

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 863 618**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **03 14505**

⑤① Int Cl⁷ : C 08 F 293/00, C 09 J 153/00, 7/02, G 09 F 3/10

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.12.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.06.05 Bulletin 05/24.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : MAGNET STEPHANIE, GUERRET OLIVIER, PASSADE BOUPAT NICOLAS, LAURICHESSE CHRISTIAN et EL BOUNIA NOUR EDDINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE D'OBTENTION DE COPOLYMERES A BLOCS ET LEURS UTILISATIONS DANS LES COMPOSITIONS ADHESIVES.

⑤⑦ La présente invention décrit des copolymères à blocs linéaires ou étoilés, leur procédé de préparation ainsi que leur utilisation dans les compositions adhésives, notamment comme adhésif sensible à la pression.

Les copolymères de l'invention sont préparés par la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, ils présentent au moins un bloc mou à Tg inférieur à 0°C et au moins un bloc dur à Tg supérieur à la température ambiante.

FR 2 863 618 - A1



PROCEDE D'OBTENTION DE COPOLYMERES A BLOCS ET LEURS UTILISATIONS DANS LES COMPOSITIONS ADHESIVES

La présente invention se rapporte au domaine des formulations pour
5 adhésifs, particulièrement au domaine des formulations pour adhésifs
thermofusibles sensibles à la pression et plus particulièrement au domaine des
formulations pour adhésifs à base de copolymères à blocs.

La présente invention décrit des copolymères à blocs, leur procédé de
préparation par la polymérisation radicalaire contrôlée par les alcoxyamines
10 ainsi que leur utilisation dans les formulations pour adhésifs.

Usuellement, les formulations d'adhésif thermofusible sensible à la
pression généralement désignées par HMPSA, utilisées par exemple dans des
applications bandes et étiquettes adhésives doivent présenter un compromis de
propriétés entre leur mise en œuvre (stabilité thermique, niveau de viscosité ...)
15 et leurs propriétés physiques (adhésion, cohésion, tenue en température,
etc...). Des rubans adhésifs utilisant des adhésifs HMPSA sont maintenant
produits depuis plus de 50 ans.

Les formulations adhésives HMPSA sont usuellement composées de
polymères, de résines tackifiantes et d'huile. C'est en adaptant la formulation
20 totale (nature des ingrédients et pourcentages) que l'on remplit le cahier des
charges d'une application donnée. Dans ces formulations, l'utilisation de la
résine tackifiante et de l'huile permet à la fois d'adapter les propriétés mais
aussi de diminuer le prix global de la formulation, le polymère étant le plus
souvent le composé le plus coûteux.

25 Selon l'art antérieur, voir par exemple Ullmann's encyclopedia of
industrial chemistry, 5ème édition (1995) Vol A 26, p 659-660, les HMPSA sont
de préférence à base de copolymère blocs SIS (Styrène-isoprène-styrène) mais
aussi SBS (styrène-butadiène-styrène).

Dans ces polymères de structure générale A-B-A, les blocs A sont
30 généralement de nature thermoplastique avec une température de transition
vitreuse (T_g) supérieure à 0°C et préférablement à 60°C et les blocs B sont de
nature élastomère avec une T_g inférieure à 0°C , préférablement à -30°C .

L'un des paramètres clés pour réussir une formulation HMPSA est de maîtriser la compatibilité entre la résine tackifiante et/ou l'huile d'un côté et le copolymère bloc de l'autre côté, afin que ces additifs puissent se mélanger et modifier ainsi sélectivement chacun des blocs. De fait, l'essentiel des produits existants sur le marché ont été développés dans le but de pouvoir modifier soit les blocs styrène soit les blocs isoprène ou butadiène.

De manière générale, les formulations HMPSA contiennent entre 15% et 40% de polymère, le complément étant constitué de résine tackifiante et de plastifiant.

Comme cité dans le brevet US 5313041 concernant les HMPSA, les SBS et SIS présentent l'inconvénient d'être instables à chaud et aux rayons ultra-violet (UV).

De nouveaux copolymères blocs ABA ont donc été développés où le bloc B est composé par un acrylate d'alkyle. L'intérêt de ce type de momomère comme phase élastomère porte sur une meilleure stabilité thermique et résistance aux UV de par l'absence de double liaison et de meilleurs résultats d'adhésion de part la plus grande polarité.

De tels copolymères sont décrits par exemple dans le brevet EP 0 349 270 B1. La préparation desdits polymères se fait par la polymérisation radicalaire en présence d'Iniferter. Il est à noter que tous les exemples donnés dans ce document concernent des produits contenant au minimum 75% de phase B.

Etant donné que les paramètres de solubilité des monomères styrène et acrylate d'alkyle, en particulier acrylate de butyle, sont proches, les copolymères blocs A-B-A dont le bloc A est essentiellement à base de polystyrène et le bloc B à base de polyacrylate de butyle sont particulièrement difficiles à formuler. En effet, pour éviter d'avoir miscibilisation entre les blocs et de perdre ainsi les propriétés caractéristiques des HMPSA, il est particulièrement important de parfaitement contrôler le procédé de fabrication du copolymère de manière à avoir la meilleure séparation de phase possible. Il est aussi particulièrement important de bien choisir les additifs tels que les résines tackifiantes et les plastifiants entrant dans les formulations dans le but

de modifier sélectivement le bloc A ou le bloc B. Une sélection hâtive des additifs peut conduire soit à une immiscibilité avec le bloc A et B soit au contraire à une miscibilité forte avec le bloc B et/ou le bloc A ce qui conduit à une perte de la séparation de phase et donc à un mauvais résultat final en terme de formulation adhésive.

Le document JP2001288442 de NITTO DENKO CORP décrit la synthèse de copolymères A-B-A dont le bloc A est constitué de styrène et le bloc B d'un acrylate avec une différence de coefficient de solubilité suffisamment élevée pour avoir une bonne séparation de phase lors de la synthèse. Le procédé de polymérisation radicalaire mis en oeuvre dans ce document est un procédé de type ATRP (Atom Transfert Radical Polymérisation). Cette technique implique l'utilisation de dérivés métalliques comme agents de contrôle, ce qui nécessite l'introduction, dans le procédé de fabrication dudit polymère, d'une étape supplémentaire de purification en fin de polymérisation afin d'éliminer les traces de métal présentes dans le milieu réactionnel. Notons également que ce document ne s'attache pas à la formulation du polymère pour obtenir un adhésif typique des HMPSA.

La demanderesse, cherchant à résoudre l'ensemble des problèmes décrits précédemment a trouvé que les compositions adhésives à base de copolymères à blocs d'architecture et de structure chimique bien définies tels que ceux décrits plus loin, et de résines tackifiantes et d'huile particulièrement bien adaptés présentent un ensemble des propriétés applicatives relativement intéressant et constituent une bonne solution.

Le premier objet de l'invention est donc un copolymère à blocs répondant à la formule générale suivante :

$I-(B)_n-(A)_m$ dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 1, m un entier inférieur ou égal à n, B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, A un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente. Ainsi, n blocs B sont rattachés par l'une de leurs extrémités au cœur I et m blocs parmi les n blocs B sont rattachés par leurs autres extrémités à un bloc A.

Le bloc B est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B₀) comprenant :

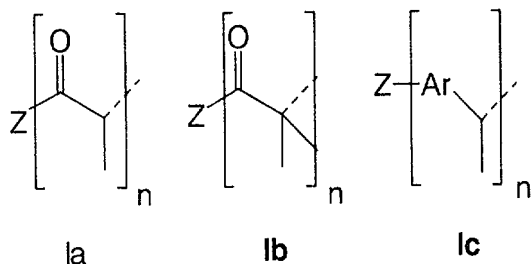
- de 90 à 100% en poids d'au moins un monomère (B₁) choisi dans le groupe contenant les acrylates d'alkyles en C1-C12 linéaires ou ramifiés,
- 5 - de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère (B₂) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels,

A est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A₀) comprenant :

- 10 - de 95 à 100% en poids d'au moins un monomère (A₁) choisi dans le groupe contenant les monomères méthacryliques, styréniques et leurs dérivés,
- de 0 à 5 % en poids d'au moins un monomère (A₂) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacryliques et leurs sels de sodium ou de potassium.

- 15 Le cœur (I) est un groupement organique possédant n, supérieur ou éga l à 1, atomes de carbone auxquels sont rattachés les blocs B par l'une des valences de ces atomes de carbone.

I répond à l'une des formules générales **la**, **lb** et **lc** suivantes :



- 20 **la**, **lb** et **lc** sont issues de la décomposition thermique de l'alcoxyamine correspondante comme décrit plus loin (formules II) où Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14. Z est associé à n fonctions de type acryl dans la formule **la**, à n fonctions type méthacryl dans la
- 25 formule **lb** et à n fonctions de type styryl dans **lc**. A titre d'exemple non limitatifs de la portée de l'invention, Z peut être un groupement polyalcoxy en particulier dialcoxy tels que les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique ; un

groupement polyaminoamine, telles que les poly éthylènes amines le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique; un groupement polythioxy; un groupement phosphonate ou polyphosphonate. Z peut être aussi un groupement minéral par exemple un complexe organométallique tel que :
5 M^{n+}, O_n^- , la deuxième valence des atomes d'oxygène correspond à la liaison apparaissant entre Z et les groupements acryl, méthacryl et styryl. M peut être un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc d'étain.

10 Selon un mode préférentiel de l'invention B_0 comprend de 92 à 98 % en poids de monomères B_1 et de 2 à 8 % en poids de monomères B_2 .

B_2 est de préférence l'acide acrylique.

Selon un autre mode de réalisation A_0 comprend de 95 à 98 % en poids de monomères A_1 et de 2 à 5 % en poids de monomères A_2 .

15 A_2 est de préférence l'acide méthacrylique.

La présence des monomères acides et/ou sels d'acides est essentielle pour améliorer certaines propriétés en particulier pour améliorer l'adhésion des compositions adhésives de l'invention mais aussi pour augmenter la Tg des blocs comprenant tels monomères et augmenter ainsi la différence des
20 coefficients de solubilité entre les différents blocs du copolymère à blocs.

L'ensemble des blocs B représente de 50 à 95 % en poids du poids total du copolymère.

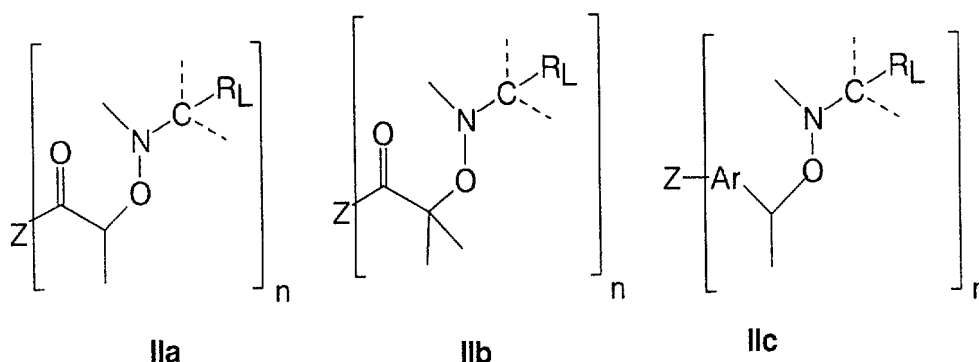
Le bloc B est un bloc polymère à caractère élastomère c'est-à-dire présentant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à la
25 température ambiante et de préférence inférieure à -30°C ; Par ailleurs le bloc B a une masse moyenne en poids comprise entre 2000 et 300 000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 et un indice de polydispersité compris entre 1 et 3.

Le bloc A est un bloc polymère à caractère thermoplastique c'est-à-dire
30 ayant une Tg supérieure à la température ambiante et de préférence supérieure à 90°C .

La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du copolymère à blocs $(A)_m-(B)_n-I$ est comprise entre 80000 g/mol et 300000 g/mol.

Le copolymère de l'invention peut être préparé selon le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée décrit plus loin. Il s'agit d'un procédé connu, cependant, étant donné le caractère élastomère du copolymère il est toujours très difficile voire impossible de le récupérer, en fin de cycle de préparation sous une forme convenable pour une utilisation ultérieure. Pour résoudre ce problème la demanderesse a optimisé le procédé de synthèse en incorporant dans la chaîne de préparation un appareil de type « malaxeur-sécheur » cet
5
10
15
appareil bien connu dans les techniques de polymérisation anionique n'a jamais été proposé ou suggéré pour une utilisation dans un procédé tel que celui de la présente invention en raison de certains préjugés. En particulier, le préjugé selon lequel on ne doit pas ou en tout cas on ne peut pas utiliser un « malaxeur-sécheur » pour traiter des produits à fort caractère élastomère et à forte viscosité. Celle-ci étant due à la fois au faible taux de volatils en fin de cycle mais aussi à la composition et à l'architecture du copolymère à blocs selon l'invention.

Le procédé de préparation consiste donc à amorcer la polymérisation du ou des monomères nécessaires pour le bloc B par un amorceur de type alcoxyamine, mélangé éventuellement à un nitroxyde. Le choix des amorceurs de l'invention est primordial pour la réussite de la fabrication du matériau : ces amorceurs permettent en effet de contrôler le nombre de bras du copolymère bloc ainsi que son bon séquençage. Cette dernière caractéristique dépend du choix de l'agent de contrôle nitroxyde produit par la décomposition des alcoxyamines initiatrices. Les formules générales des amorceurs alcoxyamines
20
25
choisis selon l'invention sont donc les suivantes :



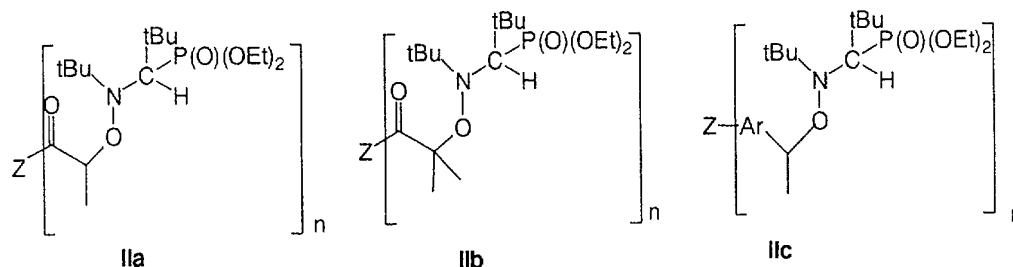
dans lesquelles :

Z à la même signification que précédemment, l'atome de carbone en position alpha de la liaison NO est porteur d'au moins un groupement organique R_L de masse moléculaire supérieure ou égale à 14 g/mol. Les autres valences de l'azote ou du carbone en position alpha sont porteuses de groupements organiques tels que des groupements alkyles linéaires ou ramifiés tels que le ter butyle ou l'isopropyl, éventuellement substitué tels que le 1,1 diméthyl 2 hydroxy éthyle, des atomes d'hydrogène, des cycles aromatiques tels que le groupement phényl éventuellement substitué.

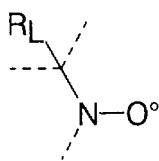
Le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 14 pouvant comprendre un groupement phosphoryle et/ou un cycle aromatique.

De manière générale les alcoxyamines selon l'invention sont celles décrites dans la demande de brevet EP 1178955.

Les alcoxyamines préférées de l'invention sont celles répondant aux formules suivantes :



A ces molécules II, sont associés des nitroxydes X correspondant à la formule générale :

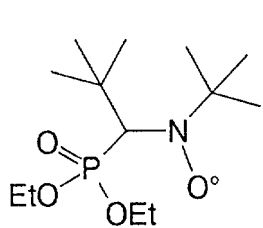


X

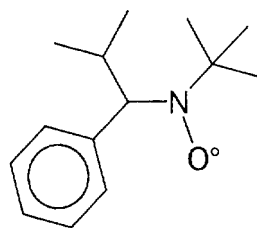
R_L ainsi que les groupes rattachés à l'atome d'azote et à l'atome de carbone en alpha de l'azote ont la même signification que précédemment.

Le choix de n entier supérieur ou égal à 1 permet en particulier
 5 d'assurer un très haut taux de copolymères à blocs dans le matériau final en limitant la présence de bloc B non réagi après la formation de A.

Le choix de R_L est particulièrement important de manière à assurer lors
 de la formation de B un bon contrôle de la polymérisation qui permet de
 maintenir une réactivité importante de B lors du réamorçage de A. Par
 10 préférence on citera les deux nitroxydes X1 et X2 suivants :



X1



X2

X1 est désigné plus loin par SG1.

Le procédé de fabrication consiste donc à polymériser d'abord le bloc B
 15 en présence d'un amorceur de formule II et éventuellement d'une quantité additionnelle de composé X à une température comprise entre 60°C et 150°C, de manière préférentielle entre 80 et 120°C, sous une pression allant de 1 à 10 bars, de préférence comprise entre 1.5 et 5 bars. La polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un solvant ou en milieu dispersé. On arrête la
 20 polymérisation avant 90% de conversion. On choisit d'évaporer ou non le monomère résiduel du bloc B selon la facilité liée au procédé de synthèse. On ajoute alors la quantité de monomère pour le bloc A. On procède à la polymérisation du bloc A dans des conditions similaires à celles du bloc B. La polymérisation du bloc A est poursuivie à la conversion visée. La récupération
 25 du produit se fait après dévolatilisation des monomères et/ou du solvant

résiduels dans un outil de récupération de type malaxeur-sécheur à des pressions inférieures à 60 mbars, à des températures produit supérieures à 150°C et à des débits en sortie malaxeur allant de 1 à 15 kg/h. Sous les conditions optimales de température, pression et débit, les polymères secs
5 présentent des taux de volatils résiduels inférieurs à 1000 ppm.

Les copolymères de l'invention tels que décrits précédemment sont utiles dans les formulations adhésives en particulier les formulations adhésives sensibles à la pression.

Un des objets de l'invention est une composition adhésive comprenant :
10 - de 15 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins un copolymère à blocs tel que décrit précédemment,
- de 35 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins une résine tackifiante,
- de 10 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un
15 plastifiant.

La composition adhésive selon l'invention peut être obtenue en mélangeant les divers composés ainsi que des additifs éventuels par tout moyen convenable, par exemple par simple mélange à une température comprise entre 150°C et 170°C dans un fondoir.

20 Selon l'invention les huiles à utiliser sont de préférence des huiles de type trimellitate, comme la tri-octyl trimellitate ou encore des huiles majoritairement naphénique telle que la Catenex N956 de Shell. Il est déconseiller d'utiliser les huiles de type paraffinique (typiquement huile Primol 352, d'Exxon-Mobil), de type polybutène liquide (typiquement Napvis 10) car
25 dans certaines conditions, elles sont incompatibles avec le copolymère et exsudent du mélange binaire.

Selon l'invention les résines tackifiantes à utiliser sont les résines à base de collophanes telles que les Foral AX, d'ester de collophane telles que le Foral F85, les résines connues sous l'appellation pur monomer telles que
30 Krystallex F85, les polyterpène telles que DERCOLYTE A 115 de DRT, les polyesters hydroxylés (typiquement Reagem 5110 de DRT), les terpènes styrène (typiquement DERCOLYTE TS 105 de DRT), les terpènes

Pentaerythritol (typiquement DERTOLINE P2L), les résines à base de terpène phénol (typiquement Dertophene T105 de DRT).

La composition de l'invention peut être utilisée comme adhésif sensible à la pression ou non dans les domaines de l'hygiène, du bois, de la reliure, de l'emballage, les rubans et étiquettes ainsi que dans les mastics.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Des exemples de grades de copolymères obtenus par le procédé revendiqué sont présentés dans le tableau suivant :

	Nature de l'Alcoxyamine	Structure du copolymère	Composition massique du copolymère B/A	Mn du copolymère
OB9	I l b, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	62 / 38	158600
1A26	I c , n=3	A-B-A A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	73 / 27	90700
1A01	I l b, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	70 / 30	97850
1A06	I l b, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	68 / 32	99780
2A13	I l b, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S-s-AA)	66 / 44	69580
2A25	I l b, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S-s-AMA)	76 / 24	56490
2A08	I l b, n=2	A-B-A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	64 / 36	96240
2A09	I l b, n=2	A-B-A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	59 / 41	55100

10

P(Abu)

poly(Acrylate de butyle),

P(S)

poly(Styrène)

P(Abu-s-AA)

poly (Acrylate de butyle-statistique-Acide méthacrylique)

P(S-s-AMA)

poly (styrène-statistique-Acide Acrylique)

Exemples :

1. Procédé de préparation de l'OB9 : *Synthèse et récupération du copolymère séquencé linéaire Abu/S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse*

5 Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 118 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 463 g d'une solution d'alcoxyamine **I**lb**** à 50% dans l'éthylbenzène et 125 g d'une solution de nitroxyde SG1 répondant à la formule X1, à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 100 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. L'alimentation du malaxeur-sécheur est effectuée en continu par une pompe à engrenages à partir du bac de stockage à travers des lignes de transfert chauffées à 60°C de manière à éviter tout problème d'encrassement dû à la grande viscosité des solutions polymériques à basse température. Les conditions opératoires optimales d'utilisation du malaxeur-sécheur sont un débit de sortie de 5 à 10 kg/heure, une température de 180°C sous une pression de 10mbars abs. Le polymère sec est alors récupéré sous forme de joncs qui sont refroidis dans un bain froid avant d'être granulés.

2. Procédé de fabrication du 1A26 : *Synthèse et récupération du copolymère séquencé étoilé Abu / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.*

30 Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 153 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 902 g d'une solution de d'alcoxyamine **I**lc**** à 50% dans l'éthylbenzène et

150 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 3.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 45%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après
5 dévolatilisation et retour à 60°C, 120 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 1 heure jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution
10 est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

15 **3 et 4. Procédé de fabrication du 1A01 et 1A06 : Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaires Abu / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.**

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 149 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A
20 80°C, 760 g d'une solution d'alcoxyamine **Iib** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après
25 dévolatilisation et retour à 60°C, 120 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution
30 est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se

fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

5. Procédé de fabrication du 2A13 : *Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaire Abu / S-AA : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.*

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 150 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 766 g d'une solution d'alcoxyamine **I**lb**** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 125 kg de styrène et 3 kg d'acide acrylique sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 1.5 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

6. Procédé de fabrication du 2A25 : *Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaire Abu / S-AMA : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en solvant.*

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 189 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 870 g d'une solution d'alcoxyamine **I**lb**** à 50% dans l'éthylbenzène et 208 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 45%. Le monomère

résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 47 kg de styrène, 5 kg d'acide méthacrylique et 94 kg d'éthylbenzène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 120°C et contrôlée pendant 2.0 heures jusqu'à polymérisation de 50%
5 des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (joncs) se fait de manière équivalente à celle
10 décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

7 et 8. Procédé de fabrication du 2A08 et 2A09 : Synthèse et récupération de copolymères Abu-AA / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.

15 Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 147 kg d'acrylate de butyle et 3 kg d'acide acrylique sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 766 g d'une solution d'alcoxyamine **Ib** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C
20 pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 128 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion
25 souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de
30 l'OB9.

II. Méthodes de tests

Compatibilité Polymère / (Résine ou Huile)

Afin d'évaluer la compatibilité entre l'huile ou la résine et le polymère, nous réalisons par voie fondue à 150°C un mélange binaire entre la résine (ou
5 l'huile) à caractériser et un copolymère de référence S-ABu-S 0B9.

Pour les résines solides à température ambiante, le mélange contient à 35% en poids de copolymère.

Pour les résines liquides à température ambiante, le mélange contient à 69% en poids de copolymère.

10 Pour les huiles, le mélange contient 85% en poids de copolymère.

Ce mélange est ensuite caractérisé par la mesure des propriétés viscoélastiques (G' , G'' , $\tan \delta$) en fonction de la température à la fréquence de sollicitation de 1Hz.

15 Les températures de transition vitreuse (T_g) des phases ABu et Styène du mélange sont relevées.

En cas de non-compatibilité totale ou partielle de l'huile ou la résine avec le polymère, la température de transition vitreuse de ce composé peut être observée.

20 En cas de compatibilité de l'huile ou la résine avec le polymère, les températures de transition vitreuse de la phase ABu et de la phase Styène sont décalées par rapport aux températures de transition vitreuse des phases ABu et Styène pures. En effet, la T_g correspond à la température pour laquelle on observe l'apparition de mouvement moléculaire : cette température est dépendante de la composition du produit.

25 On peut estimer la proportion de résine dans chacun des blocs par les relations suivantes :

$$\frac{w_{mou}}{Tg_{mou}} = \frac{w_{res\ mou}}{Tg_{res}} + \frac{w_{ABu}}{Tg_{ABu}} \quad \text{avec } w_{mou} = w_{res\ mou} + w_{ABu}$$

$$\frac{w_{dur}}{Tg_{dur}} = \frac{w_{res\ dur}}{Tg_{res}} + \frac{w_{PS}}{Tg_{PS}} \quad \text{avec } w_{dur} = w_{res\ dur} + w_{PS}$$

$$\text{et } w_{res\ mou} + w_{res\ dur} + w_{PS} + w_{ABu} = 1$$

où :

- w res est la fraction en poids totale de résine (ou d'huile) dans le mélange binaire
- wPS est la fraction en poids du bloc polystyrène dans le mélange binaire (soit 85% x la fraction en poids de bloc polystyrène dans le polymère sélectionné –
- 5 35%)
- wABu est la fraction en poids du bloc polyacrylate de butyle dans le mélange binaire (soit 85% x la fraction en poids de bloc polyacrylate de butyle dans le polymère sélectionné – 65%)
- w res mou est la fraction en poids de résine incorporée dans la phase de basse
- 10 Tg (inférieure à 20°C)
- w res dur est la fraction en poids de résine incorporée dans la phase de haute Tg (supérieure à 20°C)
- Tg res est la température de transition vitreuse de la résine mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz
- 15 Tg PS est la température de transition vitreuse du bloc polystyrène mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur
- Tg ABu est la température de transition vitreuse du bloc polyacrylate de butyle mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur
- Tg dur est la température de transition vitreuse dans la phase de haute Tg
- 20 (supérieure à 20°C) mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le mélange binaire
- Tg mou est la température de transition vitreuse dans la phase de basse Tg (inférieure à 20°C) mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le mélange binaire.
- 25 SAFT/PAFT
- Le test SAFT (ou PAFT) mesure la capacité d'un adhésif thermofusible à résister à une force statique de 500 g (ou 100 g) en cisaillement (ou en pelage) sous l'effet d'une montée régulière en température de 0.4°C/min.
- Le SAFT est défini par la température à laquelle on peut observer une
- 30 séparation par glissement vertical parallèle d'une aire de (25 x 25) mm² enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable plane.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET (Polyéthylène téréphtalate) de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le résultat du SAFT est donné en °C. Le type de rupture doit être mentionné.

Tack à la Boucle

10 Le test du tack à la boucle (loop tack) est le test FINAT FTM 9 décrit dans le manuel technique FINAT, Laan Copes Van Cattenbubsh 79, NL 2585 EW LA HAYE (1995) (HMPSA).

15 Ce test caractérise l'adhésion instantanée ou "tack". Le tack est défini comme étant la force requise pour décoller une boucle de PET enduite de HMPSA dont une surface déterminée a été préalablement mise en contact avec une plaque d'acier inoxydable.

20 Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

25 Le test est effectué à l'aide d'un dynamomètre à une vitesse de traction de 300 mm/min dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative.

Le tack à la boucle est quantifié par la valeur de force maximale. Le résultat du test de mesure du tack à la boucle est donné en N/25mm. Le type de rupture doit également être mentionné. Les différents types de rupture sont définis comme suit :

- 30 **Rupture adhésive** : Le HMPSA n'adhère pas sur un des deux substrats.
Rupture cohésive : on observe une rupture dans le joint de colle. Dans ce cas, les deux substrats encollés entraînent une partie du joint lors de la traction.

Rupture mixte : la rupture est indécise et on peut observer sur une même éprouvette les deux types de rupture décrits plus haut.

Tenue au fluage

5 La tenue au fluage est déterminée par le test FTM8 (Manuel FINAT déjà cité). Ce test mesure la capacité d'un HMPSA à résister à une force statique de 1 kgf à une température donnée (à température ambiante dans les exemples donnés.

10 La résistance au cisaillement statique est définie par le temps nécessaire pour séparer par glissement vertical parallèle une aire de (25 x 25) mm² enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable plane.

15 Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le résultat du test de fluage est donné en minutes. Le type de rupture doit être également mentionné.

Pelage à 180°

20 L'adhérence sur l'acier est déterminée par le test FTM1 (Manuel Finat déjà cité). Ce test quantifie le pouvoir adhésif. Ce dernier est défini comme étant la force requise pour enlever une bande de PET enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable.

25 Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

30 La force d'adhésion est mesurée 20 minutes après application et 24 heures après application. Le test est effectué à l'aide d'un appareil de traction,

sous un angle de pelage de 180°, à une vitesse de 300 mm/min dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative.

Le résultat du test de pelage est donné en N/25mm. Le type de rupture doit être mentionné, comme décrit pour le test de tack à la boucle.

5 Les conditions de synthèse du copolymère sont très importantes pour obtenir une séparation entre les blocs de polystyrène et le bloc central de polyacrylate de butyle : cette structuration du matériau est une des bases essentielles des bonnes performances et de la possibilité de formuler de manière contrôlée le copolymère dans le but de produire un HMPSA.

10 Le **graphe 1** montre l'évolution de tangente delta, qui est le rapport du module visqueux sur le module élastique comme mesuré en viscoélasticité, avec la température. Les températures de transition vitreuse de chaque bloc correspondent aux maxima des pics de tan d. Il est aisé de voir que le produit dont les conditions de synthèse sont optimisées de la façon décrite
15 précédemment présente une bien meilleure séparation de phase qu'un produit de nature chimique similaire dont les conditions de synthèse ne sont pas optimisées. L'optimisation des conditions de synthèse se traduit par un écart plus important entre les températures de transition vitreuse des deux blocs et un niveau de tan delta plus faible dans l'intervalle de température compris entre
20 ces transitions.

La réalisation de mélange binaire avec différent type d'huile nous a permis de mettre en évidence que de manière à formuler les copolymères pour obtenir des HMPSA, il convient d'utiliser de façon avantageuse des huiles de type de type triméllitate ou majoritairement naphénique.

25 La réalisation de mélange binaire avec différents types de résines nous a permis de mettre en évidence que de manière à formuler les copolymères pour obtenir les HMPSA, il convient d'utiliser de façon avantageuse des résines à base de collophanes, d'ester de collophane, polyterpène, polyester hydroxylé, terpène styrène, Pentaérythritol ester de résine, résine de terpène phénol.

30 Sur le **graphe 2**, on représente la mesure DMA du copolymère modèle pur, d'une résine adaptée à la formulation de ce copolymère (par exemple ici

Reagem 5110) et d'une résine non adaptée à la formulation de ce polymère (par exemple ici Adtac LV).

Pour l'homme de l'art, il est clair sur cette mesure que l'Adtac LV est faiblement miscible avec le copolymère (apparition d'un pic vers -11°C) et que la partie miscible de cette résine est plus compatible avec les blocs styrènes (décalage important de la Tg haute température) qu'avec la partie Acrylate de butyle (décalage faible avec la température). Au contraire, la résine Réagem 5110 est parfaitement miscible avec le copolymère (pas d'apparition d'un troisième pic) et est plus miscible avec la partie Acrylate de Butyle (décalage important de la Tg basse) qu'avec les blocs de polystyrène (décalage faible de la Tg haute).

A partir de ce choix de composant, il est possible de formuler des adhésifs HMPSA.

Exemple 9

Nous avons réalisé des formulations HMPSA à partir des copolymères dont les propriétés sont données dans le **tableau 1**.

Le copolymère 1A26 a la particularité d'avoir un bloc central acrylate étoilé.

Les DMA de ces trois copolymères sont présentées dans le graphe 3.

Les mélanges sont faits avec de la résine Foral AX et de l'huile TOTM.

Le premier chiffre indique le pourcentage de polymère dans la formulation. Les chiffres entre parenthèses indiquent la proportion de résine et d'huile du complément.

Les mélanges sont faits à environ 180°C avec une agitation mécanique de type turbine.

Le **tableau 2** donne les résultats des tests d'adhésion menés sur ces produits.

Ce type de formulation permet d'obtenir des HMPSA très tackants.

Exemple 10

A partir des polymères précédemment décrits dans le tableau 1, nous avons réalisé des mélanges en remplaçant la résine Foral AX, adaptée aux

copolymères, par une résine Norsolène W90 non adaptée à la formulation de ces copolymères.

Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 3**. Les propriétés de ces mélanges sont notoirement insuffisantes : ils ne peuvent pas être considérés comme des HMPSA satisfaisants.

Exemple 11

Pour ces formulations, nous avons remplacé la résine Foral AX par la résine Dercolyte A115. Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 4**.

Ce type de formulation permet d'avoir des adhésifs ayant une force de pelage, un Saft plus élevé au détriment du tack à la boucle. Ces formulations présentent en outre l'avantage d'avoir un très bon pelage instantané.

Exemple 12

Nous avons réalisé des formulations dans lesquelles les blocs styrènes du copolymère sont fonctionnalisés en copolymérisant avec le styrène soit de l'acide acrylique, soit de l'acide méthacrylique. Les données sur ces copolymères sont regroupées dans le **tableau 5**.

Nous avons formulé ces polymères en utilisant des huiles soit TOTM soit Catenex N956 et des résines soit Foral AX.

Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 6**. Ce type de formulation permet d'obtenir des produits avec des tacks à la boucle élevés tout en ayant des forces de pelage élevées.

Exemple 13

Sur les copolymères qui sont décrits dans le tableau 7, nous comparons les formulations HMPSA que l'on peut obtenir en utilisant un plastifiant adapté à la formulation de tels copolymères, tel TOTM ou Catenex N956, ou un plastifiant non adapté à la formulation de ces produits, telle l'huile Primol 352.

Ces résultats montrent bien que s'il est possible d'obtenir de très bons HMPSA avec les copolymères revendiqués dans l'invention, il convient de veiller à sélectionner les composants de la formulation attentivement.

Tableau 1

Reference	Bloc A	Bloc A %	Bloc B	Mw totale	Mw/Min
0B9	P(Abu)	62	P(S)	329600	2.1
1A01	P(Abu)	70	P(S)	219800	1.98
1A06	P(Abu)	68	P(S)	221540	2.35
1A26	P(Abu)	73	P(S)	283630	2.3

Tableau 2

	Adhésif Standard	1 A26 FORAL AXE 20-(70-30)	1 A26 FORAL AXE 30-(70-30)	1A01 FORAL AXE 20-(70-30)	1A01 FORAL AXE 30-(70-30)	1A06 FORAL AXE 20-(70-30)	1A06 FORAL AXE 30-(70-30)	OB09 FORAL AXE 20-(70-30)	OB09 FORAL AXE 30-(70-30)
Grammage moyen en g-m²	30,00	25,60	24,50	24,95	25,20	24,64	24,95	25	24
	13,00	1,45	1,89	2,00	1,79	1,84	2,00	1,93	2
SAFT INOX en °C	53	52	57	47	55	46	55	43	59
	1,8	1,8	0,0	0,6	1,2	0,0	0,0	1,9	0,6
Fluage INOX en min	10000	88	403	260	298	226	588	162	329
Pelage 180° 20 min en N-25 mm	0,40	9,95	10,53	16,77	16,33	16,43	15,07	13,47	15,87
	0,00	0,91	0,74	1,37	3,63	1,50	0,64	0,76	1,36
type de rupture	stick slip	cohésive	cohésive	mixte cohésive adhésive	adhésive	cohésive	adhésive	cohésive	cohésive
Pelage 180° 24h en N-25 mm	26,85	4,77	8,60	9,35	15,90	10,40	14,40	7,55	17,70
	1,25	0,15	0,85	0,92	1,84	1,56	0,42	0,07	0,28
type de rupture	cohésive	cohésive	cohésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive
Loop Tack en N-25 mm	6,42	22,81	14,40	26,25	19,70	30,30	19,88	26,67	24,60
	1,25	4,89	1,91	3,68	2,82	1,04	1,35	0,06	1,74
Viscosité T=0 en mPas à 163°C	2100	525	1920	375	1220	475	1300	820	6500

Tableau 3

	HV 252101 UN	1A26 NORSOLENE W90 20-70-30	1A26 NORSOLENE W90 30-70-30	1A01 NORSOLENE W90 20-70-30	1A01 NORSOLENE W90 30-70-30	1A06 NORSOLENE W90 20-70-30	1A06 NORSOLENE W90 30-70-30	OB09 NORSOLENE W90 30-70-30
Grammage moyen en g-m ²	30,00 13,00		25,86 1,45	23,91 0,153	23,50 1,46	24,98 1,58	26,10 1,59	26 1
SAFT INOX en °C	53 1,8		50 0,6	42 0,6	46 1	46 0,0	50 0,0	53 2,3
Filage INOX en min	10000		565	240	1043	256	929	15258
Pelage 180° 20 min en N-25 mm type de rupture	0,40 0,00 stick slip		1,50 0,20 stick slip	1,00 0,00 stick slip	0,83 0,06 stick slip	0,27 0,25 stick slip	0,50 0,12 stick slip	0,40 0,10 stick slip
Pelage 180° 24h en N-25 mm type de rupture	26,85 1,25 cohésive		1,10 0,42 stick slip	1,00 0,14 stick slip	0,80 0,00 stick slip	0,50 0,14 stick slip	0,85 0,07 stick slip	0,60 0,28
Loop Tack en N-25 mm	6,42 1,25		3,23 1,50	2,88 0,70	3,53 1,08	4,20 2,93	2,40 1,04	2,28 1,02
Viscosité T=0 en mPas à 163°C	2100		3500	1100	3000	1050	2500	16250

20 Tableau 4

	HV 252101 UN	1A26 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A26 DERCOLYTE A115 30-70-30	1A01 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A01 DERCOLYTE A115 30-70-30	1A06 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A06 DERCOLYTE A115 30-70-30
Grammage moyen en g-m²	30,00 13,00	25 1,30	24,11	25,01 2,00	24,80 1,80	26,71 0,79	24,56 1,57
SAFT INOX en °C	63 1,8	55 1,73	66 0,50	61 0,6	69 1,4	57 1,4	68 1,2
Fluage INOX en min	10000	2151	10000	10000	10000	2255	10000
Pelage 180° 20 min en N-25 mm	0,40 0,0	7,83 3,89	0,67 0,25	6,13 1,9	20,63 6,4	0,13 0,06	3,20 0,7
type de rupture	stick slip	adhésive / cohésive	stick slip adhésive inox	mixte stick slip cohésive	mixte stick slip cohésive	stick slip	stick slip
Pelage 180° 24h en N- 25 mm	26,85 1,25	9 1,98	3,05 0,21	11,20 11,46	22,00 12,30	0,25 0,07	5,00 1,84
type de rupture	cohésive	adhésive / cohésive	stick slip adhésive inox	mixte stick slip cohésive	mixte stick slip cohésive	stick slip	stick slip
Loop Tack en N-25 mm	6,42 1,25	3 1,75	2,23 1,18	5,13 2,00	7,13 3,85	2,68 0,25	4,80 1,37
Viscosité T=0 en mPas à 163°C	2100	1100	3100	887	3200	850	1500

Tableau 5

Reference	Composition 1er bloc	% de 1er bloc	Composition 2 ^{ème} bloc	% de 2 ^{ème} bloc	Mw
2A13	Abu	66	S,AA	34 (S/AA 98/2)	206 530
2A25	Abu	76	S,AMA	24 (S/AMA 93/7)	185 580

25

Tableau 6

	HV 252101 UN	2A13 FORALAX TOTM 20/(70/30)	2A13 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A13 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A25 FORAL AX TOTM 20/(70/30)	2A25 FORAL AX TOTM 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 0/(70/30)	2A25 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)
Grammage moyen en g/m ² écart type	25,15 1,34	25,4 1,8	25,4 1,6	25,1 1,9	25,16 1,83	25,64 1,11	25,28 1,53	26,55 0,89
SAFT INOX en °C écart type	63 1,8	48 0,6	42 0,0	51 0,6	31 1,00	33 0,50	43 1,15	51 0,58
Fluage INOX en min	10000	14	152	833	4	15	91	943
Pelage 180° 20 min sur INOX en N/25 mm écart type type rupture	0,40 0,00 stick slip	13,80 0,95 cohésive	18,17 0,32 cohésive	15,35 4,31 stick slip cohésive	15,87 1,31 cohésive	18,67 1,70 Cohésive	16,80 1,81 cohésive un peu stick slip	21,40 1,56 cohésive stick slip
Pelage 180° 24h sur INOX en N/25 mm écart type type rupture	26,85 1,25 cohésive	4,00 0,14 adhésive inox	14,65 6,15 cohésive adhésive inox	14,50 0,00 cohésive	14,65 0,35 cohésive	19,5 1,41 adhésive stick slip	17,9 2,26 cohésive un peu stick slip	24,6 0,28 cohésive
Loop Tack en N/25 mm écart type	6,42 1,25	24,73 7,57	23,93 6,00	13,58 3,86	31,23 4,04	30,88 3,74	29,90 12,29	17,38 6,55
Viscosité à 163°C T=0 s en mPas	2100	400	750	874	1000	1000	698	1105

Tableau 7

Reference	Composition 1er bloc	% de 1er bloc	Composition 2 ^{ème} bloc	% de 2 ^{ème} bloc	Mw
1A01	Abu	70	S	30	219 800
2A08	Abu,AA	64 (Abu/AA 99/1)	S	36	247 210
2A09	Abu,AA	59 (Abu/AA 99/1)	S	41	216 390

Tableau 8

	1A01 FORAL AXE Catenex N956 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	1A01 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)
Grammage moyen en g/m ² écart type	23,99 1,41	24,18 1,35	24,2 1,15	26,44 1,12	25,45 1,09	25,33 1,55	25,54 1,91	23,9 1,78	24,57 1,12	25,22 1,97	26,23 1,13	
SAFT INOX en °C écart type	48 1,0	26 0,5	36 1,0	52 0,5	49 1,7	25 0,0	27 1,5	54 1,00	50 0,58	34 0,82	25 1,91	
Fluage INOX en min	613	6	30	1740	672	11	17	892	884	39	84	
Pelage 180° 20 min sur INOX en N/25 mm écart type	10,57 6,93	7,23 3,33	0,80 0,69	15,10 2,95	14,43 0,67	1,93 1,96	2,37 1,19	13,27 0,15	1,73* 0,15	8,20 2,05	2,43 0,85	
type rupture	cohésive / stick slip	cohésive	adhésive inox	cohésive stick slip	adhésive inox mixte stick slip	adhésive inox	adhésive inox	cohésive stick slip	stick slip	cohésive	adhésive inox	
Pelage 180° 24h sur INOX en N/25 mm écart type	17,10 1,41	4,95 6,15	2,10 2,26	17,50 0,85	10,05 4,60	1,45 1,63	0,20 0,14	17,55 0,64	3,95 1,20	5,1 0,42	1,2 0,28	
type rupture	adhésive inox	adhésive inox	adhésive inox	cohésive	adhésive inox stick slip	cohésive adhésive inox	cohésive	cohésive	stick slip	cohésive	cohésive	
Loop Tack en N/25 mm écart type	28,93 6,51	20,62 2,21	15,57 0,59	38,53 1,76	20,85 8,06	15,03 1,70	15,80 4,45	33,50 1,49	10,95 3,66	19,28 2,96	19,40 6,23	
Viscosité à 163°C T=0 s en mPas	525	7000	8150	3500	2350	2560	4500	613	2480	1760	8560	

REVENDEICATIONS

1. Copolymère à blocs répondant à la formule suivante :

5 $I-(B)_n-(A)_m$ dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 1, m un entier inférieur ou égal à n, B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) comprenant :

10 - de 90 à 100% en poids d'au moins un monomère (B_1) choisi dans le groupe contenant les acrylates d'alkyles en C1-C12 linéaires ou ramifiés,

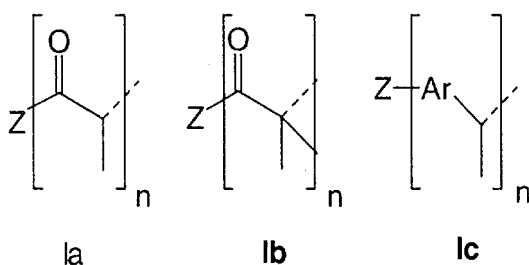
- de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère (B_2) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels,

15 A un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A_0) comprenant :

- de 95 à 100% en poids d'au moins un monomère (A_1) choisi dans le groupe contenant les monomères méthacryliques, styréniques et leurs dérivés,

20 - de 0 à 5 % en poids d'au moins un monomère (A_2) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels de sodium ou de potassium,

le cœur (I) étant un groupement organique répondant à l'une des formules suivantes :



25 dans lesquelles Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14.

2. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3

propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamines, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

5

3. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formules $M^{n+}O_n^-$ dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou d'étain.

10

4. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que B_0 comprend :

- de 92 à 98 % en poids de monomères B_1 et,

15

- de 2 à 8 % en poids de monomères B_2 .

5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que B_2 est de préférence l'acide acrylique.

20

6. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que A_0 comprend

- de 95 à 98 % en poids de monomères A_1 et,

- de 2 à 5 % en poids de monomères A_2 .

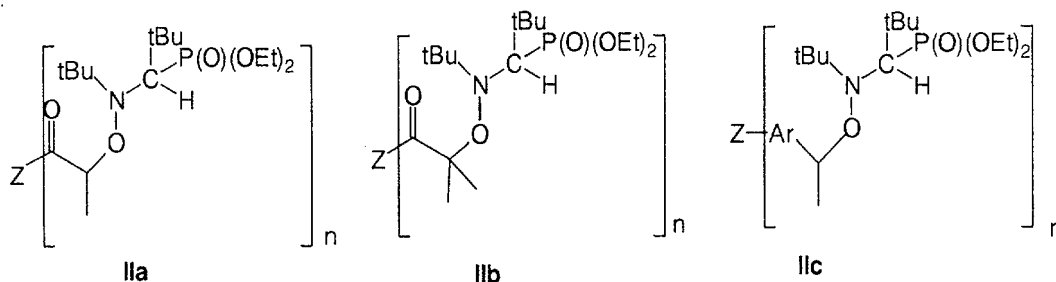
25

7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que A_2 est de préférence l'acide méthacrylique.

8. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B représente de 50 à 95 % en poids du poids total dudit copolymère.

30

9. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B a une Tg inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -30°C.
10. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B a une masse moyenne en poids comprise entre 2000 et 300000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 et un indice de polydispersité compris entre 1 et 3.
11. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que le bloc A a une Tg supérieure à la température ambiante et de préférence supérieure à 90°C.
12. Procédé de préparation du copolymère de l'une quelconque des revendications précédentes par polymérisation radicalaire contrôlée selon le schéma suivant :
- 15 la polymérisation à une température comprise entre 60 et 150°C du mélange B₀ en présence d'une alkoxyamine et d'un agent de contrôle de la polymérisation jusqu'à un taux de conversion de 90%,
l'élimination d'une partie ou de la totalité des monomères B₀ n'ayant pas réagi,
- 20 l'ajout et la polymérisation du mélange A₀,
l'élimination de la totalité des monomères n'ayant pas réagi et récupération du copolymère formé,
caractérisé en ce que la récupération est opérée par l'intermédiaire d'un malaxeur-sécheur à une pression inférieure à 60 mbars, une température produit supérieure à 150°C et à un débit en sortie malaxeur allant de 1 à 15 kg/h.
- 25
13. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'alkoxyamine est choisie parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



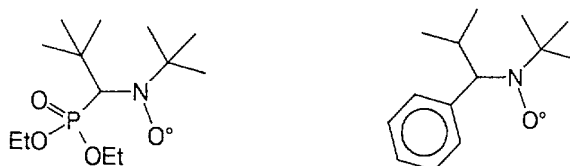
dans lesquelles Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14.

5

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamines, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

15. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formules $M^{n+}O_n^-$ dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou d'étain.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que l'agent de contrôle est choisi parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



25

17. Composition adhésive comprenant :

-de 15 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins un copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 11,

5 -de 35 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins une résine tackifiante,

-de 10 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un plastifiant.

10 **18.** Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce que le plastifiant est choisi parmi les huiles de type trimellitate, comme la tri-octyl trimellitate ou les huiles majoritairement naphthénique telle que la Catenex N956 de Shell.

15 **19.** Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce que la résine tackifiante est choisie dans le groupe comprenant les résines à base de collophanes, d'ester de collophane, de polyterpène, de polyester hydroxylé, de terpène styrène, de terpène Pentaerythritol, ou de terpène phénol (typiquement).

20 **20.** Utilisation de la composition selon l'une des revendications 17 à 19 pour la fabrication de bandes, d'étiquettes ou de rubans adhésifs.

21. Bandes, étiquettes et rubans adhésifs comprenant une composition adhésive selon l'une des revendications 17 à 19.

FIG. 1/3

- Graphe 1** : mesure de $\tan d$ par DMA à 1 Hz entre un copolymère à séparation de phase marquée (\square rectangle) et un copolymère dont les phases ne sont pas bien séparées (Δ triangle).

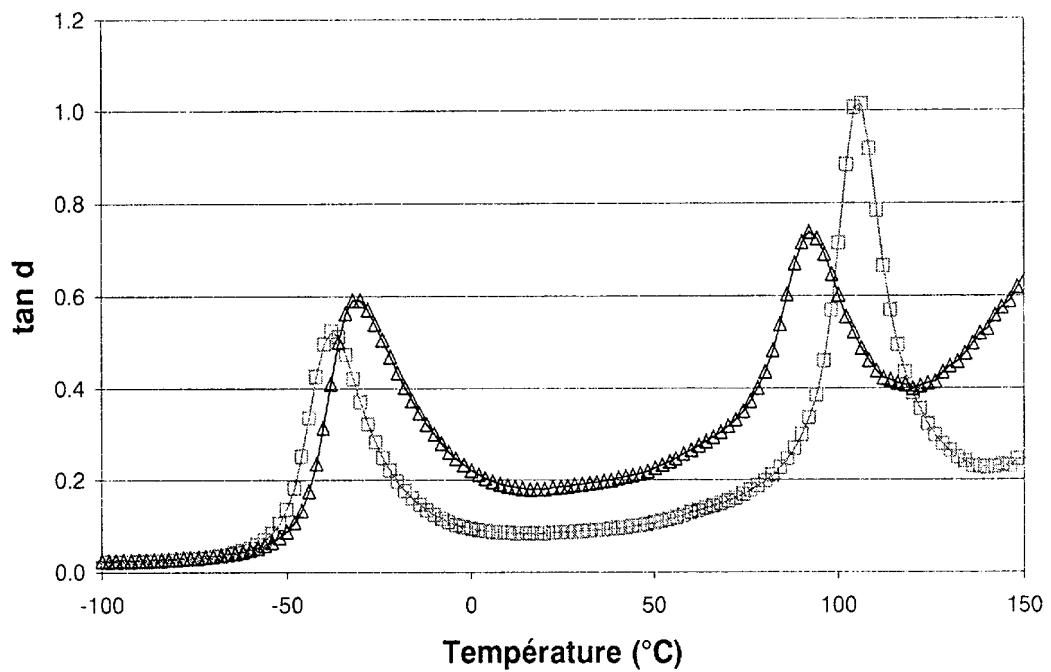
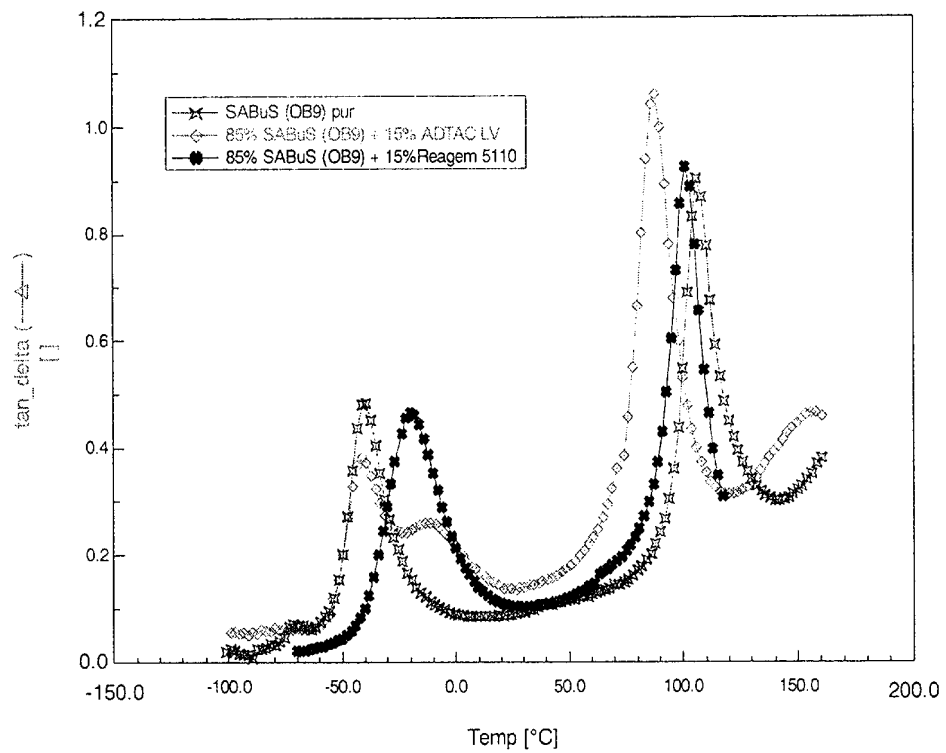


FIG. 2/3

5

Graphe 2 : x bleu SABuS modèle pur, * noir SABuS +Reagem 5110, o rouge Adtac LV.

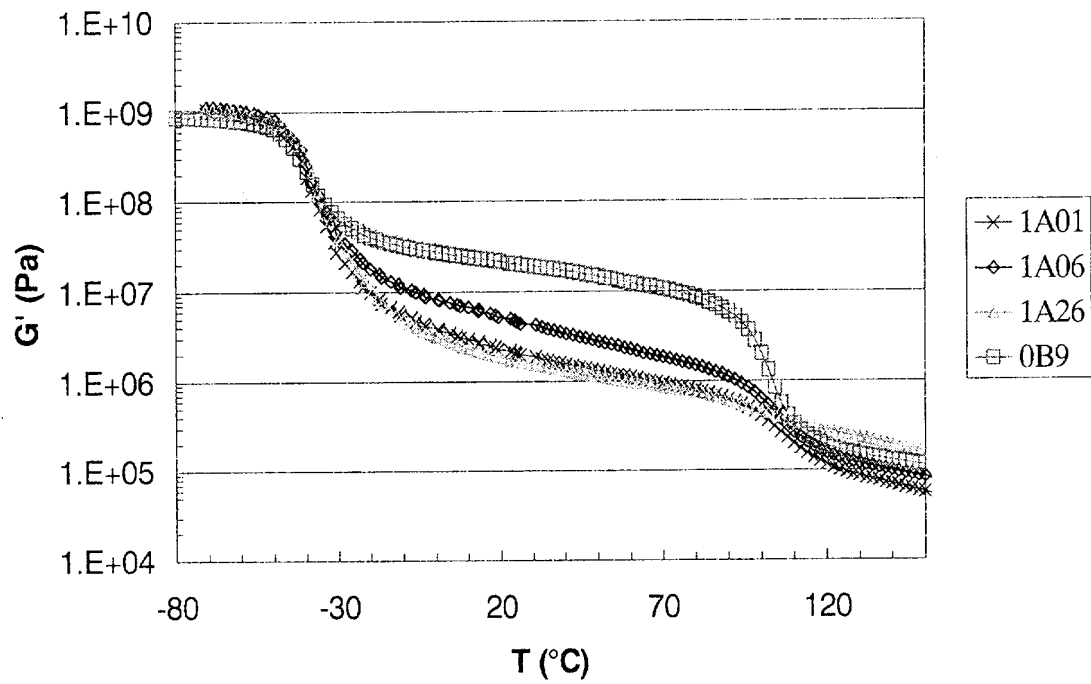


10

FIG. 3/3

5

Graphe 3 : DMA des copolymères de l'exemple 1



10



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 641742
FR 0314505

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 99/03894 A (CIBA GEIGY AG) 28 janvier 1999 (1999-01-28) * page 16 - page 17; revendications 15-17; exemples B13-B17, B27, B28, B30 *	1-21	C08F293/00 C09J153/00 C09J7/02 G09F3/10
D,X	WO 00/71501 A (LE MERCIER CHRISTOPHE ; ATOFINA (FR); GUERRET OLIVIER (FR); ROBIN SOPH) 30 novembre 2000 (2000-11-30) * revendications 33-37; exemple 1D *	1-16	
X	WO 03/046032 A (LION BERTRAND ; OREAL (FR); MOUGIN NATHALIE (FR)) 5 juin 2003 (2003-06-05) * revendications; exemple 2 *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08F C09J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		8 juin 2004	Wirth, M
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0314505 FA 641742**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-06-2004

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9903894 A	28-01-1999	AU 8440798 A	10-02-1999
		DE 69812633 D1	30-04-2003
		DE 69812633 T2	23-10-2003
		WO 9903894 A1	28-01-1999
		EP 0996643 A1	03-05-2000
		JP 2001510208 T	31-07-2001
		TW 404954 B	11-09-2000
		US 6262206 B1	17-07-2001
		US 2001008928 A1	19-07-2001
		US 2001039315 A1	08-11-2001
WO 0071501 A	30-11-2000	FR 2794459 A1	08-12-2000
		AU 4763100 A	12-12-2000
		EP 1178955 A1	13-02-2002
		WO 0071501 A1	30-11-2000
		JP 2003500378 T	07-01-2003
		US 6657043 B1	02-12-2003
WO 03046032 A	05-06-2003	FR 2832719 A1	30-05-2003
		WO 03046032 A2	05-06-2003
		US 2003124074 A1	03-07-2003