confère au matériau de feuille. Selon l'invention, la teneur en résine d'éthylène linéaire dans la couche contenant la résine d'éthylène linéaire est de 50 à 100%, de préférence de 70 à 100%.

Le matériau de résine à utiliser selon l'invention peut être
5 obtenu par un procédé en soi connu moyennant une détermination judicieuse des conditions de copolymérisation, des conditions de purification et des conditions de séparation. On peut éventuellement utiliser également un produit disponible dans le commerce.

Le matériau de feuille selon l'invention confère à la feuille
10 adhésive autocollante une fonction adéquate de pelliculage, par suite de la propriété supérieure de pelliculage de la couche adhésive autocollante, car le matériau de feuille lui-même ou la couche extérieure du matériau de feuille est constitué d'un matériau de résine spécifique comprenant une résine d'éthylène linéaire en tant que principal
15 constituant. Même lorsque la couche adhésive autocollante du matériau de feuille selon l'invention présente une force d'adhérence relativement élevée, il ne se produit pas d'adhérence de l'adhésif au matériau de feuille lors du détachement de la couche adhésive autocollante du matériau de feuille, ni de détachement médiocre tel qu'un décollement
20 par saccades, par suite d'une détérioration de la propriété de pelliculage. C'est pourquoi la couche adhésive autocollante exposée après détachement présente une rugosité de surface appropriée, et la couche adhésive autocollante peut posséder une force d'adhérence suffisante.

Dans le présent fascicule de description, l'expression
25 "propriété de pelliculage supérieure" signifie l'adhérence de la couche adhésive autocollante sur le matériau de feuille, mesurée par la méthode de mesure définie dans JIS Z-0237 en utilisant, par exemple, un appareil universel conventionnellement connu de test de la résistance à la traction, en d'autres termes, de la résistance au pelliculage du matériau
30 de feuille dans la plage de 0,05 N/20 mm de largeur à 0,80 N/20 mm de largeur, de préférence 0,10 N/20 mm de largeur à 0,50 N/20 mm de largeur. Lorsque la résistance au pelliculage est inférieure à 0,05 N/20

mm de largeur, le matériau de feuille peut se détacher intempestivement de la couche adhésive autocollante avant l'utilisation, ou se détacher partiellement de la couche adhésive autocollante. Lorsque la résistance au pelliculage est supérieure à 0,80 N/20 mm de largeur, il peut devenir
5 difficile de séparer le matériau de feuille de la couche adhésive autocollante lors de l'utilisation, ou il peut se produire un décollement discontinu, dit décollement par saccades ("stick-slip").

La résine d'éthylène linéaire, qui est le principal composant du matériau de résine selon l'invention, n'est soumise à aucune
10 restriction particulière, mais est de préférence un copolymère, par exemple, d'au moins un type de comonomère choisi parmi des α -oléfines comportant de 3 à 12 atomes de carbone, comme le propylène, le 1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène et le 1-octène, et l'éthylène, et plus préférentiellement un copolymère d'éthylène-1-butène,
15 un copolymère d'éthylène-4-méthyl-1-pentène, un copolymère d'éthylène-1-hexène ou un copolymère d'éthylène-1-octène.

Lorsque l'on utilise un matériau de résine comprenant la résine d'éthylène linéaire comme principal composant, le matériau de résine peut être obtenu par un nombre moindre d'étapes que lorsque l'on
20 utilise un mélange de résines conventionnels de polyéthylène basse densité et d'un copolymère d'éthylène-propylène ou un copolymère statistique d'éthylène-1-butène, et il est possible de produire un matériau de feuille à bonnes propriétés de pelliculage plus aisément et à moindre coût.

25 Le matériau de feuille selon l'invention est produit par formation d'une couche de pelliculage à base du matériau de résine susmentionné par une méthode de formage en soi connue, par exemple un procédé d'extrusion. La feuille de pelliculage présente une épaisseur adéquatement déterminée en fonction de son utilisation, c'est-à-dire, par
30 exemple, de 30 μm à 300 μm . Lorsque le matériau de feuille est monocouche, la feuille de pelliculage est utilisée comme si elle constituait le matériau de feuille.

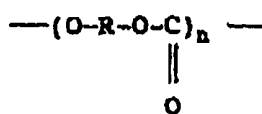
Le matériau de feuille selon l'invention peut comprendre une couche constituée du matériau de résine susmentionné, laminé sur au moins un côté du substrat de la feuille de pelliculage. Le matériau de feuille laminé est obtenu par laminage du matériau de résine susmentionné sur au moins un côté du substrat de la feuille de pelliculage, par un procédé de laminage en soi connu tel qu'un laminage à extrusion, un laminage à sec, un laminage par voie humide, un laminage en masse fondue et similaires. Le matériau de feuille du laminat présente une épaisseur adéquatement déterminée en fonction de son utilisation, laquelle est par exemple de 30 μm à 300 μm .

Des exemples de substrat de feuille de pelliculage comprennent des films de plastiques, des feuilles de plastique et du papier. Des exemples de films de plastique comprennent ceux constitués de polyéthylène haute densité, de polyéthylène basse densité, de polyéthylène basse densité linéaire, de Nylon, de polyester, de polypropylène, de poly-4-méthyl-1-pentène, de polystyrène, de polychlorure de vinyle et similaires. Des exemples de feuilles métalliques comprennent des feuilles d'aluminium et des feuilles d'acier inoxydable. Des exemples de papier comprennent le papier Japon, le papier Kraft, le papier sans bois et le papier crépé. Le substrat de feuille de pelliculage peut être l'un de ceux mentionnés ci-avant, lequel peut être utilisé seul ou en laminat de combinaison de ceux mentionnés ci-avant.

La feuille adhésive autocollante comprenant le matériau de feuille selon l'invention comprend une couche adhésive autocollante destinée à être en contact avec le matériau de feuille lui-même lorsqu'il s'agit d'un monocouche, ou avec au moins l'une des couches extérieures lorsqu'il s'agit d'un laminat. La couche adhésive autocollante est formée par application d'une solution, une émulsion ou un adhésif thermofusible (par exemple par application directe et séchage) sur la surface du matériau de feuille lorsqu'il s'agit d'un monocouche, et sur une couche extérieure du matériau de feuille lorsqu'il s'agit d'un laminat. La couche adhésive autocollante présente une épaisseur de 1 μm à 70 μm , de

préférence de 20 μm à 50 μm .

L'adhésif autocollant formant le principal constituant de la couche adhésive autocollante n'est soumis à aucune restriction particulière, et un exemple préférentiel est un polymère polyester
 5 comprenant un diol polycarbonate aliphatique en tant que principal composant polyol. Le diol polycarbonate aliphatique est un diol à structure de polycarbonate aliphatique présentant une unité répétitive de la formule suivante



10

dans laquelle R est un groupe à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comportant de 2 à 20 atomes de carbone.

15 Ce diol peut par exemple être obtenu par réaction d'un composant diol tel que le butanediol et un composé carbonaté tel que le carbonate d'éthylène. On utilise le polymère polyester susmentionné présentant de préférence un poids moléculaire non inférieur à 10.000, de préférence non inférieur à 30.000 (généralement non inférieur à
 20 300.000). La formation d'une couche adhésive autocollante comprenant, comme principal composant, un adhésif polyester autocollant comprenant un diol polycarbonate aliphatique comme principal composant permet d'améliorer encore la propriété de pelliculage entre le matériau de feuille et la couche adhésive autocollante.

25 L'adhésif polyester autocollant susmentionné peut être préparé par addition de divers additifs, selon nécessité, au diol susmentionné à structure de polycarbonate aliphatique.

Dans l'adhésif autocollant à utiliser selon l'invention, le composant polyol est de préférence, mais sans limitation, le diol

polycarbonate aliphatique susmentionné. Par exemple, le composant polyol peut comporter un composant diol linéaire tel que de l'éthylène glycol, du propylène glycol, du butanediol, du pentanediol, de l'hexanediol, de l'heptanediol, de l'octanediol, du décanediol et de
5 l'octadécanediol.

Le composant acide polybasique à mettre en réaction avec le composant diol comporte de préférence un groupe hydrocarboné aliphatique ou alicyclique comportant de 2 à 20 atomes de carbone comme squelette moléculaire. Le groupe hydrocarboné aliphatique peut
10 être une chaîne linéaire ou ramifiée. Des exemples de composant acide polybasique comprennent l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide méthylsuccinique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide 1,2-décanedioïque, l'acide 1,14-tétradécanedioïque, l'acide n-hexyladipique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide endométhylène-
15 tétrahydrophthalique, ainsi que leurs dérivés tels que des anhydrides d'acide et des esters.

Des exemples d'adhésif autocollant à utiliser de préférence selon l'invention comprennent, outre les adhésifs polyesters autocollants susmentionnés comportant un composant polyol, des adhésifs
20 autocollants polyacryliques contenant un polyacrylate et/ou un polyméthacrylate. L'adhésif autocollant polyacrylique contient principalement un polymère acrylique obtenu par une polymérisation généralement utilisée par les spécialistes en la matière, comme une polymérisation en solution ou une polymérisation en émulsion. Le
25 polymère acrylique comprend, comme principal composant, un acrylate d'alkyle comme l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et similaires, et un méthacrylate d'alkyle comme le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle et similaires. Lors de la polymérisation pour l'obtention de ces polymères acryliques, on utilise de préférence un
30 solvant tel que le toluène, l'acétate d'éthyle et similaires, et un initiateur de polymérisation tel que le peroxyde de benzoyle, l'azobis-isobutyronitrile et similaires. Des polymères acryliques préférentiellement

utilisés présentent une moyenne pondérale de poids moléculaire de 150.000 à 1.000.000, plus préférentiellement de 250.000 à 800.000.

Les adhésifs polyacryliques susmentionnés peuvent être préparés par addition de divers additifs, selon nécessité, au polymère
5 acrylique.

Le polymère acrylique susmentionné peut être un copolymère d'un mélange de monomères contenant, selon nécessité, un acrylate d'alkyle ou un méthacrylate d'alkyle et au moins un monomère choisi parmi l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de
10 2-hydroxyéthyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le styrène et l'acétate de vinyle comme monomères modificateurs copolymérisables. Dans cette copolymérisation, on utilise de préférence un solvant tel que le toluène, l'acétate d'éthyle et similaires, et un initiateur de polymérisation tel que le peroxyde de benzoyle, l'azobisisobutyronitrile et
15 similaires. La propriété de pelliculage du matériau de feuille et de la couche adhésive autocollante peut être encore améliorée par l'utilisation d'un adhésif autocollant polyacrylique préparé à partir du copolymère acrylique susmentionné, afin de former la couche adhésive autocollante.

Si l'adhésif autocollant approprié pour la formation de la
20 couche adhésive autocollante susmentionnée peut se présenter sous n'importe quelle forme au cours du processus de préparation, il est préférable pour faciliter la manutention qu'il s'agisse d'une solution, d'une émulsion ou d'une masse fondue. En outre, l'adhésif autocollant peut être utilisé seul, pour autant que ceci demeure dans la portée de
25 l'invention, ou tant que la propriété d'adhérence comme adhésif autocollant n'est pas affectée. Il peut éventuellement être utilisé sous forme d'un mélange préparé par un procédé de mélange ou un procédé de brassage en soi connus.

La feuille adhésive autocollante comprenant le matériau de
30 feuille selon l'invention et une couche adhésive autocollante comprend de préférence un support en contact avec le côté opposé au côté en contact avec le matériau de feuille de la couche adhésive autocollante.

Le support présente une épaisseur de 30 μm à 300 μm , de préférence de 50 μm à 200 μm . Des exemples de supports comprennent des films de plastique, des feuilles de plastique, du papier et similaires. Des exemples de films de plastique comprennent ceux constitués de

5 polyéthylène haute densité, de polyéthylène basse densité, de polyéthylène basse densité linéaire, de polyester, de polypropylène, de poly-4-méthyl-1-pentène, de polystyrène, de polychlorure de vinyle et similaires. Des exemples de feuilles métalliques comprennent des feuilles d'aluminium et des feuilles d'acier inoxydable. Des exemples de

10 papiers comprennent le papier Japon, le papier Kraft, le papier sans bois et le papier crépon. Les supports mentionnés peuvent être utilisés seuls ou sous forme de laminats des supports susmentionnés.

La feuille adhésive autocollante avec support peut par exemple être préparée par formage d'une couche adhésive autocollante

15 sur une surface du support, formage d'un matériau de feuille sur une surface du substrat de la feuille de pelliculage, et collage de celles-ci de manière que la couche adhésive autocollante soit en contact avec le matériau de feuille. On peut également appliquer un adhésif autocollant sur le matériau de feuille, sécher l'adhésif pour former une couche

20 adhésive autocollante et appliquer un support sur le côté opposé au côté de la couche adhésive autocollante venant en contact avec le matériau de feuille.

La feuille adhésive autocollante selon l'invention peut présenter une structure de laminat d'une couche adhésive autocollante

25 et d'un matériau de feuille sur les deux surfaces du support. En d'autres termes, la feuille adhésive autocollante peut comporter une couche adhésive autocollante en contact avec les deux faces du support, et une seule couche de matériau de feuille laminé en contact avec chaque couche adhésive autocollante.

30 La couche adhésive autocollante selon l'invention peut présenter une structure dans laquelle, par exemple, une couche adhésive autocollante est en contact avec une face du support, et une

face du matériau de feuille de pelliculage ou la couche extérieure du matériau de feuille laminé est en contact avec l'autre face (arrière) du support. Cette structure permet de produire une feuille adhésive autocollante dont la face arrière présente des propriétés supérieures de pelliculage.

La structure de la feuille adhésive autocollante comprenant le matériau de feuille selon l'invention convient également à la production de ruban adhésif autocollant. Dans ce cas, on peut réaliser une feuille adhésive autocollante comportant le matériau de feuille selon l'invention sous la forme d'un ruban adhésif autocollant comportant des couches adhésives des deux côtés d'un ruban adhésif autocollant à bonne propriété de pelliculage sur la face arrière.

L'invention est explicitée plus en détail ci-après avec référence aux exemples. Il est à noter que l'invention n'est pas limitée par ces exemples.

EXEMPLE 1.-

On a formé par extrusion un matériau de résine contenant une résine d'éthylène linéaire, un copolymère d'éthylène-1-hexène (J-REC LL AC41SA, JAPAN POLYOLEFINS CO., LTD.), sur une extrudeuse malaxeuse à simple vis de Φ 40 à une température d'extrusion de 200°C, afin de produire une feuille de pelliculage d'une épaisseur de 100 μ m en tant que matériau de feuille monocouche. A l'aide d'un appareil de chromatographie de fractionnement croisée (CFC T-150A, MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) et suivant les étapes susmentionnées, on a mesuré la quantité de composant élué dans l'ensemble de la résine à un maximum de 30°C, par la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température. La quantité déterminée était de 7,8% en poids.

On a polymérisé de l'acrylate de n-butyle (100 parties en poids) et de l'acide acrylique (5 parties en poids) en utilisant du toluène comme solvant et selon la méthode généralement employée par les spécialistes en la matière. On a utilisé du peroxyde de benzoyle comme

initiateur de polymérisation. Lors de la réaction de polymérisation, on a obtenu une solution de polymère acrylique (teneur en solides: 30%) d'une moyenne pondérale de poids moléculaire de 500.000. On a ajouté au polymère acrylique un agent de réticulation de mélamine (1,5 partie
5 en poids) et un agent de réticulation d'isocyanate (3 parties en poids) par 100 parties en poids de polymère acrylique, afin d'obtenir un adhésif autocollant polyacrylique.

L'adhésif autocollant polyacrylique a été appliqué sur une face d'un film polyester d'une épaisseur de 25 μm (support), en une
10 épaisseur donnant après séchage une épaisseur de 30 μm , et séché à 120°C pendant 3 minutes, afin de produire une couche adhésive autocollante. Un matériau de feuille a été appliqué sur une surface de la couche adhésive autocollante afin de former une feuille adhésive autocollante.

15 EXEMPLE 2.-

On a introduit, dans un ballon séparable à quatre cols muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un séparateur d'eau, un diol polycarbonate liquide (PLACCEL CD-220PL, DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., indice hydroxyle : 56,1 mg KOH/g, 250 parties en
20 poids), de l'acide sébacique (26,6 parties en poids) et du tétraisopropoxyde de titane (0,1 partie en poids) (ci-après désigné par TPT) comme catalyseur. Le mélange a été agité en présence d'une petite quantité de toluène et de xylène comme solvants afin d'éliminer l'eau de réaction, et chauffé à 180°C, température à laquelle on a
25 maintenu le mélange réactionnel. Après un certain temps, il s'est produit une liquéfaction dans le séparateur de l'eau évaporée à haute température et la réaction a été amorcée. La réaction a été poursuivie pendant environ 25 heures et l'on a obtenu une solution de polymère polyester d'une moyenne pondérale de poids moléculaire de 38.000.

30 Séparément, on a opéré une polymérisation en solution d'acrylate de 2-éthylhexyle (50 parties en poids), d'acrylate d'éthyle (50 parties en poids), de méthacrylate de méthyle (5 parties en poids) et

d'acrylate de 2-hydroxyéthyle (4 parties en poids), par un procédé conventionnel en utilisant du toluène comme solvant et du peroxyde de benzoyle (0,2 partie en poids) comme initiateur, pour obtenir une solution de polymère acrylique d'une moyenne pondérale de poids moléculaire de
5 450.000.

On a alors mélangé la solution de polymère polyester et la solution de polymère acrylique susmentionnées, de manière à mélanger 25 parties en poids de la solution de polymère acrylique et 75 parties en poids de la solution de polymère polyester, et l'on a ajouté et mélangé un
10 produit d'addition de triméthylolpropane et de diisocyanate de toluylène (coronate L, NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD., 2,2 parties en poids) en tant qu'agent de réticulation pour obtenir une solution d'adhésif autocollant.

La solution d'adhésif autocollant obtenue a été appliquée
15 sur une face d'une feuille d'aluminium d'un substrat laminé (support) constitué d'un matériau de feuille de polyéthylène téréphtalate (12 µm à 3 à µm) et séchée à 120°C pendant 3 minutes pour former une couche adhésive autocollante d'une épaisseur de 30 µm. On a appliqué le même matériau de feuille qu'à l'exemple 1 sur une face de la couche adhésive
20 autocollante pour obtenir une feuille adhésive autocollante.

EXEMPLE 3.-

Comme à l'exemple 1, à l'exception du fait que l'on a utilisé une feuille de pelliculage préparée à partir d'un matériau de résine contenant un copolymère d'éthylène-1-octène (MORETEC 0218CN,
25 Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), qui était une résine d'éthylène linéaire, comme unique matériau de feuille, on a préparé une feuille adhésive autocollante. On a mesuré, comme à l'exemple 1, la quantité de composant éluee dans la totalité de la résine à un maximum de 30°C, par la méthode de fractionnement par élution avec gradient de
30 température. La quantité déterminée était de 4,8% en poids.

EXEMPLE 4.-

On a préparé une feuille adhésive autocollante comme à

l'exemple 2, à l'exception du fait que l'on a utilisé le matériau de feuille obtenu à l'exemple 3.

EXEMPLE 5.-

On a préparé, comme à l'exemple 1 à l'exception du fait
5 que l'on a utilisé une feuille de pelliculage préparée à partir d'une résine d'éthylène linéaire (MORETEC 1018D, Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) qui est un copolymère d'éthylène-1-octène contenant du polyéthylène basse densité à une concentration de 28% comme matériau de feuille d'une couche unique, une feuille adhésive autocollante. La quantité de
10 composant éluee dans la totalité de la résine à un maximum de 30°C a été mesurée par la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température comme à l'exemple 1. La quantité déterminée était de 5,4% en poids.

EXEMPLE 6.-

15 On a ajouté un accélérateur de durcissement (CAT HY-91, Tokyo-Morton, Ltd., 7 parties en poids) à un enduit d'ancrage d'ester uréthannique (AD-527, Tokyo-Morton, Ltd., 100 parties en poids) et de l'acétate d'éthyle afin de porter la concentration en solides à 30% en poids pour obtenir une solution d'enduit d'ancrage. Cette solution a été
20 appliquée sur un film de polyéthylène téréphtalate d'une épaisseur de 50 µm (Lumirror S-27-50, Toray Industries, Inc.) au moyen d'une râcle Mayer # 6 et séchée à 80°C pendant 90 secondes pour former une couche d'enduit d'ancrage. La même feuille de pelliculage qu'à l'exemple 1, excepté l'épaisseur de 25 µm, a été appliquée sur cette couche
25 d'enduit d'ancrage pour former un matériau de feuille de laminat.

On a appliqué sur le matériau de feuille la même couche adhésive autocollante que celle utilisée à l'exemple 1 de manière qu'elle soit en contact avec la feuille de pelliculage afin d'obtenir une feuille adhésive autocollante.

EXEMPLE COMPARATIF 1.-

30 On a préparé une feuille adhésive autocollante comme à l'exemple 1 à l'exception du fait que l'on a utilisé une feuille de

pelliculage préparée à partir d'un matériau de résine comprenant un copolymère d'éthylène-1-hexène (Evolue SP0540, Mitsui Chemicals, Inc.), qui est une résine d'éthylène linéaire. La quantité de composant éluee dans la totalité de la résine à un maximum de 30°C a été mesurée
5 selon la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température comme à l'exemple 1. La quantité mesurée était de 2,8% en poids.

EXEMPLE COMPARATIF 2.

On a préparé une feuille adhésive autocollante comme à
10 l'exemple 1 à l'exception du fait que l'on a utilisé une feuille de pelliculage préparée à partir d'un matériau de résine comprenant un copolymère d'éthylène-1-hexène (Evolue SP1540, Mitsui Chemicals, Inc.), qui est une résine d'éthylène linéaire, comme matériau de feuille monocouche. La quantité de composant éluee dans la totalité de la
15 résine à un maximum de 30°C a été mesurée selon la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température comme à l'exemple 1. La quantité mesurée était de 1,0% en poids.

EXEMPLE COMPARATIF 3.-

On a préparé une feuille adhésive autocollante comme à
20 l'exemple 2 à l'exception du fait que l'on a utilisé une feuille de pelliculage préparée à partir d'un matériau de résine comprenant un copolymère d'éthylène-1-octène (DOWLEX 2045AC, The Dow Chemical Company), qui est une résine d'éthylène linéaire, comme matériau de feuille monocouche. La quantité de composant éluee dans la totalité de
25 la résine à un maximum de 30°C a été mesurée selon la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température comme à l'exemple 1. La quantité mesurée était de 1,8% en poids.

EXEMPLE COMPARATIF 4.-

On a préparé, comme à l'exemple 6 à l'exception du fait
30 que l'on a utilisé la même résine d'éthylène linéaire que celle utilisée à l'exemple comparatif 3, une feuille adhésive autocollante comportant un matériau de feuille laminé.

<Essai des propriétés de pelliculage>

Les feuilles adhésives autocollantes préparées aux exemples 1 à 6 et aux exemples comparatifs 1 à 4 ont été découpées en spécimens de 20 mm de large (n = 3) et l'on a mesuré la résistance au pelliculage de chaque échantillon. Le côté du matériau de feuille de ces échantillons a été appliqué sur une tôle rigide, et la face de support de celle-ci a été tirée au moyen d'un testeur universel de résistance à la traction (RTM-100, KK Orientech), et l'on a mesuré la résistance, ou la force de pelliculage, de chacun des échantillons par une méthode de test connue d'essai de pelliculage à un angle de 180°. L'essai susmentionné a été effectué à une température de 23°C et une HR de 60% et une vitesse transversale du testeur universel de la résistance à la traction de 300 mm/min.

Les résultats sont repris au tableau 1.

Tableau 1

	quantité de composant élué [% en poids] à 30°C ou moins par la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température	résistance au pelliculage [N/20 mm de largeur]
Exemple 1	7,8	0,18
Exemple 2	7,8	0,11
Exemple 3	4,8	0,12
Exemple 4	4,8	0,15
Exemple 5	5,4	0,21
Exemple 6	7,8	0,11
Exemple comp. 1	2,8	2,02
Exemple comp. 2	1,0	1,42
Exemple comp. 3	1,8	0,62
Exemple comp. 4	1,8	0,64

Comme il ressort clairement des résultats du tableau 1 ci-dessus, les feuilles adhésives autocollantes monocouches ou laminées selon les exemples 1 à 6 comportant le matériau de feuille selon l'invention préparé à partir d'un matériau de résine présentant des valeurs caractéristiques dans les plages spécifiques présentaient une moindre résistance au pelliculage, non supérieure à 0,25 N/20 mm de largeur, et des propriétés de pelliculage supérieures. Il en ressort que le matériau de feuille selon l'invention peut être efficacement utilisé pour une feuille adhésive autocollante à propriétés supérieures de pelliculage. Par contre, les feuilles adhésives autocollantes selon les exemples comparatifs 1 à 4 comportant un matériau de feuille préparé au moyen d'un matériau de résine différent de celui utilisé selon l'invention présentaient d'importantes résistances au pelliculage, ce qui pose divers

problèmes.

La description qui précède établit clairement que l'invention procure une feuille adhésive autocollante à propriétés supérieures de pelliculage et un matériau de feuille à fonction de pelliculage appropriée

5 pour la feuille.

Cette demande est basée sur la demande de brevet n°200-342521 introduite au Japon, dont le contenu est incorporé ici à titre de référence.

REVENDEICATIONS

1. Feuille adhésive autocollante comprenant (a) un matériau en feuille monocouche ou lamifié ayant une fonction de pelliculage, dans laquelle le matériau en feuille en tant que tel s'il s'agit
5 d'une monocouche, et au moins l'une des couches extérieures s'il s'agit d'un laminat, est constitué d'un matériau de résine comprenant une résine d'éthylène linéaire, dans lequel la résine d'éthylène linéaire constitue 50-100 % du matériau de résine, et le matériau de résine présente une quantité d'un composant élué de 3 % en poids - 30 % en
10 poids du total du matériau de résine à une température maximale de 30°C, mesurée par la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température, et (b) une couche adhésive autocollante formée en contact avec le matériau en feuille lui-même s'il s'agit d'une monocouche ou au moins l'une des couches extérieures s'il s'agit d'un
15 laminat, constituée d'un matériau de résine comprenant une résine d'éthylène linéaire, dans laquelle la résine d'éthylène linéaire constitue 50-100 % en poids du matériau de résine.

2. Feuille adhésive autocollante suivant la revendication 1, dans laquelle la couche adhésive autocollante est formée par, comme
20 principal composant, un adhésif de polyester comprenant un diol de polycarbonate aliphatique comme composant de polyol essentiel.

3. Feuille adhésive autocollante suivant la revendication 1, dans laquelle la résine d'éthylène linéaire est un copolymère d'éthylène et d'au moins un type d'un comonomère choisi parmi les α -oléfines
25 comportant 3 à 12 atomes de carbone.

4. Feuille adhésive autocollante suivant la revendication 3, dans laquelle la couche adhésive autocollante est formée par, comme principal composant, un adhésif de polyester comprenant un diol de polycarbonate aliphatique comme composant de polyol essentiel.

2001/0429

- 22 -

5. Feuille adhésive autocollante suivant la revendication 1, dans laquelle la couche adhésive autocollante est formée en utilisant un adhésif autocollant du type acrylate.

5 6. Feuille adhésive autocollante suivant la revendication 3, dans laquelle la couche adhésive autocollante est formée en utilisant un adhésif sensible à la pression du type polyacrylate.

ABREGE

"MATERIAU DE FEUILLE ET FEUILLE AUTOADHESIVE CONTENANT
CE MATERIAU"

5

L'invention procure une feuille adhésive autocollante à propriétés de pelliculage supérieures, constituée d'un matériau de feuille et d'une couche adhésive autocollante, le matériau de feuille présentant
10 une fonction de pelliculage appropriée à la feuille. L'invention procure un matériau de feuille monocouche ou laminé possédant une fonction de pelliculage pour une feuille adhésive autocollante, où le matériau de feuille même s'il s'agit d'un monocouche, et au moins l'une des couches extérieures de celui-ci s'il s'agit d'un laminat, est constitué d'un matériau
15 de résine contenant une résine d'éthylène linéaire en tant que principal composant, et où le matériau de résine présentent une quantité de composant élué à un maximum de 30°C de 3% en poids à 30% en poids de la totalité de la résine, ceci mesuré par la méthode de fractionnement par élution avec gradient de température, ainsi qu'une feuille adhésive
20 autocollante utilisant ce matériau de feuille.

25



L'exemple 1 ne soutient pas la revendication 4.. L'adhésif utilisé est un adhésif acrylique-uréthane courant.

REQUEST FOR FEEDBACK

Examiner

Oudot, R
1214-02041

Date

4 novembre 2003



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

BO 8403
BE 200100729

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
	RECHERCHE INCOMPLETE voir feuille supplémentaire C -----		C09J7/02
X	US 5 817 386 A (WALDENBERGER DEAN ET AL) 6 octobre 1998 (1998-10-06) * le document en entier *	1-3	
X	EP 0 816 462 A (NITTO DENKO CORP) 7 janvier 1998 (1998-01-07) * exemple 1 * * revendications 1-5,18 * -----	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 novembre 2003		Oudot, R	
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			

2

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

BO 8403
BE 200100729

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:
1-4

Raison pour la limitation de la recherche:

Les revendications 1-4 présentes ont trait à un composé défini en faisant référence à une caractéristique souhaitable, à savoir: la quantité de composant éluée

Les revendications couvrent tous les composés présentant cette caractéristique ou propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article 17 de la loi sur les brevets d'invention et un exposé au sens de l'Article 17 de la loi sur les brevets d'invention que pour un nombre très limité de tels composés. Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir le composé au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir les parties concernant les feuilles de pelliculage dont au moins une couche extérieure comprend une résine d'éthylène linéaire.

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

BO 8403
BE 200100729

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

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

04-11-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5817386	A	06-10-1998	AT 201846 T	15-06-2001
			AU 714169 B2	23-12-1999
			AU 1983697 A	17-10-1997
			BR 9708275 A	03-08-1999
			CA 2245928 C	16-10-2001
			CN 1214652 A ,B	21-04-1999
			DE 69705116 D1	12-07-2001
			DE 69705116 T2	14-03-2002
			EP 0891255 A1	20-01-1999
			ES 2161445 T3	01-12-2001
			JP 11508958 T	03-08-1999
			KR 2000005050 A	25-01-2000
			WO 9735719 A1	02-10-1997
			US 5948517 A	07-09-1999
			EP 0816462	A
JP 9157605 A	17-06-1997			
JP 9263749 A	07-10-1997			
JP 9235543 A	09-09-1997			
JP 9235537 A	09-09-1997			
EP 0816462 A1	07-01-1998			
US 6218006 B1	17-04-2001			
CN 1184497 A ,B	10-06-1998			
WO 9628519 A1	19-09-1996			
US 2001021451 A1	13-09-2001			