

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 décembre 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/102913 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C09J 101/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02076

(22) Date de dépôt international : 17 juin 2002 (17.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0107949 18 juin 2001 (18.06.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **BOSTIK FINDLEY S.A.** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **PENLOUP, Didier** [FR/FR]; 236, rue des Martyrs, F-60280 Venette (FR).

(74) Mandataires : **POCHART, François** etc.; Cabinet Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ADHESIVE PROVIDED IN THE FORM OF A WATER-SOLUBLE SACHET

(54) Titre : ADHESIF SOUS FORME DE SACHET HYDROSOLUBLE

(57) Abstract: The invention relates to a water soluble sachet comprising a cellulose adhesive and a synthetic adhesive. The invention also relates to a method for preparing said sachet and to a method for preparing an aqueous adhesive for wallpaper. Said invention is used in pre-measured adhesives for wallpaper.

(57) Abrégé : Sachet hydrosoluble contenant un adhésif cellulosique et un adhésif synthétique, son procédé de préparation et procédé de préparation d'un adhésif aqueux pour papier peints. Application à des adhésifs pour papiers peints prédosés.



WO 02/102913 A2

ADHESIF SOUS FORME DE SACHET HYDROSOLUBLE

L'invention concerne des adhésifs, en particulier pour la préparation d'adhésifs aqueux pour l'application de colle papier peints, leur fabrication ainsi que leur utilisation.

On utilise depuis longtemps les adhésifs sous forme de dispersion aqueuse de polymères naturels, principalement de dérivés de cellulose et d'amidon, éventuellement mélangés à des polymères synthétiques pour le collage de papier.

De tels produits sont commercialisés sous forme de poudre et/ou de paillettes à disperser dans une quantité d'eau déterminée. Dans l'eau, ils gonflent pour donner une dispersion visqueuse (empois), laquelle est alors prête à l'emploi.

Le problème majeur que peut poser ce type de produit est la formation de grumeaux. Celle-ci peut provenir d'une formulation inadaptée, d'un mélange insuffisant ou du non-respect du dosage préconisé. Elle peut également être la conséquence de la qualité d'eau ou d'autres facteurs difficilement maîtrisables. Une fois apparus, les grumeaux sont difficiles et parfois impossibles à éliminer. L'adhésif présente alors une viscosité et des propriétés de mise en œuvre et de collage qui ne correspondent pas à l'objectif souhaité et qui peuvent parfois résulter en un collage insatisfaisant.

Ainsi, la préparation de ce type d'adhésifs n'est-elle pas toujours aisée. Cela est particulièrement problématique pour les non professionnels, nombreux à réaliser eux-mêmes ce type de travaux. Ce public en particulier est réceptif à une présentation sous forme prédosée du produit, simple à doser et de mise en œuvre rapide et fiable.

On connaît de DE 31 03 338 des adhésifs pour papiers peints rapidement solubles. Ils sont obtenus par granulation humide de poudres fines d'éthers de cellulose hydrosolubles, éventuellement partiellement réticulées. Il s'avère cependant que ces formulations conduisent à des solutions d'adhésif qui ne sont pas exemptes de grumeaux. Par ailleurs, la teneur en eau de ces produits réduit considérablement leur stabilité au stockage. Enfin, la forte teneur en eau nécessite un dosage plus important et diminue donc le rendement.

On connaît par ailleurs de DE 42 00 188 des adhésifs pour papiers peints sous forme compactée prédosée pour une quantité d'eau déterminée. Comme la mise en solution de telles formes compactées est plus délicate, ils contiennent une substance dégageant un gaz au contact de l'eau. Ces adhésifs sont donc très sensibles à la présence d'eau et doivent être fabriquées et stockées dans des conditions strictement

anhydres. En outre, ils contiennent une forte proportion en composés dégageant du gaz, ce qui réduit leur rendement.

Un adhésif sous forme prédosée est également connu de WO9903945. Cet adhésif comprend un agent désintégrant gonflant dans l'eau qui assiste la désintégration du comprimé dans l'eau. Les constituants de l'adhésif sont présents
5 sous forme d'agrégats. Cependant, certains agents désintégrants gélifient sous l'action de l'eau, ce qui favorise l'apparition de grumeaux.

On connaît de JP 3287683 un adhésif à base d'amidon modifié granulé prédosé contenant très peu ou pas d'additifs et conditionné dans un sachet hydrosoluble.
10 L'adhésif est obtenu par introduction du sachet dans l'eau, où il s'immerge sous l'effet de son poids, et par agitation suffisante. Cependant, ces adhésifs restent sujets aux grumeaux.

Ainsi, le problème que se propose de résoudre l'invention est de proposer des adhésifs prédosés dans des sachets hydrosolubles qui se désintègrent rapidement
15 dans l'eau pour former une solution d'adhésif exempte de grumeaux.

Le problème est résolu grâce à une composition d'adhésif cellulosique contenue dans un sachet à la fois résistant et hydrosoluble. En effet, il a été constaté que la combinaison d'un adhésif cellulosique avec un sachet en matière hydrosoluble et présentant de préférence également de propriétés adhésives, conduit à un adhésif
20 rapidement soluble et évite l'apparition de grumeaux.

L'invention propose plus particulièrement un sachet hydrosoluble contenant un adhésif cellulosique et un adhésif synthétique. Des dérivés cellulosiques adaptés sont par exemple la méthylcellulose et ses dérivés éthoxylés ou propoxylés, éthylcellulose, hydroxybutylcellulose, hydroxybutylméthylcellulose,
25 hydroxyéthylcellulose, hydroxyéthyléthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropyl-méthylcellulose, hydroxyéthylméthylcellulose, méthylhydroxyéthylcellulose, méthylhydroxyéthylpropylcellulose, propylcellulose, la méthylcellulose et ses dérivés éthoxylés et propoxylés étant particulièrement préférés. Afin d'augmenter leur solubilité dans l'eau à pH légèrement basique, les dérivés cellulosiques peuvent
30 être modifiés, par exemple par réticulation. Selon un mode de réalisation avantageux, l'adhésif comprend plusieurs dérivés cellulosiques. De préférence, l'adhésif cellulosique comprend de la méthylcellulose ou de la méthylhydroxyéthylcellulose.

Selon un mode de réalisation, l'adhésif synthétique est un acétate de polyvinyle. Selon un autre mode de réalisation, l'adhésif comprend de 15 à 60% en
35 poids d'adhésif synthétique. Selon encore un autre mode de réalisation, l'adhésif comprend de 30 à 80% d'adhésif cellulosique. Selon un autre mode de réalisation encore, l'adhésif comprend en outre 0 à 30% d'amidon en poudre soluble à froid. L'adhésif peut en outre comprendre des charges et additifs.

Avantageusement, l'adhésif présente un temps de dissolution dans l'eau compris entre 5 et 30 minutes.

Le matériau d'emballage adéquat se dissout ou se désintègre rapidement dans l'eau pour libérer l'adhésif sans gêner sa dissolution. Le temps de mise en solution
5 dépend du matériau ainsi que de son épaisseur. Un film trop épais conduira donc à un temps de dissolution excessif. Un film trop mince de matériau d'emballage en revanche risque de compromettre la résistance mécanique nécessaire pour la manipulation du sachet. Le matériau choisi aura donc une épaisseur optimale qui représente une bonne balance entre la vitesse de dissolution et la résistance
10 mécanique. Ainsi, l'apparition de grumeaux est évitée et on peut disposer d'un adhésif prêt à l'emploi en un temps minimal. Avantageusement, le sachet présente une épaisseur comprise entre 10 et 100 micromètres, de préférence entre 20 et 50 micromètres.

Il a été trouvé que tous les matériaux hydrosolubles ne conviennent pas à la
15 confection des sachets hydrosolubles selon l'invention. En effet, le film hydrosoluble doit répondre à un certain nombre d'exigences. Le matériau hydrosoluble présente en effet de préférence une bonne résistance au stockage dans le temps. Il est également avantageux qu'il soit compatible avec une manipulation aisée. En outre, il convient de choisir avec soin l'adhésif en fonction du matériau d'emballage afin d'éviter toute
20 incompatibilité qui pourrait conduire à l'apparition de grumeaux.

De préférence, le matériau constituant le sachet concourt en outre à la fonction de collage en présentant lui-même des propriétés adhésives. Avantageusement, le matériau du sachet est choisi parmi le polyvinylalcool ou des dérivés cellulosiques tels que la méthylhydroxypropylcellulose.

25 L'adhésif se présente de préférence sous forme de poudre. Il peut cependant également se présenter sous forme de granulés.

Les adhésifs synthétiques augmentent le pouvoir collant. Parmi les adhésifs synthétiques hydrosolubles sont appropriés par exemple l'acétate de polyvinyle, l'alcool de polyvinyle, le polyvinylpyrrolidone, le polyacrylamide, et les sels de
30 l'acide polyacrylique. Par ailleurs, on peut utiliser des adhésifs synthétiques non hydrosolubles, de préférence sous forme de poudre redispersable. On peut alors citer les homopolymères ou copolymères d'ester de vinyle, de styrène, d'acrylate, d'acétate de vinyle ou de chlorure de vinyle

De préférence, l'adhésif comprend 30 à 80 %, en particulier 40 à 60% en poids
35 d'adhésif cellulosique et 15 à 60, de préférence 20 à 45 % en poids d'adhésif synthétique.

L'adhésif peut comprendre en outre 0 à 30% d'amidon en poudre soluble à froid. Cette composante secondaire agit sur l'adhésion et les propriétés de mise en

œuvre de l'adhésif. Les amidons choisis sont plus particulièrement des amidon à base de maïs modifié tels que le Dexylose I 231 ou le Dexylose H 235 de la société Roquette.

L'adhésif comprend en outre 0 à 30%, de préférence 5 à 20% de charges. Des charges sont de préférence de type minéral comme les oxydes ou carbonates. De telles charges sont par exemple le SiO_2 , le CaCO_3 , le Na_2CO_3 , des silicates ou des sulfates. En outre, il peut être avantageux d'ajouter d'autres additifs tels que des conservateurs qui viennent augmenter la durée de vie des solutions d'adhésifs une fois préparées et confèrent des propriétés antifongiques au film de colle encore humide ou sec sous le papier peint une fois ce dernier posé.

De préférence, l'adhésif présente un temps de dissolution compris entre 5 et 30 minutes, de préférence 7 à 15 minutes. Si le temps de dissolution est trop court, le risque de formation de grumeaux est plus élevé et si le temps est trop long, on perd l'avantage de l'utilisation d'une dose rapide et facile à préparer.

L'invention porte également sur un procédé de préparation d'un adhésif pour papiers peints comprenant l'étape de mise en solution d'un tel sachet hydrosoluble dans une quantité déterminée d'eau. De préférence, l'adhésif est formulé et dosé de manière à obtenir après dissolution dans l'eau une composition ayant une viscosité Brookfield comprise entre 5000 et 30000, de préférence entre 7000 et 25000 mPas pour garantir de bonnes propriétés de mise en œuvre de la colle papier peint.

L'invention propose également un procédé de préparation d'un sachet hydrosoluble contenant un adhésif cellulosique et un adhésif synthétique, comprenant les étapes de disposer une quantité déterminée d'adhésif sur un film de matériau hydrosoluble de dimension appropriée et de sceller le film autour de l'adhésif pour former un sachet.

L'invention sera expliquée plus en détail au moyen des exemples non limitatifs qui suivent. Toutes les indications de proportions sont données en poids.

EXEMPLE 1

50 grammes d'une composition d'adhésif Glutolin Supra (disponible chez Bostik Findley) à base de méthylcellulose et d'acétate de polyvinyle en poudre redispersable sont ensachés dans un film de polyvinylalcool d'une épaisseur de 38 micromètres. Le sachet est ensuite introduit dans un volume de 1 l d'eau. La solution est agitée pendant une minute après un temps d'attente d'environ 20 secondes. Aucune présence de grumeaux n'est détectée visuellement. La solution obtenue est ensuite caractérisée par sa viscosité.

EXEMPLE 2

50 grammes d'une composition d'adhésif comprenant 41% de méthylcellulose, 26% d'amidon de maïs en poudre pré-gélatinisé par extrusion, 27% d'acétate de polyvinyle en poudre redispersable et 7% d'additifs (Muropack SP disponible chez Bostik Findley) sont ensachés dans un film de polyvinylalcool d'une épaisseur de 38 micromètres. Le sachet est ensuite introduit dans un volume de 1 l d'eau. La solution est agitée pendant une minute après un temps d'attente d'environ 20 secondes. Aucune présence de grumeaux n'est détectée visuellement. La solution obtenue est ensuite caractérisée par sa viscosité.

10

EXEMPLE 3

50 grammes d'une composition d'adhésif comprenant 50% de méthylhydroxyéthylcellulose, 40% d'acétate de polyvinyle en poudre redispersable, 9% de charges et 1% d'additifs (MBS 13/41 disponible chez Bostik Findley) sont ensachés dans un film de polyvinylalcool d'une épaisseur de 38 micromètres. Le sachet est ensuite introduit dans un volume de 1 l d'eau. La solution est agitée pendant une minute après un temps d'attente d'environ 20 secondes. Aucune présence de grumeaux n'est détectée visuellement. La solution obtenue est ensuite caractérisée par sa viscosité.

20

EXEMPLE COMPARATIF 1

30 grammes d'une composition d'adhésif à base de carboxyméthylcellulose de sodium (Gabrosa X 174 disponible chez Akzo Nobel) sont ensachés dans un film de polyvinylalcool d'une épaisseur de 38 micromètres. Le sachet est ensuite introduit dans un volume de 2 l d'eau. La solution est agitée pendant une minute après un temps d'attente d'environ 20 secondes. La présence d'un nombre important de grumeaux est détectée visuellement.

25

EXEMPLE COMPARATIF 2

50 grammes d'une composition d'adhésif comprenant du carboxyméthyléther – sel sodique de fécule de pommes de terre pré-gélatinisé (Emcol UK-H5 disponible chez Emsland GmbH) sont ensachés dans un film de polyvinylalcool d'une épaisseur de 38 micromètres. Le sachet est ensuite introduit dans un volume de 1,16 l d'eau. La solution est agitée pendant une minute après un temps d'attente d'environ 20 secondes. La présence de grumeaux est détectée visuellement. La solution obtenue est ensuite caractérisée par sa viscosité.

35

La viscosité est mesurée 30 minutes après le début de la préparation de l'adhésif à l'aide d'un viscosimètre Brookfield à 20°C sous la vitesse de 20 T/min avec une aiguille n° 6.

Le temps de mise en solution est mesuré de la manière suivante. Dans le godet d'un appareil de mesure rhéologique (Rhéomat), on introduit une quantité donnée d'adhésif dans de l'eau déminéralisée à 20°C. Ensuite, on enregistre la contrainte de cisaillement en fonction du temps sous une vitesse de rotation de 200T/min imposée à une pale à 8 trous. Le temps de mise en solution est défini comme étant le temps de cisaillement correspondant au pic maximum de contrainte sur la courbe enregistrée.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Exemple	Temps de mise en solution de l'adhésif seul [min]	Dosage [g d'adhésif / litre d'eau]	Présence de grumeaux	Viscosité [mPas]
1	6-8	50	Non	19400
2	20-25	50	Non	14300
3	10-15	50	Non	19000
Comp. 1	25-30	15	Oui	n.d.
Comp.2	2-3	43,1	Oui	22150

Pour la préparation de l'adhésif prêt à l'emploi, le sachet hydrosoluble selon l'invention est introduit dans la quantité appropriée d'eau. Le sachet flotte sur la surface de l'eau, avant de se dissoudre rapidement sans formation de grumeaux par simple agitation pendant une minute. La préparation est propre, ne dégage pas de poussières et ne nécessite pas de pesée. Sous son emballage, l'adhésif est protégé de l'humidité et peut être stocké sans dégradation notable de ses propriétés. L'adhésif sous forme ainsi emballé présente en outre l'avantage de réduire la quantité d'emballage inutile et de respecter l'environnement.

Bien entendu, l'invention est également utile pour d'autres applications d'adhésifs aqueux dans les domaines classiques de collage du papier, carton ou textile. De même il peut être envisagé une application à d'autres domaines dans lesquelles l'homogénéité des propriétés physiques et de l'aspect du produit obtenu par mélange de poudre dans de l'eau est importante. Ainsi, il serait possible d'envisager par exemple un enduit en poudre à base de plâtre, charges et additifs organiques destiné à être mélangé avec de l'eau dans des proportions données sous forme de sachet hydrosoluble.

REVENDICATIONS

1.- Sachet hydrosoluble contenant un adhésif cellulosique et un adhésif
5 synthétique.

2.- Sachet hydrosoluble selon la revendication 1, dans lequel l'adhésif
cellulosique comprend de la méthylcellulose ou de la méthylhydroxyéthylcellulose.

10 3.- Sachet hydrosoluble selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'adhésif
synthétique est un acétate de polyvinyle.

4.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
l'adhésif comprend de 30 à 80% d'adhésif cellulosique.

15 5.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
l'adhésif comprend de 15 à 60% en poids d'adhésif synthétique.

6.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
20 l'adhésif comprend en outre 0 à 30% d'amidon en poudre soluble à froid.

7.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
l'adhésif comprend en outre des charges et additifs.

25 8.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
l'adhésif présente un temps de dissolution dans l'eau compris entre 5 et 30 minutes.

9.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
le matériau constituant le sachet présente des propriétés adhésives.

30 10.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans
lequel le matériau du sachet est choisi parmi le polyvinylalcool et les dérivés
cellulosiques.

35 11.- Sachet hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, dans
lequel le sachet présente une épaisseur comprise entre 10 et 100 micromètres, de
préférence entre 20 et 50 micromètres.

12.- Procédé de préparation d'un sachet hydrosoluble contenant un adhésif cellulosique et un adhésif synthétique, comprenant les étapes de :

- disposer une quantité déterminée d'adhésif selon l'une des revendications 1 à 11 sur un film de matériau hydrosoluble de dimension appropriée ; et
- 5 - sceller le film autour de l'adhésif pour former un sachet.

13.- Procédé de préparation d'un adhésif pour papiers peints comprenant l'étape de mise en solution d'un sachet hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 11 dans une quantité déterminée d'eau.

10

14.- Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'adhésif est formulé et dosé de manière à obtenir après dissolution dans l'eau une composition ayant une viscosité Brookfield comprise entre 7000 et 25000 mPas.