

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 06.06.23.

⑫③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : BOSTIK SA Société Anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : GARNIER Claire et COLIN Boris.

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.12.24 Bulletin 24/50.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) : BOSTIK SA Société Anonyme.

○ Demande(s) d'extension :

⑦④ Mandataire(s) : Arkema France.

⑫④ Compositions réticulables à l'humidité et articles auto-adhésifs les contenant.

⑫⑤ Compositions réticulables à l'humidité et articles auto-  
adhésifs les contenant

La présente invention concerne une composition adhé-  
sive réticulable à l'humidité comprenant:

- au moins un polymère silylé (A) ;
- une résine tackifiante (B) ;
- au moins un composé (C) choisi dans le groupe consti-  
tué des

des composés de formule (F1) et leurs dérivés oligo-  
mères/polymères:

R0-O-[Si(OR0)2-O]<sub>t</sub>-R0 (F1)

des composés de formule (F2) :

(F2)

des composés aminopolysiloxanes; et de leurs  
mélanges ;

ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle a une  
température de transition vitreuse allant de -25°C à 20°C.

Figure : Non



## **Description**

### **Titre de l'invention : Compositions réticulables à l'humidité et articles auto-adhésifs les contenant**

#### **DOMAINE DE L'INVENTION**

- [0001] La présente invention a pour objet une nouvelle composition adhésive réticulable à l'humidité, à base d'un polymère silylé.
- [0002] Elle concerne également un article auto-adhésif, notamment un support auto-adhésif qui comprend une couche support revêtue d'une couche auto-adhésive constituée de ladite composition à l'état réticulé. Elle concerne enfin un procédé de fabrication dudit article.

#### **ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE**

- [0003] Les adhésifs sensibles à la pression (également dénommés colles auto-adhésives ou encore, en anglais, "Pressure Sensitive Adhesives" ou PSA) sont des substances qui confèrent à la couche support qui en est revêtue un pouvoir collant immédiat à température ambiante. Souvent désigné par le terme anglais de "tack" ou encore parfois par le terme de "pégosité", ce pouvoir collant immédiat permet l'adhésion instantanée dudit support auto-adhésif à toutes sortes de substrats, sous l'effet d'une pression légère et brève. En raison de son pouvoir adhésif, habituellement évalué par un test de pelage (ou peel, en anglais), ledit support auto-adhésif est alors fermement fixé audit substrat, au moyen d'un joint adhésif.
- [0004] Les PSA sont largement utilisés pour la fabrication d'articles auto-adhésifs, tels que par exemple d'étiquettes auto-adhésives qui sont fixées sur des articles à des fins de présentation d'informations (telles que code barre, dénomination, prix) et/ou à des fins décoratives, que ce soit lors de collages permanents ou temporaires.
- [0005] Les PSA sont également mis en œuvre pour la fabrication de rubans auto-adhésifs d'utilisations variées. On peut citer par exemple, outre le ruban adhésif transparent largement utilisé dans la vie quotidienne : la mise en forme et l'assemblage d'emballages en carton ; la protection de surfaces pour les travaux de peinture, dans la construction ; la fixation et le maintien d'éléments divers tels que panneaux, briques, objets protubérants, dans la construction de bâtiments ou d'édifices ; la fixation et le maintien de parties métalliques ou plastiques ou en verre, plates ou ayant des profils spécifiques, tels des câbles électriques, des films plastiques, des vitres, des tôles, des inscriptions, des logos, des parties de sièges, des tableaux de bord, des parois plastiques ou textiles, des conduits ou des tuyaux de circulation de fluides, notamment dans l'industrie des transports ; le collage des moquettes par rubans adhésifs à double face dans le domaine du bâtiment.

- [0006] En vue de la fabrication d'articles auto-adhésifs (par exemple d'étiquettes et/ou rubans auto-adhésifs), les PSA sont généralement appliqués par des procédés d'enduction en continu sur la totalité de la surface d'une couche support (le cas échéant imprimable) de grandes dimensions, à raison d'une quantité (généralement exprimée en g/m<sup>2</sup>) et désignée ci-après par le terme de "grammage". La couche support est par exemple du papier ou un film constitué d'un matériau polymère à une ou plusieurs couches. La couche de composition auto-adhésive qui recouvre la couche support peut être elle-même recouverte d'une couche anti-adhérente protectrice (souvent dénommée par l'appellation anglaise de "release liner"), par exemple constituée d'un film siliconé. Le système multicouche obtenu est généralement conditionné par enroulement sous forme de larges bobines ayant jusqu'à 2 m de largeur et 1 m de diamètre, qui peuvent être stockées et transportées.
- [0007] Ces systèmes multicouches peuvent être ultérieurement convertis en étiquettes auto-adhésives applicables par l'utilisateur final, au moyen de procédés de transformation qui incluent l'impression des éléments informatifs et/ou décoratifs désirés sur la face imprimable de la couche support, puis la découpe à la forme et aux dimensions souhaitées. La couche anti-adhérente protectrice peut être facilement enlevée sans modification de la couche d'adhésif qui reste fixée sur la couche support. Après séparation de sa couche anti-adhérente protectrice, l'étiquette est appliquée sur l'article à revêtir soit manuellement, soit à l'aide d'étiqueteuses sur des chaînes automatisées de conditionnement.
- [0008] Ces systèmes multicouches peuvent être également transformés en rubans auto-adhésifs par découpe et conditionnement en rouleaux de largeurs et de longueurs déterminées avec découpe ou pré-découpe de formes particulières utiles à leur utilisation finale, comme par exemple pour l'assemblage de pièces de taille variable et de forme variable, dans l'industrie de l'électronique, que ce soit pour des applications dans l'industrie ou par le grand public.
- [0009] On connaît déjà, notamment par les demandes WO 09/106699 et EP2336208, des compositions adhésives réticulables par chauffage, à base de polyuréthane (ou polyéther) à terminaison alkoxysilanes hydrolysables, dont l'enduction sur un support et le chauffage conduit, au terme d'une réaction chimique de réticulation (hydrolyse et condensation) mise en œuvre en présence d'humidité, à l'obtention d'un support auto-adhésif qui présente les propriétés requises de pouvoir adhésif (ou peel) et de tack. Cette réaction de réticulation conduit à la formation d'un joint adhésif qui possède une structure de réseau polymérique tridimensionnel comprenant des liaisons siloxane et qui assure la fixation du support auto-adhésif sur le substrat. Ledit support auto-adhésif peut ainsi être utilisé pour la fabrication d'étiquettes et/ou de rubans auto-adhésifs.
- [0010] Les étiquettes ou rubans auto-adhésifs peuvent être utilisés dans des applications im-

pliquant des températures élevées, telles que par exemple pour la protection, le masquage, l'étiquetage ou la décoration de pièces dans les moteurs de voiture ou les tuyaux d'échappement, pour la protection d'éléments électroniques ou électriques lors des procédés de fabrication, pour l'enveloppement de câble dans les voitures, ou encore pour l'assemblage de produits dans l'industrie du transport. Dans ce type d'applications, il est requis des étiquettes/rubans auto-adhésifs résistant à des températures élevées. Or, il s'avère souvent difficile d'atteindre de bonnes résistances thermiques tout en maintenant de bonnes propriétés adhésives.

[0011] Il existe donc un besoin pour de nouvelles compositions adhésives présentant après réticulation, un compromis entre de bonnes propriétés adhésives (par exemple le pelage 180°), et une bonne tenue au vieillissement notamment dans des conditions contraignantes de température et d'humidité.

[0012] Il existe notamment un besoin pour de nouvelles compositions adhésives présentant après réticulation à une bonne résistance aux températures élevées (par exemple supérieures ou égales à 200°C).

## **DESCRIPTION DE L'INVENTION**

### **Composition**

[0013] La présente invention concerne une composition adhésive réticulable à l'humidité comprenant :

[0014] - au moins un polymère silylé (A) ;

[0015] - une résine tackifiante (B) ;

[0016] - au moins un composé (C) choisi dans le groupe constitué :

[0017] ○ des composés de formule (F1) et leurs dérivés oligomères/polymères:

[0018]  $R^0-O-[-Si(OR^0)_2-O-]_t-R^0$  (F1)

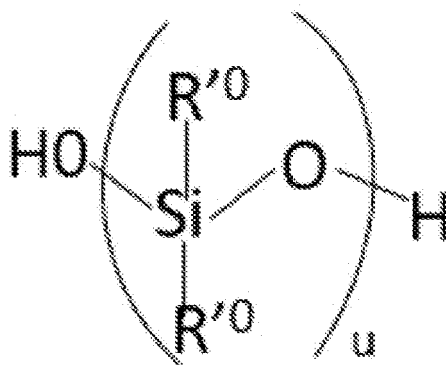
[0019] dans laquelle :

–  $R^0$  est indépendamment choisi parmi les alkyles et les aryles,

– t représente un entier allant de 1 à 20, préférentiellement de 1 à 7 ;

[0020] ○ des composés de formule (F2) :

(F2)



[0021] dans laquelle :

- $R'^0$  est indépendamment choisi parmi les groupes alkyles comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- $u$  est un nombre entier allant de 3 à 5000,

[0022] ○ des composés aminopolysiloxanes; et

[0023] ○ de leurs mélanges ;

[0024] ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle a une température de transition vitreuse allant de  $-25^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ .

[0025] La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) peut être mesurée par analyse mécanique dynamique (DMA). Une méthode préférée est notamment celle mise en œuvre dans la partie expérimentale.

[0026] De préférence, la composition adhésive est telle qu'elle a une température de transition vitreuse allant de  $-25^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ , préférentiellement de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $15^{\circ}\text{C}$ .

### **Polymère silylé (A)**

[0027] Le polymère silylé (A) comprend de préférence au moins un groupe alcoxysilane hydrolysable, et de préférence au moins deux groupes alcoxysilane hydrolysables.

[0028] Le polymère silylé (A) est de préférence un polymère comprenant au moins un, préférentiellement au moins deux groupes hydrolysables de formule (I), en particulier terminal (aux) :

[0029]  $-\text{Si}(\text{R}^4)_p(\text{OR}^5)_{3-p}$  (I)

[0030] dans laquelle :

- $\text{R}^4$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que quand il y a plusieurs radicaux  $\text{R}^4$ , ces derniers soient identiques ou différents ;
- $\text{R}^5$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que quand il y a plusieurs radicaux  $\text{R}^5$ , ces derniers soient identiques ou différents, avec la possibilité que deux

groupements  $OR^5$  puissent être engagés dans un même cycle ; et

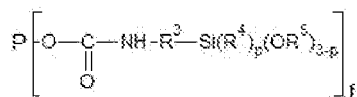
- p est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1.

[0031] Selon l'invention, le polymère silylé peut posséder une chaîne principale polyéther, une chaîne principale polyester, une chaîne principale polyester-polyéther-polyester, une chaîne principale polyéther-polyester-polyéther, une chaîne principale polyoléfine, une chaîne principale polycaprolactone, une chaîne principale polyacrylate, une chaîne principale polycarbonate, une chaîne principale polyéther-polycarbonate, une chaîne principale polyester-polycarbonate, une chaîne principale polyacétal, une chaîne principale polyester-polyamide, une chaîne principale polythioéther, une chaîne principale polyuréthane, une chaîne principale polyester-polyuréthane, une chaîne principale polyéther-polyuréthane, une chaîne principale polyéther-polyester-polyuréthane, une chaîne principale polyoléfine-polyuréthane, une chaîne principale polyéther-polyoléfine-polyuréthane.

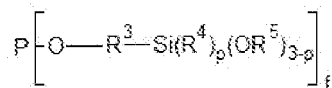
[0032] Le polymère silylé peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 500 à 50 000 g/mol, de préférence allant de 700 à 40 000 g/mol.

[0033] La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères silylés (A) peut être mesurée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, par exemple par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des étalons de type polystyrène.

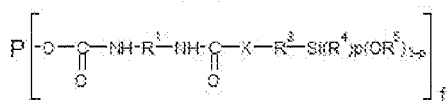
[0034] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère silylé (A) répond à l'une des formules (II), (III) ou (IV) suivantes:



(II)



(III)



(IV)

[0035] dans lesquelles :

- $R^4$ ,  $R^5$  et p ont la même signification que dans la formule (I) décrite ci-dessus,
- P représente un radical polymérique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que oxygène, azote, soufre, silicium, et présentant de préférence une masse molaire en nombre allant de 100 g/mol à 50 000 g/mol, plus particulièrement de 500 g/mol à 40000 g/mol ;

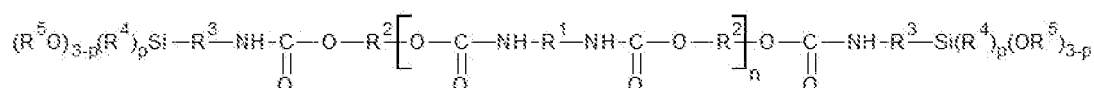
- R<sup>1</sup> représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 5 à 15 atomes de carbone qui peut être aromatique ou aliphatique,
- R<sup>3</sup> représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de carbone,
- X représente un radical divalent choisi parmi –NH–, –NR<sup>7</sup>– ou –S–,
- R<sup>7</sup> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et pouvant également comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, et
- f est un entier allant de 1 à 6, de préférence allant de 2 à 5, de préférence de 2 à 4, de préférence encore allant de 2 à 3.

[0036] De préférence, dans les formules (II), (III) et/ou (IV) ci-dessus, P représente un radical polymérique choisi de manière non limitative parmi les polyéthers, polycarbonates, polyesters, polyoléfines, polyacrylates, polyéther polyuréthanes, polyester polyuréthanes, polyoléfine polyuréthanes, polyacrylate polyuréthanes, polycarbonate polyuréthanes, polyéther/polyester polyuréthanes à blocs.

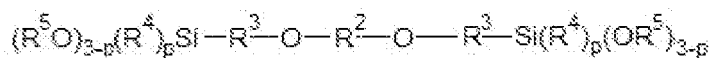
[0037] Par exemple, le document EP 2468783 décrit des polymères silylés de formule (II) dans lesquels P représente un radical polymérique à blocs polyuréthane/polyester/polyéther.

[0038] Selon un mode de réalisation, les polymères silylés (A) sont choisis parmi les polyuréthanes silylés, les polyéthers silylés, et leurs mélanges.

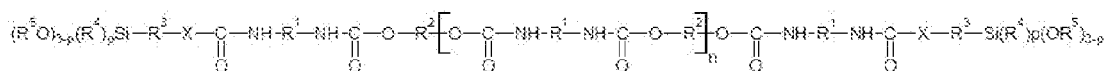
[0039] De préférence, le polymère silylé (A) répond à l'une des formules (II'), (III') ou (IV') :



[0040] (II')



[0041] (III')



[0042] (IV')

[0043] dans lesquelles :

- R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, R<sup>7</sup> et p ont la même signification que dans les formules (II), (III) et (IV) décrites ci-dessus,
- R<sup>2</sup> représente un radical divalent hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que oxygène, azote, soufre, silicium, et présentant de préférence une masse

molaire en nombre allant de 100 g/mol à 48600 g/mol, plus particulièrement de 300 g/mol à 38 600 g/mol, et

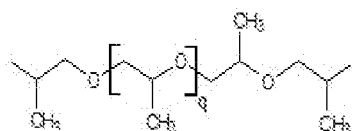
– n est un entier supérieur ou égal à 0.

[0044] Dans les polymères silylés (A) de formules (II'), (III') ou (IV') définies ci-dessus, lorsque le radical  $R^2$  comprend un ou des hétéroatomes, ledit ou lesdits hétéroatomes ne sont pas présents en bout de chaîne. Autrement dit, les valences libres du radical divalent  $R^2$  liées aux atomes d'oxygène voisin du polymère silylé, proviennent chacune d'un atome de carbone. Ainsi, la chaîne principale du radical  $R^2$  est terminée par un atome de carbone à chacune des deux extrémités, ledit atome de carbone présentant alors une valence libre.

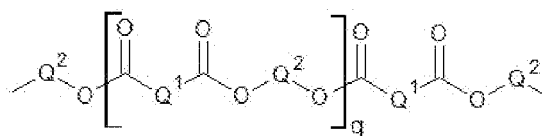
[0045] Selon un mode de réalisation, les polymères silylés (A) sont obtenus à partir de polyols choisis parmi les polyéthers polyols, les polyesters polyols, les polycarbonates polyols, les polyacrylates polyols, les polysiloxanes polyols et les polyoléfines polyols et leurs mélanges, et de préférence encore à partir de diols choisis parmi les polyéthers diols, les polyesters diols, les polycarbonates diols, les polyacrylates diols, les polysiloxanes diols, les polyoléfines diols et leurs mélanges. Dans le cas des polymères de formules (II'), (III') ou (IV') décrites ci-dessus, de tels diols peuvent être représentés par la formule  $HO-R^2-OH$  où  $R^2$  a la même signification que dans les formules (II'), (III') ou (IV').

[0046] Par exemple, parmi les radicaux de type  $R^2$  qui peuvent être présents dans les formules (II'), (III') ou (IV'), on peut citer les radicaux divalents suivants dont les formules ci-dessous font apparaître les 2 valences libres :

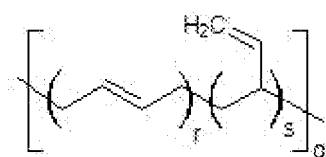
[0047] - dérivé d'un polypropylène glycol :



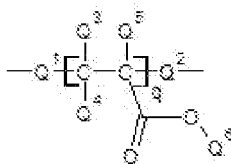
[0048] - dérivé d'un polyester diol :



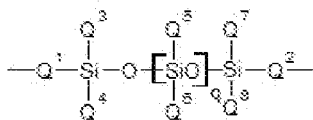
[0049] - dérivé d'un polybutadiène diol :



[0050] - dérivé d'un polyacrylate diol :



[0051] - dérivé d'un polysiloxane diol :



[0052] Dans les formules ci-dessus, la signification des radicaux et indices est la suivante :

[0053] - q représente un entier tel que la masse moléculaire en nombre du radical  $R^2$  va de 100 g/mol à 48600 g/mol, de préférence de 300 g/mol à 18600 g/mol, de préférence encore de 500 g/mol à 12600 g/mol,

[0054] - r et s représentent zéro ou un entier non nul tel que la masse moléculaire en nombre du radical  $R^2$  va de 100 g/mol à 48600 g/mol, de préférence de 300 g/mol à 18600 g/mol, de préférence encore de 500 g/mol à 12600 g/mol, étant entendu que la somme  $r+s$  est différente de zéro,

[0055] -  $Q^1$  représente un radical alkylène divalent aromatique ou aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, présentant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 8 atomes de carbone,

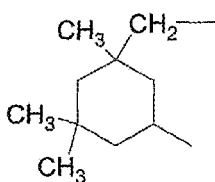
[0056] -  $Q^2$  représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié présentant de préférence de 2 à 36 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 8 atomes de carbone,

[0057] -  $Q^3$ ,  $Q^4$ ,  $Q^5$ ,  $Q^6$ ,  $Q^7$  et  $Q^8$ , représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle ou aromatique, présentant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence encore de 2 à 8 atomes de carbone.

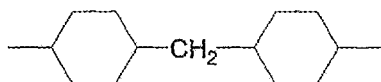
[0058] De préférence, le polymère silylé (A) est tel que le radical  $R^2$  qui apparaît dans les formules (II'), (III') et (IV') représente un radical polyéther, de préférence un radical poly(oxyalkylène), et de manière encore plus préférée un radical dérivé d'un poly-propylène glycol répondant à la formule indiquée plus haut.

[0059] Selon un mode de réalisation,  $R^1$  est choisi parmi l'un des radicaux divalents suivants dont les formules ci-dessous font apparaître les 2 valences libres :

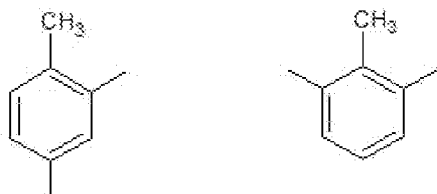
[0060] a) le radical divalent dérivé de l'isophorone diisocyanate (IPDI) :



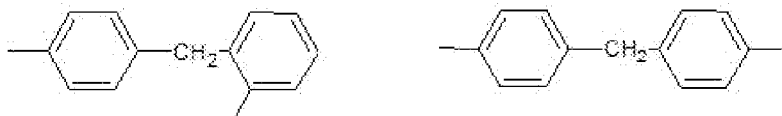
[0061] b) le radical divalent dérivé du dicyclohexylmethane diisocyanate (H12MDI)



[0062] c) le radical divalent dérivé du toluène diisocyanate (TDI)

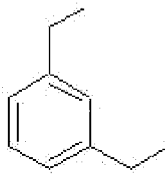


[0063] d) les radicaux divalents dérivés des isomères 4,4' et 2,4'- du diphenylmethane diisocyanate (MDI)



[0064] e) le radical divalent dérivé de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI)-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-

[0065] f) le radical divalent dérivé du m-xylylène diisocyanate (m-XDI)



[0066] Les polymères (A) de formule (II) ou (II') peuvent être obtenus selon un procédé décrit dans les documents EP 2336208 et WO 2009/106699. L'homme du métier saura adapter le procédé de fabrication décrit dans ces deux documents dans le cas de l'utilisation de différents types de polyols. Parmi les polymères répondant à la formule (II), on peut citer :

- GENIOSIL® STP-E10 (disponible auprès de WACKER) : polyéther comprenant deux groupements (I) de type diméthoxy (n égal à 0, p égal à 1 et R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représentent un groupement méthyle) présentant une masse molaire moyenne en nombre de 16 928 g/mol où R<sup>3</sup> représente un groupement méthyle;
- GENIOSIL® STP-E30 (disponible auprès de WACKER) : polypropylène glycol avec 2 fonctions alpha silane de type methyl dimethoxy de masse molaire moyenne en nombre de 24000 g/mol;
- SPUR+® 1050MM (disponible auprès de MOMENTIVE) : polyuréthane comprenant deux groupements (I) de type triméthoxy (n différent de 0, p égal à 0 et R<sup>5</sup> représente un groupement méthyle) présentant une masse molaire

- moyenne en nombre de 16393 g/mol où  $R^3$  représente un groupement n-propyle ;
- SPUR+® Y-19116 (disponible auprès de MOMENTIVE) : polyuréthane comprenant deux groupements (I) de type triméthoxy (n différent de 0 et  $R^5$  représente un groupement méthyle) présentant une masse molaire moyenne en nombre allant de 15000 à 17000 g/mol où  $R^3$  représente un groupement n-propyle ;
  - DESMOSEAL® S XP 2636 (disponible auprès de BAYER) : polyuréthane comprenant deux groupements (I) de type triméthoxy (n différent de 0, p égal à 0 et  $R^5$  représente un groupement méthyle) présentant une masse molaire moyenne en nombre de 15038 g/mol où  $R^3$  représente un groupement n-propylène.
- [0067] Les polymères (A) de formule (III) ou (III') peuvent être obtenus par hydrosilylation de polyéther diallyléther selon un procédé décrit par exemple dans le document EP 1829928.
- [0068] Parmi les polymères répondant à la formule (III), on peut citer :
- [0069] - le polymère MS SAX® 530 (disponible auprès de KANEKA) correspondant à un polyéther comprenant deux groupements (I) de type triméthoxy (p égal à 1 et  $R^4$  et  $R^5$  représentent un groupement méthyle) ayant une masse molaire moyenne en poids allant de 14000 à 16000 g/mole ;
- [0070] - le polymère MS SAX® 260 (disponible auprès de KANEKA) correspondant à un polyéther comprenant deux groupements (I) de type diméthoxy (p égal à 1,  $R^4$  et  $R^5$  représentent un groupement méthyle) présentant une masse molaire moyenne en poids de 16000 à 18000 g/mol où  $R^3$  représente un groupement éthyle ;
- [0071] - le polymère MS S303H (disponible auprès de KANEKA) correspondant à un polyéther comprenant trois groupements (I) de type diméthoxy (p est égal à 1 et  $R^4$  représente un groupement méthyle) ayant une masse moléculaire moyenne en poids d'environ 22 000 Dalton.
- [0072] Les polymères silylés (A) de formule (IV) ou (IV') peuvent par exemple être obtenus par réaction de polyol(s) avec un ou des diisocyanate(s) suivie d'une réaction avec des aminosilanes ou des mercaptosilanes. Un procédé de préparation de polymères de formule (IV) ou (IV') est décrit dans le document EP 2 583 988. L'homme du métier saura adapter le procédé de fabrication décrit dans ce document dans le cas de l'utilisation de différents types de polyols.
- [0073] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition adhésive comprend au moins un polymère silylé (A) de formule (II) et/ou (II') ou au moins un polymère silylé de formule (III) et/ou (III').
- [0074] Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré de l'invention, le polymère

silylé est un polymère silylé de formule (II') dans laquelle  $R^2$  est un radical divalent dérivé d'un polyéther, de préférence d'un poly(oxyalkylène) diol, et encore plus particulièrement d'un polypropylène glycol.

[0075] De préférence, la composition adhésive selon l'invention comprend de 5% à 80% en poids de polymère(s) silylé(s) (A), préférentiellement de 15% à 70% en poids, et encore plus préférentiellement de 20% à 60% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

### **Résine tackifiante (B)**

[0076] La composition adhésive selon l'invention comprend également au moins une résine tackifiante (B).

[0077] Ladite résine peut être toute résine compatible avec le ou les polymère(s) silylé(s) (A).

[0078] On entend désigner par les termes "résine tackifiante compatible" une résine tackifiante qui, lorsqu'elle est mélangée dans les proportions 50%/50% avec le (ou les) polymère silylé (A), donne un mélange substantiellement homogène.

[0079] La température (ou point) de ramollissement est déterminée conformément au test normalisé ASTM E28 dont le principe est le suivant : un anneau en laiton de diamètre environ 2 cm est rempli de la résine à tester à l'état fondu. Après refroidissement à température ambiante, l'anneau et la résine solide sont placés horizontalement dans un bain de glycérine ou autre thermostaté dont la température peut varier de 5°C par minute. Une bille d'acier de diamètre environ 9,5 mm est centrée sur le disque de résine solide. La température de ramollissement est – durant la phase de montée en température du bain à raison de 5°C par minute – la température à laquelle le disque de résine flue d'une hauteur de 25,4 mm sous le poids de la bille.

[0080] La résine tackifiante (B) a de préférence une température de ramollissement allant de 60°C à 115°C, plus préférentiellement de 80°C à 110°C.

[0081] Les résines (B) sont avantageusement choisies parmi :

[0082] - (i) les résines terpéniques ;

[0083] - (ii) les résines obtenues par un procédé comprenant la polymérisation d'alpha-méthyl styrène, ledit procédé pouvant également comprendre une réaction avec des phénols ;

[0084] - (iii) les colophanes d'origine naturelle ou modifiées, (telles que par exemple la colophane extraite de la gomme de pins, la colophane de bois extraite des racines de l'arbre et leurs dérivés hydrogénés, dimérisés, polymérisés ou estérifiés par des monoalcools ou des polyols, comme le glycérol ou le pentaérythritol) ;

[0085] - (iv) les résines hydrocarbonées aliphatiques éventuellement partiellement ou totalement hydrogénées,

[0086] - (v) les résines hydrocarbonées cycloaliphatiques éventuellement partiellement ou

totalelement hydrogénées ;

[0087] - (vi) les résines hydrocarbonées aliphatiques ou cycloaliphatiques modifiées aromatique, éventuellement partiellement ou totalement hydrogénées,

[0088] - (vii) les résines acryliques ayant une viscosité à 100°C inférieure à 100 Pa.s ; et

[0089] - (viii) les mélanges de ces résines.

[0090] Les résines terpéniques couvrent notamment les résines synthétisées par (co)-polymérisation d'un ou plusieurs monomères terpènes tels que par exemple l' $\alpha$ -pinène, la  $\beta$ -pinène, le D-Limonène ; les résines synthétisées par copolymérisation d'un ou plusieurs monomères terpènes avec un ou plusieurs monomères non terpène, par exemple choisi parmi le styrène, le méthylstyrène, l'isoprène, etc.. ; les résines terpènes-phénoliques ; et leurs dérivés partiellement ou totalement hydrogénés.

[0091] Les résines synthétisées par (co)polymérisation d'un ou plusieurs monomères terpènes sont connues sous la dénomination polyterpènes.

[0092] Les résines terpènes-phénoliques, (ou encore appelées terpènes-phénols) sont typiquement obtenues par polymérisation d'hydrocarbures terpéniques et de phénols, en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts.

[0093] Parmi les résines terpènes, les résines terpènes-phénoliques sont préférées.

[0094] Parmi les résines terpéniques, on peut notamment citer la Dercolyte® M105 disponible auprès de la société « Dérivés Résiniques et Terpéniques ou DRT » (qui est une résine polyterpène ayant une température de ramollissement de 105°C), la Dertophène® T105 commercialisée par DRT (qui est une résine terpène-phénolique ayant une température de ramollissement de 105°C), la Dertophène® H150 disponible auprès de la même société de masse molaire Mn égale à environ 630 D, la Sylvalite 1105 commercialisée par Kraton (qui est une résine terpène-phénolique ayant une température de ramollissement de 105°C), la PICCO® AR-85 disponible auprès de la société EASTMAN (ayant un point de ramollissement de 85°C), la « PICCO® AR-100 » également disponible auprès de la société EASTMAN (ayant un point de ramollissement de 100°C).

[0095] Parmi les résines de type (ii), on trouve notamment Cleartack® W100 disponible auprès de la société Cray Valley, qui est obtenue par polymérisation d'alpha-méthyl styrène sans action de phénols, avec une masse molaire en nombre de 900 Da ; Sylvarez® 510 qui est également disponible auprès de la société Arizona Chemical avec une masse molaire Mn d'environ 1740 Da, dont le procédé d'obtention comprend également l'ajout de phénols.

[0096] Parmi les résines de type (iii), on peut par exemple citer Sylvalite® RE 100 qui est un ester de collophane et de pentaeréthritol disponible auprès de la société Arizona Chemical et de masse molaire Mn environ 1700 Da.

[0097] Les résines hydrocarbonées aliphatiques éventuellement partiellement ou totalement

hydrogénées sont bien connues de l'homme du métier. Il s'agit de résines issues de la polymérisation de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant par exemple 5 atomes de carbone (qui peuvent par exemple être issus de coupes pétrolières ou autres), suivie d'une éventuelle étape d'hydrogénation (totale ou partielle).

[0098] Les résines hydrocarbonées cycloaliphatiques partiellement ou totalement hydrogénées sont bien connues de l'homme du métier. Il s'agit de résines issues de la polymérisation de mélanges d'hydrocarbures cycloaliphatiques insaturés ayant par exemple 10 atomes de carbone (qui peuvent par exemple être issus de coupes pétrolières ou autres), suivie d'une éventuelle étape d'hydrogénation (totale ou partielle). Elles peuvent notamment être obtenues à partir de dicyclopentadiène et de leurs dérivés (méthyldicyclopentadiène, diméthyldicyclopentadiène, ...). Parmi les résines hydrocarbonées cycloaliphatiques, les résines DCPD (dicyclopentadiène) sont particulièrement préférées.

[0099] Les résines hydrocarbonées aliphatiques ou cycloaliphatiques modifiées aromatique peuvent être issues de la copolymérisation d'oléfines aliphatiques (par exemple en C5) ou cycloaliphatiques, et d'oléfines aromatiques (par exemple en C9), suivie d'une éventuelle étape d'hydrogénation (totale ou partielle), la teneur en oléfines aliphatiques ou cycloaliphatiques étant majoritaire par rapport aux oléfines aromatiques.

[0100] On peut par exemple citer l'Eastotac® H100W (résine C5 hydrogénée) de la société Eastman ayant un point de ramollissement de 100°C, la résine Escorez® 5400 de la société Exxon Chemicals (résine DCPD hydrogénée) ayant un point de ramollissement de 100°C, la Sukorez® SU 100 (résine DCPD hydrogénée) de Kolon ayant un point de ramollissement de 105°C.

[0101] De préférence, la résine tackifiante (B) est choisie parmi les résines terpènes, et encore plus préférentiellement parmi les résines terpènes-phénoliques.

[0102] De préférence, la composition adhésive selon l'invention comprend de 15% à 90% en poids de résine(s) tackifiante(s) (B), préférentiellement de 30% à 80% en poids, et encore plus préférentiellement de 40% à 70% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

### **Composé (C)**

[0103] Le composé (C) est choisi dans le groupe constitué :

[0104] ○ des composés de formule (F1) et leurs dérivés oligomères/polymères:

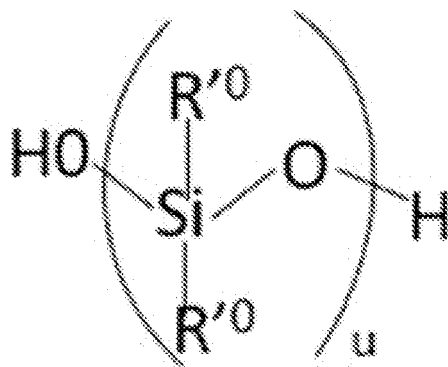
[0105]  $R^0-O-[-Si(OR^0)_2-O-]_t-R^0$  (F1)

[0106] dans laquelle :

- $R^0$  est indépendamment choisi parmi les alkyles et les aryles,
- t représente un entier allant de 1 à 20, préférentiellement de 1 à 7 ;

[0107] ○ des composés de formule (F2) :

(F2)



[0108] dans laquelle :

- $R'^0$  est indépendamment choisi parmi les groupes alkyles comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- $u$  est un nombre entier allant de 3 à 5000,

[0109] ○ des composés aminopolysiloxanes; et

[0110] ○ de leurs mélanges.

### **Composés de formule (F1) et leurs dérivés**

[0111] Dans la formule (F1) susmentionnée, les groupes  $R^0$  peuvent être identiques ou différents. Ceci est également vrai pour différentes unités répétitives  $t$ ,  $R^0$  peuvent être identiques ou différents.

[0112] Les dérivés oligomères/polymères des composés de formule (F1) peuvent typiquement être obtenus par partielle hydrolyse et partielle condensation des composés de formule (F1). Ceci peut être effectué par ajout d'eau et de quantités catalytiques d'acide (tel que par exemple HCl). Certains groupes -OR hydrolysés rejettent alors de l'eau et les silanols intermédiaires réagissent par condensation pour former des liaisons Si-O-Si et de l'eau.

[0113] De préférence, les composés de formule (F1), et leurs dérivés oligomères/polymères sont ceux dans laquelle :

[0114] -  $R^0$  est choisi parmi l'éthyle, le n-propyle, le butyle, ou l'isopropyle ; et/ou

[0115] -  $t$  représente un entier allant de 1 à 20.

[0116] De façon encore plus préférée, les composés de formule (F1), et leurs dérivés oligomères/polymères, sont ceux dans laquelle :

[0117] -  $R^0$  est un éthyle ; et/ou

[0118] -  $t$  est un entier allant de 2 à 7.

[0119] Les composés (C) peuvent être choisis parmi les tétra-ethoxyorthosilicate, les tétra-propoxyorthosilicate, les tétra-isopropoxyorthosilicate, les tétra-butoxyorthosilicate, leurs dérivés oligomères/polymères, et leurs mélanges.

[0120] De préférence, les composés (C) sont choisis parmi les tétra-ethoxyorthosilicate,

leurs dérivés oligomères/polymères, et leurs mélanges.

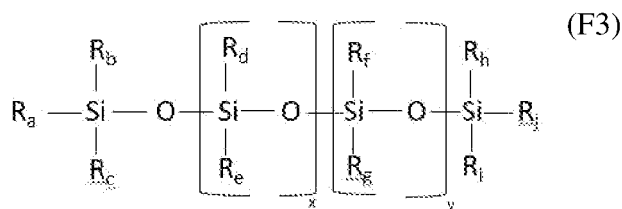
- [0121] De tels composés sont par exemple commercialisés par Wacker sous la dénomination Wacker® silicate TES 40 WN (tetraéthoxyorthosilicate partiellement oligomérisé), ou encore par Evonik sous la dénomination Dynasylan® 40 commercialisé (tetraéthoxyorthosilicate partiellement oligomérisé), ou encore le TES28 commercialisé par Wacker (CAS 78-10-4, R = ethyle, et n = 1).

### Composés de formule (F2)

- [0122] Dans la formule (F2) susmentionnée, les groupes R'<sup>0</sup> peuvent être identiques ou différents. Ceci est également vrai pour différentes unités répétitives u, R'<sup>0</sup> peuvent être identiques ou différents.
- [0123] Le composé de formule (F2) peut avoir une masse moléculaire en nombre allant de 100 à 300 000 g/mol, de préférence de 200 à 100 000 g/mol, et encore plus préférentiellement de 500 à 50 000 g/mol.
- [0124] La masse moléculaire en nombre des composés de formule (F2) peut être mesurée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, par exemple par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des étalons par exemple de type polystyrène.
- [0125] Les composés de formule (F2) sont de préférence ceux dans laquelle :
- R'<sup>0</sup> est indépendamment choisi parmi les groupes alkyles comprenant de 1 à 2 atomes de carbone ;
  - u est un nombre entier allant de 5 à 3000.
- [0126] Les composés de formule (F2) sont notamment commercialisés par la société CHT sous la dénomination HANSA SFA 92135 ou HANSA SFA 92013.

### Aminopolysiloxanes

- [0127] Les aminopolysiloxanes sont des polysiloxanes fonctionnalisés par au moins un groupement amino. Le terme « groupement amino » inclut un groupe fonctionnel amine primaire, amine secondaire ou amine tertiaire.
- [0128] Les aminopolysiloxanes ont de préférence la formule (F3) suivante :



- [0129] dans laquelle :
- R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup>, R<sup>i</sup>, ou R<sup>j</sup>, représentent indépendamment les uns des autres, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe aryle, un groupe cycloaliphatique, un groupe alcoxy, un groupe -NR<sup>p</sup>R<sup>q</sup> avec R<sup>p</sup> et R<sup>q</sup> représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué, un radical aryle;

- x représente un nombre entier allant de 1 à 100 ;
  - y représente un nombre entier allant de 1 à 1 000.
- [0130] caractérisée en ce qu'au moins un des groupes  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$ ,  $R^h$ ,  $R^i$ , ou  $R^j$ , représente un groupe  $-NR^pR^q$  avec  $R^p$  et  $R^q$  représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué, un radical aryle.
- [0131] Les aminopolysiloxanes de formule (F3) sont de préférence ceux dans laquelle :
- $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$ ,  $R^h$ ,  $R^i$ , ou  $R^j$ , représentent indépendamment les uns des autres un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de un à deux atomes de carbone, un groupe alcoxy, un groupe  $-NR^pR^q$  avec  $R^p$  et  $R^q$  représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué, un radical aryle;
  - x représente un nombre entier allant de 1 à 100 ;
  - y représente un nombre entier allant de 1 à 1000.
- [0132] Parmi les aminopolysiloxanes, on peut par exemple citer le (2-aminoethyl)methylpolysiloxane, le (3-aminopropyl)methylpolysiloxane, le (2-aminoethyl-3-aminopropyl)methylpolysiloxane, le (3-2-aminoethylamino)propyl)methylsiloxane, le (6-aminohexyl)methylpolysiloxane, et leurs mélanges.
- [0133] Parmi les composés de formule (F3), on peut par exemple citer le HANSA SFA 8030 ou le HANSA SFA 8018 commercialisés par la société CHT.
- [0134] De préférence, le composé (C) est choisi parmi les composés de formule (F1) susmentionnée et leurs dérivés oligomères/polymères.
- [0135] De préférence, les composés (C) sont choisis parmi les tétra-ethoxyorthosilicate, leurs dérivés oligomères/polymères, et leurs mélanges.
- [0136] De préférence, la composition adhésive selon l'invention comprend de 1% à 50% en poids de composés (C), préférentiellement de 4% à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 5% à 20% en poids par rapport au poids total de ladite composition.
- Catalyseur de réticulation (D)**
- [0137] De préférence, la composition adhésive selon l'invention comprend également au moins un catalyseur de réticulation (D).
- [0138] Ce dernier peut être tout catalyseur connu par l'homme du métier pour la condensation de silanol.
- [0139] Le catalyseur de réticulation (D) peut être choisi dans le groupe constitué :
- [0140] (D1) des composés organo-métalliques,
- [0141] (D2) des amines, et
- [0142] (D3) des acides et de leurs dérivés,

[0143] ainsi que de leurs mélanges.

[0144] Il peut s'agir également d'un mélange de catalyseurs appartenant au même groupe (D1), (D2) ou (D3) (par exemple un mélange de plusieurs amines), ou un mélange de catalyseurs appartenant à au moins 2 groupes différents choisis parmi les groupes (D1), (D2) et (D3) (par exemple un mélange d'une amine et d'un composé organo-métallique).

[0145] Dans le cadre de l'invention, on entend par « composés organo-métalliques », des composés comprenant un radical organique et au moins un métal. Dans le cadre de l'invention, on entend par « radical organique », un radical comprenant au moins un atome de carbone.

[0146] (D1) Composés organo-métalliques :

[0147] Les composés organo-métalliques peuvent comprendre les composés organométalliques (composés comprenant au moins une liaison covalente métal-carbone), les alcoolates métalliques, les carboxylates métalliques, et les complexes de coordination métalliques avec un (des) ligand(s) organique(s).

[0148] A titre d'exemple de ligand organique, on peut citer l'acétylacétonate et les oximes.

[0149] L'atome métallique des composés organo-métalliques peut être tout atome métallique connu de l'homme du métier, et peut en particulier être choisi parmi l'étain, l'aluminium, le zinc, le cobalt, le fer, le nickel, le bismuth, le titane, ou le zirconium. Les composés organo-métalliques peuvent d'ailleurs comprendre plusieurs atomes métalliques.

[0150] Composés comprenant au moins une liaison covalente métal-carbone :

[0151] Les composés comprenant au moins une liaison covalente métal-carbone (composés organométalliques) peuvent être des carboxylates de composés organométalliques, choisis dans le groupe constitué du dilaurate de dibutyle étain (DBTL), du diacétate de dibutyle étain, du diéthylhexanoate de dibutyle étain, du dinéodécanoate de dioctyle étain (par exemple disponible sous la dénomination TIB KAT® 223 auprès de la société TIB CHEMICALS), du dioléate de dibutyle étain, du benzylmaléate de dibutyle étain, du diacétate de diphenyle étain, et de leurs mélanges.

[0152] Les alcoolates métalliques peuvent être choisis dans le groupe constitué du tétrabutanolate de titane, du tétraisopropylate de titane, du tétrabutanolate de zirconium, du tétraisopropylate de zirconium, et de leurs mélanges.

[0153] Les carboxylates métalliques peuvent être choisis dans le groupe constitué du 2-éthylcaproate de zinc, du diacétate de zinc, du dinéodécanoate de zinc, du diundécenoate de zinc, du diméthacrylate de zinc, de l'acétylacétonate de cobalt, du diacétate de cobalt, de l'acétylacétonate de fer, du diacétate de fer, de l'acétylacétonate de nickel, du diacétate de nickel, de l'acétate de bismuth, du trioctanoate de bismuth, du dinéodécanoate de bismuth, du dinéodécanoate de zinc et de bismuth, et de leurs

mélanges.

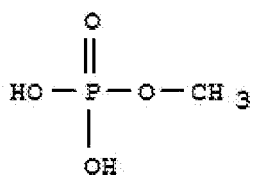
- [0154] Les complexes de coordination métalliques avec un(des) ligand(s) organique(s) peuvent être choisis dans le groupe constitué de l'acétylacétonate de zinc, de l'acétylacétonate de titane (par exemple disponible commercialement sous la dénomination TYZOR ® AA75 auprès de la société DORF KETAL), du tétraacétylacétonate de titane, du trisacétylacétonate d'aluminium, des chélates d'aluminium tel que par exemple le mono-acétylacétonate bis-(éthylacétoacétate) (par exemple disponible commercialement sous la dénomination K-KAT ® 5218 auprès de la société KING INDUSTRIES), du tétraacétylacétonate de zirconium, du diisopropoxybis(éthylacétonato)titane, et de leurs mélanges.
- [0155] (D2) Amines :
- [0156] Les amines peuvent être des amines primaires, des amines secondaires ou des amines tertiaires.
- [0157] De préférence, les amines sont choisies dans le groupe constitué de la triéthylamine, de la tributylamine, de la tétraméthylguanidine, du 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undécène, du 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, du 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène, de la N,N-bis(N,N-diméthyl-2-aminoéthyl)méthylamine, de la N,N-diméthylcyclohexylamine, de la N,N-diméthylphénylamine, de la N-éthylmorpholine, et de leurs mélanges.
- [0158] (D3) Catalyseurs acides et leurs dérivés :
- [0159] Les catalyseurs acides peuvent être choisis parmi les catalyseurs acides inorganiques, les catalyseurs acides organiques, et leurs mélanges.
- [0160] Parmi les catalyseurs acides inorganiques, on peut par exemple citer l'acide phosphorique ou orthophosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, ou l'acide sulfurique.
- [0161] Les catalyseurs acides organiques peuvent être choisis parmi les acides sulfoniques, les acides carboxyliques, les organophosphates acides, les organophosphonates acides, les acides phosphoniques, et leurs mélanges.
- [0162] De préférence, les catalyseurs acides organiques et inorganiques ont un pKa inférieur ou égal à 6, de préférence inférieur ou égal à 4, avantageusement inférieur ou égal à 2, avantageusement inférieur ou égal à 0.
- [0163] Les acides sulfoniques peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement substitués (par exemple substitués par au moins un substituant choisi parmi les halogènes (tels que le fluor), les hydroxyles, les alkyles, les amines, et leurs mélanges), et peuvent être mono- ou disulfoniques.
- [0164] Les acides sulfoniques peuvent être choisis parmi les acides N-alkylaminoalkylsulfoniques et les acides N,N-dialkylaminoalkylsulfoniques (zwitterions), tels que par exemple l'acide 2-(N-Morpholino)éthanesulfonique, l'acide

3-(N-morpholino)propanesulfonique, l'acide 4-[N-morpholino]butanesulfonique, l'acide 1,4-pipérazinediéthanesulfonique, l'acide N-2-hydroxyéthylpipérazine-N'-2-éthanesulfonique, l'acide 2-(N-morpholino)éthanesulfonique, l'acide N-Morpholinométhanesulfonique, l'acide N-(2-hydroxyéthyl)pipérazine-N'-méthanesulfonique, l'acide pipérazine-N,N'-bis(méthanesulfonique), l'acide cyclohexylaminométhanesulfonique, l'acide N-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]-aminométhanesulfonique, l'acide N,N-bis(2-hydroxyéthyl)aminométhanesulfonique ; l'acide para-toluène sulfonique ; l'acide benzène sulfonique ; l'acide méthanesulfonique ; l'acide dodécylbenzène sulfonique ; l'acide dodécylbenzène disulfonique ; l'acide dinonylnaphtalène disulfonique ; l'acide dinonylnaphtalène sulfonique ; l'acide trifluorométhylsulfonique ; et leurs mélanges.

[0165] En particulier, les acides sulfoniques sont choisis parmi l'acide para-toluène sulfonique, l'acide benzène sulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide dodécylbenzène sulfonique, l'acide dodécylbenzène disulfonique, l'acide dinonylnaphtalène disulfonique, l'acide dinonylnaphtalène sulfonique, l'acide trifluorométhylsulfonique, et leurs mélanges.

[0166] Parmi les catalyseurs acides carboxyliques, on peut par exemple citer l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide maléïque, l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide benzoïque, l'acide citrique, l'acide glycolique, et leurs mélanges.

[0167] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par «organophosphate acide », un ester de l'acide phosphorique comprenant au moins un radical –OH. Par exemple, le phosphate de méthyle est un organophosphate acide comprenant deux radicaux –OH et a la structure suivante :



[0168] En particulier, les organophosphates acides ont la formule suivante :

[0169]  $(\text{RO})_g - (\text{P}=\text{O}) - (\text{OH})_h$

[0170] dans laquelle :

- R est un radical organique, en particulier un radical choisi parmi les alkyles en C1-C22, linéaire ou ramifiés, les cycloalkyles, les aryles, et leurs mélanges (lesdits groupes alkyles, cycloalkyles et aryles étant éventuellement substitués); et

- g et h sont des nombres entiers, avec  $g + h = 3$  et  $h = 1$  ou  $2$ .
- [0171] Les organophosphates acides, peuvent par exemple être choisis dans le groupe constitué des mono- ou dialkyle phosphates acides en C1-C22 et de leurs mélanges, tel que par exemple le phosphate de butyle, le phosphate de dibutyle, le phosphate de di-(2-éthylhexyle), le phosphate de 2-éthylhexyle et leurs mélanges ; des phosphates de mono-, ou diaryle, et de leurs mélanges, tel que par exemple le phosphate de monophényle, le phosphate de diphenyle et leurs mélanges ; des alkyle-phényle phosphates ; et de leurs mélanges.
- [0172] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par «organophosphonate acide», un composé phosphoré ayant la formule générale suivante :
- [0173]  $R'-(P=O)-(OH)(OR'')$
- [0174] dans laquelle  $R'$  et  $R''$  sont des radicaux organiques, de préférence choisis indépendamment l'un de l'autre, parmi les alkyles en C1-C22, linéaire ou ramifiés, les cycloalkyles, les aryles, et leurs mélanges (lesdits groupes alkyles, cycloalkyles et aryles étant éventuellement substitués).
- [0175] Parmi les organophosphonates acides, on peut par exemple citer les mono alkyle phosphonates acides en C1-C22.
- [0176] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « acide phosphonique», un composé phosphoré ayant la formule générale suivante :
- [0177]  $R'''-(P=O)-(OH)_2$
- [0178] dans laquelle  $R'''$  est un radical organique, de préférence choisi parmi les alkyles en C1-C22, linéaire ou ramifiés, les cycloalkyles, les aryles, et leurs mélanges (lesdits groupes alkyles, cycloalkyles et aryles étant éventuellement substitués).
- [0179] Parmi les acides phosphoniques, on peut par exemple citer les acides N-alkylaminoalkylphosphoniques (zwitterions), les acides N,N-dialkylaminoalkylphosphoniques (zwitterions), les alkylphosphoniques en C1-C20 tels que par exemple l'acide méthylphosphonique, l'acide ethyl phosphonique, l'acide propylphosphonique, l'acide butylphosphonique, l'acide t-butylphosphonique, l'acide isobutylphosphonique, l'acide hexylphosphonique, l'acide ethyl-2-hexylphosphonique et homologues supérieurs linéaires ou ramifiés, l'acide benzylphosphonique, l'acide phénylphosphonique, l'acide toluyphosphonique, l'acide xylylphosphonique.
- [0180] A titre de catalyseurs acides organiques, on peut par exemple citer le NACURE ® 155 (acide dinonylnaphtalène disulfonique, à 55% de matière active dans l'isobutanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 1051 (acide dinonylnaphtalène sulfonique, à 50% de matière active dans le 2-butoxyéthanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 5076 (acide dodécylbenzène

sulfonique, à 70% de matière active dans l'isopropanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le K-CURE® 1040 (acide para-toluène sulfonique, à 40% de matière active dans l'isopropanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE® 4000 (mélange de mono et dialkyle phosphates acides, 100% de matière active) commercialisé par KING INDUSTRIES.

[0181] Les dérivés d'acide selon l'invention, peuvent être des anhydrides d'acide, des esters d'acide, des sels d'ammonium d'acide, l'acide étant tel que décrit ci-dessus.

[0182] Les dérivés d'acide sont en particulier des acides dits « bloqués » ou encore « latents » qui permettent avantageusement de libérer l'acide par activation thermique (par exemple à une température allant de 70°C à 170°C, de préférence à une température allant de 90°C à 120°C) ou par hydrolyse, ou par photoactivation, de préférence par activation thermique. L'acide bloqué permet avantageusement de libérer l'acide qui est l'entité ayant l'activité catalytique. Par exemple, le sel d'ammonium formé entre l'acide para-toluène sulfonique et l'acide para-toluène sulfonique est un acide bloqué (dérivé d'acide) qui par activation thermique libère l'acide para-toluène sulfonique.

[0183] Les dérivés d'acide peuvent être préparés par tout moyen connu de l'homme du métier à partir de l'acide correspondant, par exemple par utilisation des réactions typiques acides/bases. Par exemple, le procédé pour faire un ester implique typiquement la condensation d'un composé acide avec un composé comprenant un groupe hydroxyle tel que par exemple un alcool, ou avec un composé de type oxirane. Les sels d'ammonium peuvent être préparés à partir de tout acide susmentionné, avec l'ammoniaque ou avec une amine primaire, secondaire ou tertiaire. Les amines peuvent éventuellement comprendre au moins un groupe fonctionnel tel qu'un groupe hydroxy (alcanolamines), un groupe alkyle en C1-C4. Les sels d'ammonium (zwitterions) peuvent également être préparés par modification du pH d'une solution contenant par exemple des acides N-alkylaminoalkylphosphoniques, des acides N,N-dialkylaminoalkylphosphoniques, des acides N-alkylaminoalkylsulfoniques ou encore des acides N,N-dialkylaminoalkylsulfoniques.

[0184] De préférence, le catalyseur est un sel d'ammonium d'un acide sulfonique (l'acide sulfonique étant tel que décrit ci-dessus), un sel d'ammonium d'un acide phosphonique (l'acide phosphonique étant tel que décrit ci-dessus), un sel d'ammonium d'un organophosphonate acide (l'organophosphonate acide étant tel que décrit ci-dessus), ou un sel d'ammonium d'un organophosphate acide (organophosphate acide étant tel que décrit ci-dessus).

[0185] A titre d'amines pour la préparation des sels d'ammonium, on peut par exemple citer le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triéthylamine, l'aniline, la pyridine, le diméthylaminoéthanol, les alkypyridines, la diisopropanolamine, la diméthyléthanolamine, la

triéthanolamine, les oxazolidines, les oxazolidines bicycliques, les amidines, les diaza-bicyclooctanes, les guanidines, les N-alkyl morpholine, les aminopyridine, les aminoalkylpyridines, les aminopyrrolidines, l'indazole, l'imidazole, le pyrazole, la pyrazine, la pyrimidine, la purine, l'imidazoline, la pyrazoline, la pipérazine, l'aminomorpholine, les aminoalkylmorpholines, et leurs mélanges. De préférence, les amines sont des amines tertiaires.

[0186] A titre de dérivés d'acide, on peut par exemple citer le NACURE ® 3327 ou le NACURE ® 3525 (acide dinonylnaphtalène disulfonique bloqué par une amine, à 25% de matière active dans l'isopropanol et l'isobutanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 1557 ou le NACURE ® 1953 (acide dinonylnaphtalène sulfonique bloqué par une amine, à 25% de matière active dans un mélange butanol et 2-butoxyéthanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 5225 ou NACURE ® 5528 ou NACURE ® 5925 (acide dodécylbenzène sulfonique bloqué par une amine, à 25% de matière active dans l'isopropanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 2107 ou NACURE ® 2500 (acide para-toluène sulfonique bloqué par une amine, à 25% ou 26% de matière active dans l'isopropanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 2501 ou NACURE ® 2530 (acide para-toluène sulfonique bloqué par une amine, à 25% de matière active dans un mélange isopropanol et méthanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 4167 (dialkyle phosphate bloqué par une amine organique, à 25% de matière active dans un mélange isopropanol et isobutanol) commercialisé par KING INDUSTRIES, le NACURE ® 4575 (phosphate acide bloqué par une amine, à 25% de matière active dans un mélange méthanol et butanol) commercialisé par KING INDUSTRIES.

[0187] De préférence, le catalyseur est choisi dans le groupe constitué des composés organo-métalliques, et plus préférentiellement dans le groupe constitué des alcoolates métalliques.

[0188] La composition selon l'invention peut comprendre de 0,001% à 5% en poids, de préférence de 0,01% à 3% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,05% à 1% en poids de catalyseur (D) par rapport au poids total de ladite composition.

### **Autres additifs**

[0189] La composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs choisis dans le groupe constitué des absorbeurs d'humidité, des plastifiants, des antioxydants, des pigments, des colorants, des promoteurs d'adhérence, des stabilisants UV, des solvants, des additifs ignifuges ou encore des charges.

[0190] L'absorbeur d'humidité (ou agent dessicant) peut être par exemple choisi parmi les dérivés alkoxysilane hydrolysables, non polymériques, de masse moléculaire inférieure

à 500 g/mol, de préférence choisi parmi les dérivés de triméthoxysilane et de triéthoxysilane. Un tel agent peut typiquement prolonger la durée de conservation de la composition durant le stockage et le transport avant son utilisation. On peut par exemple citer le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (par exemple disponible sous la dénomination commerciale SILQUEST<sup>®</sup> A-174 auprès de la société MOMENTIVE), le méthacryloxyméthyltriméthoxysilane (par exemple disponible sous la dénomination GENIOSIL<sup>®</sup> XL33 auprès de WACKER), le vinyltriméthoxysilane, l'isooctyltriméthoxysilane, ou le phényltriméthoxysilane.

- [0191] La teneur en absorbeur d'humidité est de préférence inférieure ou égale à 3% en poids, de préférence encore inférieure ou égale à 2% en poids par rapport au poids total de la composition A. Lorsqu'il est présent, l'absorbeur d'humidité peut par exemple représenter de 0,1% à 3% en poids ou de 1% à 2% en poids par rapport au poids total de la composition selon l'invention.
- [0192] La composition selon l'invention peut également comprendre un agent plastifiant.
- [0193] A titre d'exemple d'agent plastifiant utilisable, on peut utiliser n'importe quel agent plastifiant habituellement utilisé dans le domaine des adhésifs, tel que par exemples les phtalates, les benzoates, les esters de triméthylolpropane, les esters de triméthyloléthane, les esters de triméthylolméthane, les esters de glycérol, les esters de pentaérythritol, les huiles minérales naphéniques, les adipates, les cyclohexyldicarboxylates, les huiles paraffiniques, les huiles naturelles (éventuellement époxydées), les polypropylènes, les polybutylènes, les polyisoprènes hydrogénés, et leurs mélanges.
- [0194] Parmi les phtalates, on peut par exemple citer le diisononyl phtalate, le di-isobutyl phtalate, le dioctyle phtalate, le dicyclohexyl phtalate, le diisooctyle phtalate, le diisododécyle phtalate, le dibenzyle phtalate ou le butylbenzyle phtalate.
- [0195] Parmi les benzoates, on peut par exemple citer : le néopentylglycol dibenzoate (par exemple disponible sous la dénomination UNIPLEX<sup>®</sup> 512 auprès de LANXESS), le dipropylèneglycol dibenzoate (par exemple disponible sous la dénomination BENZOFLEX<sup>®</sup> 9-88SG auprès de EASTMAN), un mélange de diéthylène glycol dibenzoate et de dipropylène glycol dibenzoate (par exemple disponible sous la dénomination K-FLEX<sup>®</sup> 850 S auprès de KALAMA CHEMICAL), ou encore un mélange de diéthylène glycol dibenzoate, de dipropylène glycol dibenzoate et de triéthylène glycol dibenzoate (par exemple disponible sous la dénomination BENZOFLEX<sup>®</sup> 2088 auprès de EASTMAN).
- [0196] Parmi les esters de pentaérythritol, on peut par exemple citer le tétravalérate de pentaérythritol (par exemple disponible sous la dénomination PEVALEN<sup>™</sup> auprès de la société PESTORP).
- [0197] Parmi les cyclohexanedicarboxylates, on peut par exemple citer le diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylate (par exemple disponible sous la dénomination

HEXAMOLL DINCH ® auprès de BASF).

- [0198] La teneur totale en plastifiant(s) dans la composition selon l'invention peut aller de 0% à 30% en poids, de préférence de 0% à 30% en poids, voire par exemple de 0% à 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition. De préférence, la composition ne comprend pas de plastifiant.
- [0199] La composition selon l'invention peut également comprendre un antioxydant (désigné également par le terme d'agent stabilisant UV).
- [0200] Les antioxydants sont des composés qui peuvent être introduits pour protéger la composition d'une dégradation résultant d'une réaction avec de l'oxygène qui est susceptible de se former par action de la chaleur ou de la lumière. Ces composés peuvent inclure des antioxydants primaires qui piègent les radicaux libres. Les antioxydants primaires peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres antioxydants secondaires ou des stabilisants UV.
- [0201] On peut par exemple citer l'IRGANOX ® 1010, l'IRGANOX ® B561, l'IRGANOX ® 245, l'IRGANOX ® 1076, l'IRGAFOS ® 168 commercialisés par BASF.
- [0202] Une quantité d'antioxydant allant de 0,1% à 3%, de préférence de 1% à 3% en poids, sur la base du poids total de la composition selon l'invention est généralement utilisée.
- [0203] Les solvants sont de préférence des solvants non réactifs.
- [0204] Parmi les solvants, on peut par exemple citer les polyols, les alcools, les esters, les cétones, et leurs mélanges.
- [0205] Les polyols peuvent être choisis parmi les diols, les triols, et leurs mélanges. De préférence, il s'agit de polyester polyols, tels que par exemple ceux décrits précédemment.
- [0206] De préférence, la composition selon l'invention comprend une teneur en charge carbonatée inférieure ou égale à 15% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0207] De préférence encore, la composition comprend moins de 2% en poids de charge carbonatée par rapport au poids total de ladite composition, et en particulier elle ne comprend pas de charge carbonatée.
- [0208] La composition selon l'invention est avantageusement une composition auto-adhésive sensible à la pression (PSA).
- [0209] La composition adhésive selon l'invention conduit avantageusement après réticulation à de bonnes propriétés adhésives à 23°C à l'initial, mais également une bonne tenue au vieillissement, notamment dans des conditions contraignantes de température et d'humidité.
- [0210] La composition selon l'invention présente avantageusement une résistance élevée au cataplasme humide.

- [0211] La composition adhésive selon l'invention présente de préférence, après réticulation, un pouvoir adhésif à 180° (peel à 180°) à 23°C supérieure ou égale à 0,4N/cm, déterminé selon la méthode FINAT N°1 de 2001, de préférence avec un support PET.
- [0212] La composition adhésive selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition adhésive monocomposante ou d'une composition adhésive multicomposante, de préférence bicomposante.
- [0213] **I. Composition adhésive monocomposante :**
- [0214] Selon un premier mode de réalisation, la composition adhésive selon l'invention se présente sous la forme d'une composition monocomposante.
- [0215] Selon ce mode de réalisation, ladite composition monocomposante comprend de préférence :
- [0216] - de 5% à 80% en poids, de préférence de 15% à 70% en poids, préférentiellement de 20% à 60% en poids d'au moins un polymère silylé (A);
- [0217] - de 15% à 90% en poids, de préférence de 30% à 80%, préférentiellement de 40% à 70% en poids d'au moins une résine tackifiante (B) ;
- [0218] - de 1 à 50% en poids, de préférence de 4% à 40% en poids, préférentiellement de 5% à 20% en poids d'au moins un composé (C); et
- [0219] - de 0% à 10%, de préférence de 0,001% à 5%, préférentiellement de 0,01% à 3% en poids de catalyseur de réticulation (D) ;
- [0220] ces pourcentages en poids étant indiqués sur la base du poids total de composition monocomposante.
- [0221] La composition monocomposante peut être préparée par un procédé qui comprend :
- [0222] - une étape de mélange à l'abri de l'air et de l'humidité, de préférence sous atmosphère inerte, du (ou des) polymères (A) avec la ou les résines tackifiantes (B), et du ou des composé (C), à une température comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 100 et 160°C, puis
- [0223] - une étape de refroidissement dudit mélange à une température allant de 50 à 130°C, et avantageusement d'environ 70 °C à 90°C, puis
- [0224] - une étape d'incorporation dans ledit mélange d'un éventuel catalyseur de réticulation (D) et, le cas échéant, des autres additifs optionnels.
- [0225] **II. Composition adhésive multicomposante :**
- [0226] Selon un second mode de réalisation, la composition adhésive selon l'invention se présente sous la forme d'une composition multicomposante comprenant :
- [0227] - une composition U (en tant que 1<sup>ère</sup> composante) comprenant :
- [0228] - le (ou les) polymères silylé(s) (A) tel que défini précédemment ; et
- [0229] - la (ou les) résine tackifiante (B) telle que définie précédemment ;
- [0230] - optionnellement le (ou les) composé(s) (C) tel que défini précédemment, et
- [0231] - une composition V (en tant que 2<sup>ème</sup> composante) comprenant :

- [0232] - le (ou les) composé(s) (C) tel que défini précédemment ;
- [0233] le catalyseur optionnel (D) étant compris dans la composition V ou bien dans une composition W (3<sup>ème</sup> composante).
- [0234] Les différentes composantes de ladite composition adhésive multicomposante sont destinées à être mélangées au moment de la mise en œuvre de la réaction de réticulation, conformément au procédé de fabrication d'un support auto-adhésif décrit ci-après.
- [0235] La composition adhésive multicomposante peut comprendre une ou des composition(s) additionnelle(s) en plus des compositions U et V, ladite (lesdites) composition(s) additionnelle(s) pouvant comprendre tout type de composé(s). Par exemple, la composition adhésive multicomposante peut comprendre une composition W additionnelle comprenant de l'eau. L'eau peut être sous forme liquide ou gazeuse, ou encapsulée, ou absorbée, ou contenue dans la structure chimique d'un composant. L'eau peut être issue d'un ou plusieurs composants qui peut la rendre libre et disponible ultérieurement.
- [0236] Les compositions U et V comprises dans ladite composition adhésive (avant mélange) sont avantageusement stables au stockage, à la température et/ou à l'humidité. La plus grande stabilité dans le temps permet avantageusement un maintien en stockage plus long et une manipulation avec un risque moindre de réaction, dégradation ou réticulation des compositions U et V, entre leur production et leur application à chaud.
- [0237] La composition adhésive multicomposante selon l'invention permet avantageusement la formation d'une couche adhésive uniforme ne présentant pas de problème de formation non contrôlée et inhomogène de grains ou de gels, et/ou permet avantageusement une réticulation homogène sur l'ensemble de la couche support.
- [0238] Selon un mode de réalisation encore plus préféré, la composition adhésive multicomposante selon l'invention est une composition adhésive bicomposante constituée des compositions U et V susmentionnées.

### **Kit**

- [0239] La présente invention concerne également un kit comprenant au moins la composition U et la composition V susmentionnées dans deux compartiments séparés. Les compartiments peuvent par exemple être des fûts, des cartouches, des saches. Lorsque la composition multicomposante comprend d'autres compositions (tel que par exemple une composition W), celles-ci sont contenues d'autres compartiments du kit.

### **Article auto-adhésif**

- [0240] La présente invention a également pour objet un article auto-adhésif comprenant une couche support revêtue d'une couche auto-adhésive, caractérisé en ce que ladite

couche auto-adhésive est constituée de la composition adhésive selon l'invention à l'état réticulé.

- [0241] Au sens de la présente invention, le terme « article auto-adhésif » inclut tout article qui peut être collé sur une surface seulement par l'action d'une pression avec la main ou un équipement, sans l'utilisation de colles ou adhésifs supplémentaires.
- [0242] L'article auto-adhésif est un article auto-adhésif sensible à la pression.
- [0243] La couche support revêtue d'une couche auto-adhésive est également désignée par les termes de "support auto-adhésif".
- [0244] Ces articles ont notamment pour but d'être appliqués sur une surface à coller afin de rapprocher, de maintenir, de fixer, ou simplement d'immobiliser, d'exposer des formes, logos, images ou informations. Ces articles peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, tels que le domaine médical, l'habillement, l'emballage, l'automobile (par exemple pour la pose de logos, le lettrage, l'insonorisation intérieure, l'habillage intérieur, les collages dans l'habitacle) ou la construction (par exemple pour l'isolation phonique et thermique, l'assemblage de fenêtres). Ils peuvent être façonnés en fonction de leur application finale, par exemple sous la forme de rubans, tels que les rubans à usage industriel, les rubans de bricolage ou à usage de fixation sur chantiers, les rubans simple ou double face, ou sous la forme d'étiquettes, de bandages, de pansements, de patches ou de films graphiques.
- [0245] Selon un mode de réalisation, l'article auto-adhésif est un système multicouche auto-adhésif, et en particulier une étiquette ou un ruban auto-adhésif, pouvant être à simple ou double face.
- [0246] Le matériau utilisable pour la couche support peut par exemple être tout type de support rigide ou souple. On peut par exemple citer les supports de type mousses, feutrines, supports non tissés, plastiques, membranes, les papiers ou un film d'un matériau polymère à une ou plusieurs couches, notamment un papier ou film plastique protecteur anti-adhérent.
- [0247] La couche support est en matériau par exemple choisi parmi les polyoléfiniques, telles que le polyéthylène, dont le polyéthylène haute densité, le polyéthylène faible densité, le polyéthylène faible densité linéaire et le polyéthylène ultra faible densité linéaire, le polypropylène et les polybutylènes ; le polystyrène ; le caoutchouc naturel ou synthétique ; les copolymères vinyliques, tels que le polychlorure de vinyle, plastifié ou non plastifié, et les poly(acétate de vinyle) ; les copolymères oléfiniques, tels que les copolymères éthylène/méthacrylate, les copolymères éthylène/acétate de vinyle, les copolymères acrylonitrile/butadiène/styrène, et les copolymères éthylène/propylène ; les polymères et les copolymères acryliques ; les polyuréthanes ; les polyéthers ; les polyester ; et les mélanges de ceux-ci. De préférence, la couche support est à base de polymères acryliques, de Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP) orienté, non orienté

ou bi-orienté, Polyimide, Polyuréthane, Polyester tel que le Polyéthylène téréphtalate (PET), ou de papier.

- [0248] Selon un mode de réalisation, l'article auto-adhésif obtenu à partir de la composition adhésive selon l'invention comprend une couche support permanente revêtue d'une couche adhésive. De préférence, la couche adhésive est en outre revêtue d'un film plastique ou papier protecteur anti-adhérent, de préférence siliconé.
- [0249] Selon un autre mode de réalisation, l'article auto-adhésif obtenu à partir de la composition adhésive selon l'invention comprend une couche support non permanente qui est constituée d'un premier film plastique ou papier protecteur anti-adhérent, de préférence siliconé, ladite couche étant revêtue d'une couche adhésive, elle-même pouvant également être revêtue d'un second film plastique ou papier protecteur anti-adhérent. Ce mode de réalisation est particulièrement adapté à l'assemblage par collage de fenêtres, plus particulièrement à l'assemblage du panneau rigide constitué du double ou triple vitrage avec le châssis de la fenêtre. Selon ce mode de réalisation, ladite couche support non permanente est destinée à être enlevée par l'utilisateur au moment de la mise en œuvre de l'article auto-adhésif en vue de l'assemblage de la fenêtre.
- [0250] A titre d'alternative au film protecteur anti-adhérent, la face arrière de la couche support permanente qui n'est pas revêtue de la couche adhésive, peut avoir une surface anti-adhérente, par exemple une couche protectrice siliconée.
- [0251] Selon un autre mode de réalisation, la couche support permanente est revêtue sur ses deux faces par une composition adhésive, qui peut être identique ou différente, au moins une des deux compositions adhésives étant selon l'invention, conduisant avantageusement à la fabrication de rubans dits double face
- [0252] De préférence, la couche support présente une épaisseur allant de 10 microns à 50 mm, de préférence encore allant de 10 microns à 20 mm, de préférence allant de 20 microns à 10 mm, de préférence encore allant de 20 microns à 1 mm.
- [0253] Dans certains cas spécifiques, il est nécessaire de procéder à un traitement de surface de la couche support pour augmenter l'accroche de la couche adhésive lors de l'étape d'enduction sur celle-ci.
- [0254] L'article auto-adhésif selon l'invention peut ainsi coller deux substrats. Le substrat sur lequel l'article auto-adhésif est destiné à être appliqué (désigné par « substrat à coller ») peut être flexible ou rigide. En particulier, il peut présenter les mêmes propriétés de flexibilité que la couche support décrite ci-dessus, de manière à être enroulé et conditionné sous la forme d'une bobine, par exemple telle que décrite précédemment.
- [0255] Alternativement, le substrat à coller peut être rigide. Dans ce cas, le substrat ne peut être enroulé et conditionné sous la forme d'une bobine, par exemple telle que décrite précédemment. Le substrat à coller peut par exemple être choisi parmi le béton, le

papier, les substrats de type polyoléfines, le verre, la céramique et les métaux, notamment l'aluminium.

- [0256] La couche auto-adhésive, qui est constituée de la composition adhésive selon l'invention à l'état réticulé, et qui recouvre la couche support, dans l'article auto-adhésif selon l'invention peut avoir une épaisseur très variable, allant de 10  $\mu\text{m}$  à 5000  $\mu\text{m}$ , de préférence.
- [0257] Une épaisseur allant de 10  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ , de préférence de 20 à 50  $\mu\text{m}$  est plus particulièrement préférée dans le cas des étiquettes auto-adhésives ; tandis qu'une épaisseur allant dans un domaine beaucoup plus large de 3 à 5000  $\mu\text{m}$  peut être rencontrée pour les rubans auto-adhésifs.
- [0258] Selon un mode de réalisation, l'article auto-adhésif comprend en outre une couche anti-adhérente protectrice (« release liner » en anglais).
- [0259] Selon un mode de réalisation, ladite couche anti-adhérente est appliquée sur la couche adhésive, après réticulation de la composition adhésive.
- [0260] La couche support peut être recouverte sur une de ses deux faces, la face arrière qui n'est pas revêtue de la couche adhésive, par une couche protectrice anti-adhérente, par exemple par un film siliconé. De cette façon, l'article auto-adhésif peut être enroulé sur lui-même puis déroulé sans problème grâce à l'absence d'adhésion de la couche adhésive sur la face siliconée.

### **Procédé de fabrication de l'article auto-adhésif**

- [0261] La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de l'article auto-adhésif tel que défini précédemment, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend:
- [0262] - (a) le préchauffage à une température comprise entre 40°C et 130°C de la composition adhésive réticulable à l'humidité, telle que définie précédemment ;
- [0263] - (b) l'application de ladite composition par enduction sur une surface porteuse ;
- [0264] - (c) la réticulation de ladite composition, par chauffage à une température allant de 50 à 200°C ; puis
- [0265] - (d) le contre collage ou le transfert de la couche de composition adhésive réticulée sur une couche support ou sur un film protecteur anti-adhérent.
- [0266] Lorsque la composition adhésive est, conformément au premier mode de réalisation décrit au point I., une composition monocomposante, c'est ladite composition monocomposante qui est, conformément à l'étape (a), préchauffée puis conformément à l'étape (b), appliquée sur la surface porteuse, et enfin, conformément à l'étape (c), réticulée.
- [0267] Lorsque la composition adhésive réticulable à chaud est, conformément au deuxième mode de réalisation décrit au point II., une composition multicomposante, et de préférence bicomposante, le préchauffage conformément à l'étape (a) porte sur au

moins la composition U, et éventuellement la composition V selon la nature des ingrédients présents dans ladite composition V.

- [0268] L'étape (a) de préchauffage est alors suivie, d'une étape (a') de mélange des compositions U et V à une température allant de 40 à 130 °C, la composition résultant du mélange formé étant alors appliquée, conformément à l'étape (b) sur la surface porteuse, puis réticulée conformément à l'étape (c).
- [0269] Par « surface porteuse » au sens de la présente invention, il faut comprendre soit un convoyeur à bande recouvert d'une couche anti-adhérente, soit un film protecteur anti-adhérent (« release liner » en anglais), soit une couche support.
- [0270] Dans le cas où la surface porteuse est un film protecteur anti-adhérent, le procédé de fabrication de l'article auto-adhésif selon l'invention peut comprendre l'étape (d) de transfert de la couche adhésive réticulée sur une couche support.
- [0271] Dans le cas où la surface porteuse est une couche support ou un film protecteur anti-adhérent, le procédé de fabrication de l'article auto-adhésif selon l'invention peut encore comprendre l'étape (d) de contre collage de la couche adhésive sur un film protecteur anti-adhérent.
- [0272] Selon une variante préférée de l'invention, l'étape (d) du procédé sus-décrit consiste en un transfert de la couche adhésive réticulée sur une couche support souple (pouvant être un film plastique) après refroidissement de la couche adhésive réticulée à une température inférieure à la température de dégradation ou de ramollissement du matériau composant la couche support.
- [0273] Selon un mode de réalisation, le procédé de fabrication de l'article auto-adhésif selon l'invention comprend en outre une étape (e) d'enduction d'une seconde couche de composition adhésive selon l'invention sur la couche support suivie d'une étape (f) de réticulation de la composition adhésive enduite à l'étape (e) par chauffage à une température allant de 20 à 200°C. Selon ce mode de réalisation, un article auto-adhésif double face est obtenu.
- [0274] L'étape (b) d'enduction peut être réalisée au moyen de dispositifs d'enduction connus, comme par exemple une buse à lèvres ou de type rideau, ou encore au rouleau. Elle met en œuvre un grammage de composition adhésive allant de 10 g/m<sup>2</sup> à 5000g/m<sup>2</sup>.
- [0275] Le grammage de composition adhésive nécessaire pour la fabrication d'étiquettes auto-adhésives peut aller de 10 à 100 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 20 à 50 g/m<sup>2</sup>. Celui nécessaire pour la fabrication de rubans auto-adhésifs peut varier dans un domaine beaucoup plus large allant de 3 à 5000 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 15 à 250 g/m<sup>2</sup> par face.
- [0276] Selon un mode de réalisation, la composition adhésive enduite est en outre soumise, lors de l'étape (c) à un traitement dans une atmosphère humide caractérisée par son niveau d'humidité et, en particulier, dans un environnement gazeux où des molécules

d'eau sont présentes entre 10 et 200 g par m<sup>3</sup> de gaz.

- [0277] De préférence, l'atmosphère humide est une atmosphère dans laquelle de 2 à 100% des molécules sont des molécules d'eau, de préférence de 3 à 50%, de préférence encore de 3 à 10% des molécules sont des molécules d'eau.
- [0278] Le taux d'humidité est exprimé en pourcentage d'eau par unité de volume, ce qui correspond au nombre de molécules d'eau divisé par le nombre total de molécules dans une unité de volume. Grâce à la nature linéaire de cette échelle, le taux d'humidité est facilement mesuré et contrôlé en utilisant par exemple des moniteurs de type P.I.D (« Proportional-Integral-Derivative »). Le pourcentage en poids peut être calculé en multipliant le pourcentage du nombre de molécules d'eau par rapport au nombre total de molécules par un facteur de 0,622. Des informations générales sur le taux d'humidité dans divers environnements sont décrites par W. Wagner et al., dans “ *International Steam Tables – Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*”.
- [0279] L'étape de réticulation thermique a notamment pour effet la création - entre les chaînes polymériques à groupe terminal alkoxysilane hydrolysable de la composition adhésive et sous l'action de l'humidité atmosphérique et éventuellement d'un agent de réticulation- de liaisons de type siloxane qui conduisent à la formation d'un réseau polymérique tri-dimensionnel. La composition adhésive ainsi réticulée est en particulier un adhésif sensible à la pression qui confère à la couche support qui en est revêtue le pouvoir adhésif et le tack désirables.
- [0280] De préférence, l'enduction est réalisée uniformément sur la couche support ou sur la couche protectrice anti-adhérente mais l'enduction peut également être adaptée à la forme souhaitée de l'article auto-adhésif final.
- [0281] Selon un mode de réalisation, l'enduction par la composition adhésive est réalisée sur au moins une partie des deux faces de la couche support. Si les deux faces de la couche support sont enduites, la composition adhésive peut être identique ou différente sur les deux faces, et le grammage peut être identique ou différent sur les deux faces.
- [0282] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'article auto-adhésif comprend une couche adhésive sur au moins une partie d'une face ou sur au moins une partie des deux faces de la couche support, ladite ou lesdites couches adhésives étant éventuellement revêtues d'une couche protectrice anti-adhérente. Selon un mode de réalisation, l'article auto-adhésif comprend deux couches protectrices anti-adhérentes sur chacune des deux couches adhésives. Dans ce cas, les deux couches protectrices peuvent être en matériaux identiques ou différents et/ou elles peuvent avoir une épaisseur identique ou différente.
- [0283] Selon une variante préférée du procédé de fabrication de l'article auto-adhésif selon l'invention, mettant en œuvre la composition adhésive multicomposante telle que

définie précédemment, l'étape (b) d'application par enduction sur la surface porteuse, par exemple sur la couche support (96), est mise en œuvre au moyen d'une installation d'application à chaud (20) de ladite composition adhésive, l'installation comprenant :

- une buse (50) d'application de la composition adhésive multicomposante ;
- une ligne (88a) d'alimentation de la composition U comprise dans la composition adhésive multicomposante à appliquer sous forme fluide ;
- une ligne (66a) d'alimentation de la composition V comprise dans la composition adhésive multicomposante à appliquer sous forme fluide ;
- une ligne (88) d'alimentation de la buse (50) avec la composition adhésive multicomposante à appliquer sous forme fluide ; et
- un mélangeur (30) pour le mélange d'au moins les compositions U et V de la composition adhésive multicomposante ;

[0284] ladite étape (b) comprenant :

- l'approvisionnement de la ligne (88a) d'alimentation avec au moins la composition U ;
- l'approvisionnement de la ligne (66a) d'alimentation avec au moins la composition V ;
- le mélange d'au moins la composition U et de la composition V de la composition multicomposante à l'aide d'un mélangeur (30) ; et
- l'application à chaud de la composition adhésive multicomposante mélangée (80) sur une couche support au moyen de la buse d'application (50).

[0285] Le mélangeur peut être un mélangeur statique ou un mélangeur dynamique.

[0286] De préférence, le mélangeur statique ou dynamique doit pouvoir être réglé en température. De préférence, le mélangeur (30) est un mélangeur dynamique, permettant avantageusement un mélange à fort cisaillement, et l'obtention d'une meilleure homogénéité de la composition adhésive résultante du mélange d'au moins les compositions U et V de la composition multicomposante.

[0287] Le mélangeur (30) peut être disposé entre les lignes d'alimentation d'au moins les compositions U (88a) et V (66a), et la ligne d'alimentation (88), et peut permettre le mélange homogène des compositions constituant la composition adhésive multicomposante, notamment bicomposante.

[0288] Le procédé selon l'invention comprend le mélange d'au moins la composition U et la composition V de la composition multicomposante à l'aide d'un mélangeur (30). L'étape de mélange peut être un mélange de la composition U avec la composition V, et éventuellement avec une ou plusieurs composition(s) additionnelle(s) de la composition multicomposante (par exemple une composition W).

[0289] L'installation peut comprendre des moyens de chauffage (44) aptes à être disposés au niveau d'un réservoir de stockage (82) comprenant la composition U ou la composition

V ou une autre composition additionnelle de la composition multicomposante, pour élever ladite composition à une température de pompage, de préférence au moins la composition U est élevée à une température de pompage comprise entre 50°C et 140°C, de préférence comprise entre 80°C et 120°C, plus préférentiellement entre 90°C et 110°C.

- [0290] De préférence, la composition adhésive multicomposante est appliquée (après mélange d'au moins les compositions U et V) à une température comprise entre 50°C et 140°C, de préférence comprise entre 60°C et 120°C, plus préférentiellement entre 75°C et 110°C.
- [0291] La [Fig.1] montre une représentation schématique d'un mode de réalisation d'une installation 20 susceptible de mettre en œuvre le procédé de fabrication de l'article auto-adhésif, selon l'invention.
- [0292] Selon un mode de réalisation, du fait du au moins double approvisionnement, la composition V (66), est séparée de la composition U (68), jusqu'au mélangeur (30) disposé entre les lignes d'alimentation d'au moins les compositions U (88a) et V (66a) d'une part et de la ligne d'alimentation (88) de la composition adhésive multicomposante à appliquer, d'autre part. En d'autres termes, le mélangeur (30) est en ligne et permet la réalisation d'une étape de mélange homogène des compositions (66) et (68) approvisionnées séparément. L'injection de la composition V (66) dans la composition U (68) est réalisée au niveau du mélangeur (30), tel qu'illustré par exemple sur la [Fig.1], pour permettre le mélange immédiat de ces compositions.
- [0293] Les différentes compositions constituant la composition adhésive multicomposante selon l'invention peuvent être séparées totalement, c'est-à-dire que chaque composition est approvisionnée séparément à l'installation d'application à chaud (20). En particulier, l'injection de la composition U (68), de la composition V (66), et d'éventuelle(s) composition(s) additionnelle(s) de la composition adhésive multicomposante, est réalisée au niveau du mélangeur (30).
- [0294] Dans l'installation selon l'invention, la composition U (68) peut être chauffée dans le réservoir de stockage (82) à l'aide d'un moyen de chauffage (44), sans provoquer la réticulation de la composition U (68) du fait de la séparation de la composition V (66), comprenant au moins le catalyseur de réticulation. Le chauffage dans le réservoir de stockage (82), de préférence représenté sous forme de fût, permet en particulier de diminuer la viscosité de la composition U (68), pour faciliter le pompage dans l'installation (20), tel qu'à l'aide d'une pompe (46), avant tout contact avec la composition V (66) séparée.
- [0295] Ce moyen de chauffage (44) (étant de préférence un plateau chauffant) contribue notamment à la mise en température d'application de la composition U (68). La température d'application correspond notamment à une température où la composition

adhésive à appliquer présente une viscosité suffisamment faible pour permettre l'application, autrement dit l'enduction, de la composition adhésive multicomposante mélangée (80) sur la surface (96).

- [0296] En effet, après le mélange des compositions V (66) et U (68), la composition adhésive multicomposante (80) est constituée et peut être appliquée à chaud sur le support (96) à l'aide d'une buse d'application (50). Une température d'application de la composition adhésive multicomposante (80) peut ainsi correspondre à une température où la viscosité de la composition adhésive multicomposante est inférieure ou égale à 50 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 10 Pa.s. A titre d'exemple, la composition adhésive multicomposante (80) peut présenter une viscosité de  $5 \pm 1$  Pa.s à une température d'application allant de 60°C à 120°C. A la suite de l'application de la composition adhésive multicomposante (80) sur la surface (96), le support enduit (98) est soumis à une température contrôlée, et éventuellement à un taux d'humidité contrôlé, pour permettre la réticulation de la composition adhésive multicomposante.
- [0297] La température contrôlée peut être obtenue à l'aide d'un four ou d'une enceinte. La température contrôlée correspond à une température de réticulation de la composition adhésive multicomposante (80) et est par exemple comprise entre 50°C et 200°C, de préférence entre 80°C et 160°C, en particulier entre 100°C et 150°C.
- [0298] De manière analogue la composition V (66) peut elle aussi être chauffée avant son mélange avec la composition U (68) sans risque de réticulation avant leur mélange. Il en va de même de toute(s) composition(s) de la composition multicomposante selon l'invention.
- [0299] Le chauffage de l'ensemble des compositions V (66) et U (68) séparées avant leur mélange permet notamment d'amener ces composants à la température d'application sans risque de réticulation avant leur mélange dans le mélangeur (30).
- [0300] L'article auto-adhésif selon l'invention peut être, enfin, utilisé dans une méthode de collage qui est également objet de l'invention, caractérisée en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :
- [0301] a) le retrait de la couche protectrice anti-adhérente, lorsqu'une telle couche est présente ;
- [0302] b) l'application de l'article auto-adhésif sur une surface d'un produit; et
- [0303] c) l'application d'une pression sur ledit article.
- [0304] A l'étape b), l'article auto-adhésif est appliqué de manière à ce que la partie auto-adhésive de l'article (formée par la couche auto-adhésive) soit face à la surface du produit.
- [0305] Selon un mode de réalisation dans lequel l'article auto-adhésif est un article double face, la méthode de collage comprend en outre une étape dans laquelle soit une seconde surface d'un produit est appliquée sur l'article collé sur la première surface

d'un produit, soit l'article collé sur la première surface d'un produit est appliqué sur une seconde surface d'un produit.

### Utilisations

- [0306] La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé (C) tel que défini ci-dessus, dans une composition adhésive comprenant :
- un polymère silylé (A) tel que défini ci-dessus,
  - une résine tackifiante (B) telle que définie précédemment ;
- [0307] pour améliorer la résistance au vieillissement de la composition après réticulation.
- [0308] Les ingrédients et caractéristiques (incluant modes préférés) décrits ci-dessus pour la composition s'appliquent également pour l'utilisation susmentionnée, sans qu'il soit nécessaire de tout répéter.
- [0309] Dans le cadre de l'invention, par « comprise entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 1% et 10% » inclus notamment les valeurs 1% et 10%.
- [0310] Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

### PARTIE EXPERIMENTALE

- [0311] Les produits suivants ont été utilisés :
- [0312] - GENIOSIL ® STP-E30, disponible auprès de WACKER : polypropylène glycol terminé par deux fonctions alpha silane de type methyl diméthoxy de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 24000 g/mol;
- [0313] - DERTOPHENE ® T105, disponible auprès de DRT : résine tackifiante de type terpène phénolique ;
- [0314] - IRGANOX ® 1010, disponible auprès de BASF : antioxydant de type phénol encombré ;
- [0315] - IRGANOX ® 245, disponible auprès de BASF : antioxydant de type phénol encombré ;
- [0316] - TES 40WN : tetra ethoxy orthosilicate de chez Wacker ;
- [0317] - TyZOR TnBT : titanium butoxide, M = 340 g/mol de la société Dorf Ketal ;
- [0318] - XL 33 : absorbeur d'humidité commercialisé par Wacker.
- [0319] Mesure de la Tg :
- [0320] La température de transition vitreuse (Tg) a été mesurée par analyse mécanique dynamique (DMA).
- [0321] Les conditions suivantes ont été utilisées :
- [0322] - les T-scans (1Hz) sont réalisés sur un rhéomètre MCR302 de chez Anton Paar, équipé avec un four CTD450. L'azote liquide peut être utilisé comme gaz.
- [0323] - l'échantillon est constitué d'une monocouche de 500 gsm de la composition adhésive après vieillissement pendant 7 jours à 50°C ;

- [0324] - des plaques parallèles de 10 mm sont utilisées ;
- [0325] - un écart est défini par l'épaisseur de l'échantillon, entre 500 et 1000 microns
- [0326] - les échantillons sont placés à 40°C dans le rhéomètre avec une pression comprise entre 1 et 2 N ;
- [0327] - la rampe de température est la suivante :
- [0328] - intervalle 1 : insertion à 40°C, pression 1 N ;
- [0329] - intervalle 2 : refroidissement à -40°C, pression de 0.5N ;
- [0330] - intervalle 3 : stabilisation à -40°C pendant 1 min ;
- [0331] - intervalle 4 : chauffe à 5°C/min jusqu'à -10°C (oscillation à 0.005%, 1 Hz, 0N) ;
- [0332] - intervalle 5 : chauffe à 5°C/min jusqu'à 150°C (oscillation à 0.005%, 1 Hz, 0N).

[0333] **Exemple 1 : Préparation de la composition de Référence C1**

[0334] La composition C1 du tableau 1 est préparée en deux étapes.

1. **Partie A**

[0335] La partie A de la composition C1 est préparée en introduisant tout d'abord la résine tackifiante Dertophène® T105 dans un réacteur en verre et en mélangeant avec l'antioxydant pendant environ une heure (temps de montée en température du réacteur et intégrant au moins 30 minutes à une température de 15-40°C supérieure au point de ramollissement de la résine tackifiante soit environ 130°C)

[0336] Puis, une fois la résine bien fondue, une partie du GENIOSIL® STP-E30 (polymère modifié silane) est ajoutée à 140°C sous vide (0 mbar). Puis la température est diminuée de 20°C, avant l'ajout de la seconde partie du GENIOSIL® STP-E30. Le mélange est ensuite progressivement refroidi à 90°C sous vide pour extraire toute trace d'eau et éviter l'hydrolyse du polymère modifié silane. Les ajouts de polymères sont effectués sous flux d'azote.

[0337] Le mélange est agité sous vide durant 10 minutes, puis refroidi pour stockage en cartouche avant utilisation.

1. **Préparation composition C1**

[0338] La composition C1 est préparée par préchauffage de la partie A ci-dessus à 100°C pendant au moins 30 minutes.

[0339] Puis, le catalyseur Tyzor TnBT est ajouté sous agitation (2000 tpm) pendant 5 minutes.

[0340] La composition C1 est détaillée dans le tableau 1 ci-après.

[0341] **Exemple 2 : Préparation de la composition C2 (invention)**

[0342] La composition C2 est préparée selon le même protocole que la composition de référence C1 (exemple 1), à la différence que TES40WN est ajouté avec le catalyseur Tyzor TnBT (sans prémélange initial).

[0343] La composition C2 est détaillée dans le tableau 1 ci-après.

[0344] **Exemple 3 : préparation de couche support PET revêtue de la composition**

**réticulée à raison d'un grammage de 60 g/m<sup>2</sup>**

- [0345] On utilise comme couche support une feuille rectangulaire de PolyÉthylèneTéréphtalate (PET) siliconé (couche anti-adhérente) de dimension 21 cm sur 29,7 cm.
- [0346] On préchauffe la composition C1 (ou C2) à une température proche de 100°C et on l'introduit dans une cartouche d'où l'on extrude un cordon qui est déposé près du bord de la feuille parallèlement à sa largeur.
- [0347] La composition renfermée dans ce cordon est ensuite répartie sur la totalité de la surface de la feuille, de manière à obtenir une couche uniforme et d'épaisseur sensiblement constante. On utilise pour cela un tire-film (également dénommé filmographe) qui est déplacé du bord de la feuille au bord opposé. On dépose ainsi une couche de composition correspondant à un grammage de 60 g/m<sup>2</sup>, ce qui représente environ une épaisseur de l'ordre de 60 µm.
- [0348] La feuille de PET ainsi revêtue est alors placée dans une étuve à 140 °C et sous atmosphère humide (2,4% d'humidité relative) durant 5 minutes pour réticulation de la composition, puis contrecollée sur une couche de PolyÉthylène Téréphtalate (PET) d'épaisseur 50 µm (Mylar) et de dimensions 21 cm sur 29,7 cm. consistant en une feuille de film siliconé, rectangulaire et de mêmes dimensions.
- [0349] Le tricouche obtenu est soumis aux 3 tests décrits ci-dessous.
- [0350] A l'issue de la réticulation du coating, celui-ci recouvert d'un release liner (protection anti-adhérente) est placé soit à 23°C, soit dans une étuve à 50°C pendant 7 jours (pour évaluer les performances finales du coating dont la réticulation a été optimisée).
- [0351] **Test de pelage à 180° sur plaque d'acier inoxydable :**
- [0352] Le pouvoir adhésif est évalué par le test de pelage (ou peel) à 180° sur plaque d'acier inoxydable tel que décrit dans la méthode FINAT n° 1, publiée dans le Manuel Technique FINAT 6<sup>ème</sup> édition, 2001. FINAT est la fédération internationale des fabricants et transformateurs d'étiquettes auto-adhésives. Le principe de ce test est le suivant.
- [0353] Une éprouvette sous forme de bande rectangulaire (2,54 cm x 15 cm) est découpée dans le tricouche obtenu précédemment.
- [0354] Elle est ensuite fixée sur la moitié de sa longueur (après enlèvement de la portion de couche anti-adhérente protectrice correspondante) sur un substrat constitué d'une plaque d'acier inoxydable. L'assemblage obtenu est laissé 10 minutes à température ambiante (23°C) (« dwell time » ou temps de mouillabilité). Il est alors placé dans un appareil de traction capable, à partir de l'extrémité restée libre de la bande rectangulaire, d'effectuer le pelage ou décollement de la bande sous un angle de 180° et avec une vitesse de séparation de 300 mm par minute. L'appareil mesure la force requise pour décoller la bande dans ces conditions.
- [0355] Le résultat correspondant est exprimé en N/cm et indiqué dans le tableau 1.

[0356] Évaluation de la résistance à la chaleur - Méthode d'essai « SAFT » sur acier inoxydable:

[0357] Le maintien en température du pouvoir adhésif est évalué par le test de détermination de la température entraînant la rupture du joint de colle au cisaillement statique. Ce test est également connu sous sa dénomination anglaise de « Shear Adhesion Failure Temperature » (ou SAFT).

[0358] Une éprouvette sous forme de bande carrée (2,54 cm x 7,5 cm) est découpée dans chacune dans le film tricouche ci-dessus. Après enlèvement de la totalité de la couche protectrice (ou « release liner » en anglais), une portion carrée de 2,54 cm de côté située à l'extrémité de la bande adhésive est fixée sur une plaque d'inox poncée, la partie non collée de la bande de longueur 5cm se situant en dessous de la plaque. Après équilibrage thermique à 23°C pendant 1h, la plaque d'essai ainsi obtenue est placée, au moyen d'un support approprié, en position sensiblement verticale (2° par rapport à la verticale) dans une étuve à 23°C. La partie restée libre de la bande est reliée à une masse de 1 kg, l'ensemble du dispositif restant ensuite dans l'étude pendant toute la durée du test. La valeur de SAFT est ensuite mesurée conformément à la méthode d'essai Finat 8 avec une montée en température de l'étuve de 0,5°C par minute. On note la température à laquelle la bande se décroche de la plaque à la suite de la rupture du joint de colle sous l'effet de cette contrainte.

[0359] Test de résistance au cisaillement à 125°C sur acier inoxydable

[0360] La cohésion interne de l'adhésif est évaluée par le test de cisaillement à 125°C.

[0361] La préparation de l'éprouvette se fait exactement comme pour un SAFT. La différence du shear 125°C comparée au SAFT réside dans le fait que l'échantillon soumis à un poids de 1kg est positionné dans une étuve en température contrôlée à 125°C. Le résultat du test de shear correspond au temps de résistance à la contrainte (poids et température) avant que le poids ne soit plus retenu par l'adhésif.

[0362] On note le temps au bout duquel la bande se décroche de la plaque à la suite de la rupture du joint de colle sous l'effet de cette contrainte.

[0363] Les résultats sont exprimés dans le tableau 1 suivant pour différentes températures de vieillissement (23°C ou 50°C pendant 7 jours) :

|                         | <b>Composition C1<br/>(référence – comparative)</b> | <b>Composition C2<br/>(invention)</b> |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Composition (%w)</b> |                                                     |                                       |
| Dertophene T105         | 54,14                                               | 48,72                                 |

|                                                          |       |        |
|----------------------------------------------------------|-------|--------|
| Irganox 1010                                             | 0,45  | 0,40   |
| Irganox 245                                              | 0,45  | 0,40   |
| TES 40WN                                                 | /     | 10     |
| STP-E30                                                  | 44,31 | 39,87  |
| Xl 33                                                    | 0,4   | 0 36   |
| TnBT                                                     | 0,25  | 0,25   |
|                                                          |       |        |
|                                                          | 100   | 100    |
| Résultats                                                |       |        |
| <b>7 jours à 23°C</b>                                    |       |        |
| 180° peel (N/cm)                                         | 9,68  | 5,8    |
| Shear/Résistance cisaillement<br>à 125°C (en heure)- 1kg | 24,3  | 131,3  |
| SAFT (°C) – 1kg                                          | 181°C | >200°C |
| Tg (°C) Tscan 1Hz                                        | -2.5  | 1.6    |
|                                                          |       |        |
| <b>7 jours à 50°C</b>                                    |       |        |
| Shear/Résistance cisaillement<br>à 125°C (en heure)- 1kg | 28,8  | 141    |
| SAFT (°C) – 1kg                                          | 183°C | >200°C |

[0364] Il ressort de ce tableau que la composition C2 selon l'invention fournit avantageusement une résistance au cisaillement (Shear) élevée par rapport à la composition de référence C1 (131h pour C2 par rapport à 24,3h pour C1), et ce même après vieillissement à 50°C.

[0365] Le tableau montre également que la bande adhésive issue de la composition C2 résiste avantageusement jusqu'à plus de 200°C par rapport à la bande adhésive issue de la composition C1 (181/183°C).

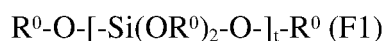
[0366] Ces résultats démontrent une bonne tenue de la composition C2 au vieillissement dans des conditions contraignantes de température et d'humidité.

## Revendications

[Revendication 1]

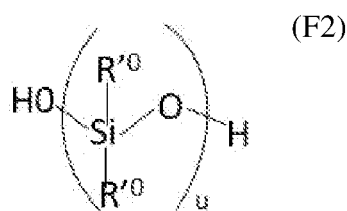
Composition adhésive réticulable à l'humidité comprenant :

- au moins un polymère silylé (A) ;
- une résine tackifiante (B) ;
- au moins un composé (C) choisi dans le groupe constitué des
  - des composés de formule (F1) et leurs dérivés oligomères/polymères:



dans laquelle :

- $R^0$  est indépendamment choisi parmi les alkyles et les aryyles,
- $t$  représente un entier allant de 1 à 20, préférentiellement de 1 à 7 ;
- des composés de formule (F2) :



dans laquelle :

- $R'^0$  est indépendamment choisi parmi les groupes alkyles comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- $u$  est un nombre entier allant de 3 à 5000,
- des composés aminopolysiloxanes; et
- de leurs mélanges ;

ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle a une température de transition vitreuse allant de  $-25^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ .

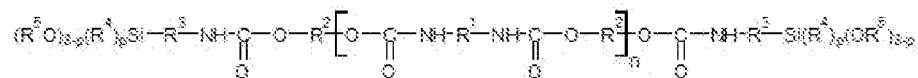
[Revendication 2]

Composition adhésive réticulable à l'humidité selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une température de transition vitreuse allant

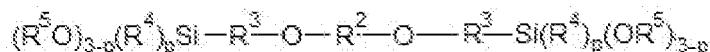
de -25°C à 20°C, préférentiellement de -20°C à 15°C.

[Revendication 3]

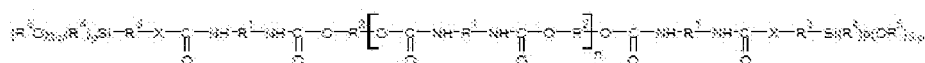
Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère silylé (A) répond à l'une des formules (II'), (III') ou (IV') :



(II')



(III')



(IV')

dans lesquelles :

- R<sup>1</sup> représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 5 à 15 atomes de carbone qui peut être aromatique ou aliphatique,
- R<sup>3</sup> représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de carbone,
- X représente un radical divalent choisi parmi –NH–, –NR<sup>7</sup>– ou –S–,
- R<sup>7</sup> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et pouvant également comprendre un ou plusieurs hétéroatomes,
- R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que quand il y a plusieurs radicaux R<sup>4</sup>, ces derniers soient identiques ou différents ;
- R<sup>5</sup> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que quand il y a plusieurs radicaux R<sup>5</sup>, ces derniers soient identiques ou différents, avec la possibilité que deux groupements OR<sup>5</sup> puissent être engagés dans un même cycle ; et
- p est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1,
- R<sup>2</sup> représente un radical divalent hydrocarboné saturé ou

insaturé, linéaire ou ramifié comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que oxygène, azote, soufre, silicium, et présentant de préférence une masse molaire en nombre allant de 100 g/mol à 48600 g/mol, plus particulièrement de 300 g/mol à 38 600 g/mol, et

– n est un entier supérieur ou égal à 0.

- [Revendication 4] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon la revendication 3, caractérisée en ce que  $R^2$  est un radical divalent dérivé d'un polyéther, de préférence d'un poly(oxyalkylène) diol, et encore plus particulièrement d'un polypropylène glycol.
- [Revendication 5] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la résine tackifiante (B) est choisie parmi les résines terpènes, et encore plus préférentiellement parmi les résines terpènes-phénoliques.
- [Revendication 6] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé (C) est choisi parmi les composés de formule (F1) et leurs dérivés oligomères/polymères.
- [Revendication 7] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon la revendication 6, caractérisée en ce que les composés de formule (F1) et leurs dérivés oligomères/polymères sont ceux dans laquelle :
- $R^0$  est choisi parmi l'éthyle, le n-propyle, le butyle, ou l'isopropyle ;
  - et/ou
  - t représente un entier allant de 1 à 20 ;
  - plus préférentiellement dans laquelle :
  - $R^0$  est un éthyle ; et/ou
  - t est un entier allant de 2 à 7.
- [Revendication 8] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé (C) est choisi parmi les tétra-ethoxyorthosilicate, tétra-propoxyorthosilicate, tétra-isopropoxyorthosilicate, tétra-butoxyorthosilicate, leurs dérivés oligomères/polymères, et leurs mélanges, et encore plus préférentiellement parmi les tétra-ethoxyorthosilicate, leurs dérivés oligomères/polymères, et leurs mélanges.
- [Revendication 9] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1% à

50% en poids de composés (C), préférentiellement de 4% à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 5% à 20% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

- [Revendication 10] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend une teneur en charge carbonatée inférieure ou égale à 15% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 11] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas de charge carbonatée.
- [Revendication 12] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition auto-adhésive sensible à la pression (PSA).
- [Revendication 13] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle présente, après réticulation, un pouvoir adhésif à 180° (peel à 180°) à 23°C supérieure ou égale à 0,4N/cm, déterminé selon la méthode FINAT N°1 de 2001.
- [Revendication 14] Composition adhésive réticulable à l'humidité selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une composition multicomposante comprenant :
- une composition U (en tant que 1<sup>ère</sup> composante) comprenant :
    - le (ou les) polymères silylé(s) (A); et
    - la (ou les) résine tackifiante (B);
    - optionnellement le (ou les) composé(s) (C), et
  - une composition V (en tant que 2<sup>ème</sup> composante) comprenant :
    - le (ou les) composé(s) (C);
- le catalyseur optionnel (D) étant compris dans la composition V ou bien dans une composition W (3<sup>ème</sup> composante).
- [Revendication 15] Article auto-adhésif comprenant une couche support revêtue d'une couche auto-adhésive, caractérisé en ce que ladite couche auto-adhésive est constituée de la composition adhésive telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, à l'état réticulé.
- [Revendication 16] Utilisation d'un composé (C) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans une composition adhésive comprenant :
- un polymère silylé (A),

- une résine tackifiante (B);

pour améliorer la résistance au vieillissement de la composition après réticulation.



## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement  
national

**FA 919716**  
**FR 2305668**

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                             |                                  |                                                                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 2010/120931 A1 (ZAJACZKOWSKI MICHAEL J [US] ET AL) 13 mai 2010 (2010-05-13)                                                                                                                                 | 1-16                             | <b>C08G 61/02</b><br><b>C08L 101/10</b><br><b>C09J 109/00</b><br><b>C09J 183/04</b><br><b>C09J 7/38</b> |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | * alinéas [0012], [0032], [0041], [0059]; revendications; tableau 12 *                                                                                                                                         | 1-16                             |                                                                                                         |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | WO 2020/234342 A1 (COROPLAST FRITZ MUELLER GMBH & CO KG [DE]) 26 novembre 2020 (2020-11-26)<br>* le paragraphe reliant les pages 2 et 3, le paragraphe reliant les pages 24 et 25; revendications; tableau 4 * | 1-16                             |                                                                                                         |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 2013/281591 A1 (YANO AYAKO [JP] ET AL) 24 octobre 2013 (2013-10-24)<br>* alinéas [0020], [0126] - [0129], [0148] - [0150]; revendications *                                                                 | 1,6-8                            |                                                                                                         |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | DE 10 2010 002808 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 15 septembre 2011 (2011-09-15)<br>* alinéas [0001], [0063] - [0067], [0078], [0079]; revendications *                                                          | 1,6-8                            |                                                                                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                |                                  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)                                                                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                |                                  | <b>C08G</b><br><b>C09J</b>                                                                              |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                | Examineur                        |                                                                                                         |
| <b>13 novembre 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                | <b>Kahl, Philipp</b>             |                                                                                                         |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>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.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                |                                  |                                                                                                         |

# **ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE** **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305668 FA 919716**

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 **13-11-2023**  
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<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 2010120931 A1                                | 13-05-2010             | AU 2008228842 A1                        | 25-09-2008             |
|                                                 |                        | CN 101641418 A                          | 03-02-2010             |
|                                                 |                        | EP 2139967 A2                           | 06-01-2010             |
|                                                 |                        | KR 20100014465 A                        | 10-02-2010             |
|                                                 |                        | PL 2139967 T3                           | 29-05-2015             |
|                                                 |                        | RU 2009138800 A                         | 27-04-2011             |
|                                                 |                        | US 2010120931 A1                        | 13-05-2010             |
|                                                 |                        | WO 2008116033 A2                        | 25-09-2008             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| WO 2020234342 A1                                | 26-11-2020             | EP 3741786 A1                           | 25-11-2020             |
|                                                 |                        | EP 3973010 A1                           | 30-03-2022             |
|                                                 |                        | US 2022228034 A1                        | 21-07-2022             |
|                                                 |                        | WO 2020234342 A1                        | 26-11-2020             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| US 2013281591 A1                                | 24-10-2013             | CN 103261270 A                          | 21-08-2013             |
|                                                 |                        | EP 2653490 A1                           | 23-10-2013             |
|                                                 |                        | JP 5785954 B2                           | 30-09-2015             |
|                                                 |                        | JP WO2012081483 A1                      | 22-05-2014             |
|                                                 |                        | US 2013281591 A1                        | 24-10-2013             |
|                                                 |                        | WO 2012081483 A1                        | 21-06-2012             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| DE 102010002808 A1                              | 15-09-2011             | DE 102010002808 A1                      | 15-09-2011             |
|                                                 |                        | WO 2011110384 A1                        | 15-09-2011             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |