

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 946 052

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

09 53531

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 09 J 133/08 (2006.01), C 09 J 133/12, 133/02, 133/  
14, 131/04, 125/08, C 08 F 2/24

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.05.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 03.12.10 Bulletin 10/48.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : RIONDEL ALAIN et ZEH JEAN LUC.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 POLYMERE ADHESIF SENSIBLE A LA PRESSION CONTENANT DU METHACRYLATE DE  
TETRAHYDROFURFURYLE.

⑤7 La présente invention a pour objet un polymère adhé-  
sif sensible à la pression contenant du carbone bioressour-  
cé et présentant un bon compromis entre ses différentes  
caractéristiques applicatives.

Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation  
de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle à une teneur allant  
de 0,1 à 5% pour améliorer la résistance au cisaillement de  
polymères adhésifs sensibles à la pression obtenus par po-  
lymérisation en émulsion d'un mélange de monomères  
comprenant de 40 à 95% en poids d'au moins un monomère  
(méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un ho-  
mopolymère ayant une Tg inférieure ou égale à - 40°C, les  
monomères (méth)acryliques étant préférentiellement des  
composés bioressourcés.

FR 2 946 052 - A1



La présente invention se rapporte au domaine des adhésifs sensibles à la pression et a plus particulièrement pour objet un polymère adhésif sensible à la pression contenant du carbone bioressourcé et présentant un bon compromis entre ses différentes caractéristiques applicatives.

5 De manière générale, les adhésifs sensibles à la pression (dénommés PSA) sont enduits à la surface d'une grande variété de matériaux de façon à obtenir des étiquettes, des rubans ou tout autre matériau autocollant, en vue de leur conférer la faculté d'adhérer à la surface d'un support sans nécessiter une autre activation qu'une faible pression.

10 Pour bien adhérer à une surface, l'adhésif doit la mouiller, donc posséder une valeur de tension de surface faible. Pour être décollé efficacement de cette surface, il doit avoir une bonne cohésion.

Ainsi, les adhésifs sensibles à la pression doivent posséder les caractéristiques générales suivantes :

- 15
- être capables de se déformer sous de faibles pressions pour obtenir un mouillage immédiat de la surface ;
  - posséder des propriétés visco-élastiques suffisantes pour conserver une position permanente sur le support après suppression de la force appliquée ;

20

  - posséder un niveau de cohésion important pour pouvoir être décollé ensuite efficacement.

La recherche d'un bon compromis entre ces caractéristiques exprimées sous les termes adhésion (pelage, collant) et cohésion (résistance au cisaillement, tenue au fluage), reste toujours une des préoccupations pour les  
25 formulateurs.

Une autre exigence pour les PSA est celle de satisfaire les réglementations environnementales de plus en plus sévères.

Les adhésifs sensibles à la pression en phase aqueuse ont remplacé depuis déjà de nombreuses années les produits en milieu solvant sous la  
30 contrainte des réglementations environnementales qui visent les émissions de Composés Organiques Volatiles (COV).

Ainsi, les PSA sont classiquement des émulsions ou des dispersions aqueuses de polymères.

Les monomères mis en œuvre pour préparer ces émulsions sont sélectionnés en fonction de leur température de transition vitreuse  $T_g$  pour  
5 conférer aux polymères les incorporant, le comportement attendu en termes d'adhérence et de visco-élasticité.

Pour présenter un bon compromis entre l'adhérence et la visco-élasticité, les monomères doivent posséder une température de transition vitreuse suffisamment basse, généralement inférieure à  $-30^\circ\text{C}$ . Les monomères de type  
10 esters acryliques conduisent à des polymères mous, adhésifs et possédant de basses températures de transition vitreuse.

Ainsi, les PSA sont obtenus le plus souvent par polymérisation en émulsion majoritairement de monomères acryliques, de préférence de monomères acrylates d'alkyle, qui sont généralement présents à raison de 40%  
15 à environ 95% en poids et de monomères polaires copolymérisables comme par exemple l'acide (méth)acrylique.

Le document EP 822 206 décrit de tels polymères adhésifs sensibles à la pression, ayant une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure ou égale à  $-25^\circ\text{C}$ , obtenus par polymérisation en émulsion du mélange de monomères  
20 suivants, pour un total de 100% en poids :

- (A) 40 à 95% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère ayant une  $T_g$  inférieure ou égale à  $-40^\circ\text{C}$  ;
- (B) 2 à 50% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère ayant une  $T_g$  supérieure ou  
25 égale à  $0^\circ\text{C}$  ;
- (C) 0,5 à 6% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique carboxylique ;
- (D) 0 à 5% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique éthoxylé à 1  
30 à 20 moles d'oxyde d'éthylène ;
- (E) 0,05 à 1% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique comportant un groupe uréido ;

(F) 0 à 2% en poids d'au moins un monomère acrylique ou vinylique portant une fonction sulfonate.

Dans ces PSA, le monomère (méth)acrylique ou vinylique comportant un groupe uréido apporte un niveau de cohésion important, et le compromis entre  
5 les différentes caractéristiques recherchées est obtenu par action sur la Tg du copolymère et la nature des monomères présents.

Il est particulièrement avantageux de disposer de PSA ayant une résistance au cisaillement élevée car celle-ci facilite considérablement la manipulation et la transformation des matériaux à la surface desquels ils sont  
10 enduits.

De manière surprenante, la Société Déposante a mis en évidence qu'il est possible d'améliorer significativement la résistance au cisaillement des PSA en incorporant dans la formulation de monomères, le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle (dénommé par la suite THFMA) à raison d'une teneur  
15 inférieure à 5% en poids.

Si l'utilisation du THFMA dans des PSA est connue, on ne trouve aucun document de la littérature décrivant l'emploi de ce monomère pour améliorer la force cohésive du polymère.

Le document JP 58-187476 décrit des émulsions comprenant de 5 à  
20 60% de THFMA comme comonomère, utilisables comme adhésifs sensibles à la pression pour des surfaces à base de polyéthylène.

Le document EP 96 500 décrit des compositions adhésives contenant du THFMA, ces compositions étant obtenues par polymérisation radicalaire en présence d'un système initiateur spécifique à base d'un composé type  
25 ferrocène.

Le document WO 2006/091088 décrit des formulations en milieu solvant contenant du THFMA et au moins un comonomère contenant un groupe époxy réticulable.

Au besoin constant de disposer d'un adhésif sensible à la pression  
30 présentant un compromis de propriétés applicatives, s'ajoute la nécessité de disposer d'un produit « vert », c'est-à-dire non dépendant de matière première

d'origine fossile, mais utilisant plutôt des matières premières d'origine renouvelable, c'est-à-dire contenant du carbone bioressourcé.

Les matières premières issues de la biomasse sont bioressourcées et ont un impact réduit sur l'environnement. Elles ne nécessitent pas toutes les  
5 étapes d'extraction, de raffinage, très coûteuses en énergie, des produits pétroliers. La production de CO<sub>2</sub> est réduite de sorte qu'elles contribuent moins au réchauffement climatique et répondent à certaines préoccupations de développement durable.

Le THFMA peut être obtenu au moins partiellement à partir de biomasse,  
10 l'alcool tétrahydrofurfurylique utilisé pour sa préparation pouvant être dérivé du furfural lui-même obtenu à partir de biomasse. Il répond donc à cette exigence actuelle de disposer de produits bioressourcés.

Par ailleurs, la fabrication des PSA actuels met en oeuvre des monomères (méth)acryliques en quantité importante, en particulier des  
15 acrylates d'alkyle. Ces acrylates sont préparés à partir de l'acide acrylique soit par simple estérification, soit par une réaction de transestérification avec un alcool lourd d'un acrylate léger de type acrylate de méthyle ou d'éthyle, lui-même obtenu par estérification directe de l'acide acrylique.

La voie industrielle la plus largement utilisée pour la synthèse de l'acide  
20 acrylique est celle de l'oxydation du propylène. Cette synthèse comporte deux étapes, la première vise l'oxydation du propylène en acroléine et la seconde l'oxydation de l'acroléine en acide acrylique. Elle présente l'inconvénient de dépendre d'une matière première dérivée du pétrole dont les gisements s'épuisent rapidement ; l'extraction du pétrole devient de plus en plus difficile  
25 (puits de grande profondeur), nécessite des équipements lourds et chers, devant résister à de hautes températures (400-500°C). Etant donnée la diminution des réserves pétrolières mondiales, la source de ces matières premières va peu à peu s'épuiser.

L'invention a pour objet de pallier ces inconvénients en proposant  
30 d'utiliser des acrylates d'alkyle obtenus à partir d'acide acrylique contenant du carbone bioressourcé, notamment de l'acide acrylique fabriqué à partir de biomasse. Ces acrylates d'alkyle peuvent notamment être obtenus suivant le

procédé décrit dans la demande de brevet FR 08.55125 du 25 juillet 2008 au nom de la Demanderesse.

Par ailleurs, l'utilisation d'alcools, eux-mêmes d'origine végétale, permettra de consolider la nature « verte » des acrylates d'alkyle par  
5 essentiellement consommation de matières premières bioressourcés.

On peut donc envisager l'emploi pour la préparation des PSA de monomères dérivés essentiellement de biomasse.

Le problème qu'entend résoudre la présente invention est de concevoir un polymère adhésif à la pression contenant du carbone bioressourcé,  
10 présentant un bon compromis entre ses différentes caractéristiques applicatives, et présentant une résistance au cisaillement améliorée.

L'invention a donc pour objet un polymère adhésif sensible à la pression, obtenu par polymérisation en émulsion du mélange de monomères suivants, pour un total de 100% en poids :

15 (A) 40 à 95%, de préférence 60 à 90%, en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère ayant une Tg inférieure ou égale à - 40°C ;

(B) 2 à 50%, de préférence 10 à 20%, en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère  
20 ayant une Tg supérieure ou égale à 0°C ;

(C) 0,5 à 6%, de préférence 1 à 3%, en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique carboxylique ;

(D) 0,1 à 5%, de préférence 2 à 4,5%, en poids de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle.

25 Les monomères (A) présentent une température de transition vitreuse généralement comprise entre - 40°C et - 80°C. Ces monomères sont notamment choisis parmi les esters de l'acide acrylique avec les alcools linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, notamment l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, l'acrylate  
30 de n-octyle, l'acrylate d'isooctyle ou l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, et leurs mélanges. Conviennent plus particulièrement à l'invention

l'acrylate de 2-éthylhexyle et ses mélanges, qui correspond au meilleur compromis en terme de dureté et d'adhérence.

Les monomères (B) présentent une température de transition vitreuse généralement comprise entre 10°C et 120°C. Ces monomères sont notamment  
5 choisis parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle, les dérivés vinyliques aromatiques, comme le styrène. Des monomères (B) particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle et le styrène, et leurs  
10 mélanges.

Le monomère (C) est l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, avantageux en terme de pouvoir adhésif, principalement adhésion par pelage et de résistance au cisaillement, l'acide acrylique étant préféré.

Le monomère (D), le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle est un produit  
15 disponible commercialement, fabriqué par la société Demanderesse ; il peut être notamment obtenu par réaction de transestérification de méthacrylate de méthyle avec l'alcool tétrahydrofurfurylique (CAS 97-99-4). L'alcool tétrahydrofurfurylique peut être obtenu à partir de biomasse, en particulier à partir de furfural produit par exemple par traitement acide de bagasse ou d'épis  
20 de maïs. La nature « bio » du THFMA peut être de 100% en utilisant comme matière première un méthacrylate de méthyle bioressourcé comme décrit dans la demande FR 08.53588 du 30 mai 2008 au nom de la Demanderesse.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les monomères (A) contiennent du carbone bioressourcé. Ils sont notamment obtenus à partir  
25 d'acide acrylique contenant du carbone bioressourcé, c'est-à-dire comportant de 20 à 100 % poids d'acide acrylique fabriqué à partir de biomasse, notamment à partir de glycérol dérivé de matières végétales ou animales, ou à partir de l'acide 3-hydroxypropionique obtenu par fermentation de sucres.

On entend par biomasse la matière première vivante, d'origine végétale  
30 ou animale, produite naturellement. La matière végétale se caractérise en ce que la plante pour sa croissance a consommé du gaz carbonique tout en produisant de l'oxygène. Les animaux pour leur croissance ont de leur côté

consommé cette matière première végétale et ont ainsi assimilé le carbone dérivé du CO<sub>2</sub> atmosphérique. La biomasse est considérée comme la source d'énergie ayant le potentiel (chaleur, électricité, hydrogène) le plus important puisqu'elle est considérée comme neutre vis à vis de la formation de CO<sub>2</sub>.

5 Le glycérol est un dérivé des huiles végétales et animales qui permet de produire de l'acroléine, intermédiaire de synthèse de l'acide acrylique, quand il est soumis à une réaction de déshydratation ; il constitue une alternative au propylène pour une chimie verte, la voie oxydation du propylène étant la voie industrielle la plus largement utilisée à ce jour pour produire l'acide acrylique.

10 La réaction de déshydratation du glycérol peut être effectuée en phase liquide ou en phase gaz, généralement catalysée par des solides acides. Différents documents de l'état de la technique décrivent des procédés de synthèse de l'acroléine à partir de glycérol, en particulier les documents WO 06/087083 et WO 06/087084 de la Demanderesse.

15 Pour fabriquer l'acide acrylique, on soumet dans une deuxième étape l'acroléine à une oxydation. Dans la demande de brevet EP 1 710 227, le produit de réaction résultant de la réaction de déshydratation du glycérol en phase gaz est soumis à une étape ultérieure d'oxydation en phase gaz pour obtenir de l'acide acrylique. Le procédé est mis en œuvre dans deux réacteurs  
20 en série, comportant chacun un catalyseur adapté à la réaction mise en œuvre. La demande WO 06/092272 décrit l'ensemble du processus avec ses deux premières étapes, déshydratation et oxydation, suivie d'étapes additionnelles pour obtenir l'acide acrylique purifié.

Une variante préférentielle d'un procédé de fabrication d'acide acrylique  
25 à partir de glycérol comportant deux étapes, décrite dans la demande de brevet WO 08/087315 , consiste à réaliser une condensation partielle de l'eau dans les gaz réactionnels issus de la première étape de déshydratation du glycérol, avant introduction du gaz dans le réacteur de 2ème étape d'oxydation en acide acrylique. Cette étape supplémentaire de condensation consiste à refroidir le  
30 flux gazeux à une température telle qu'une partie de l'eau est condensée en phase liquide et la totalité de l'acroléine reste sous forme gazeuse.

La demande WO 06/114506 décrit un procédé de préparation d'acide acrylique en une seule étape par réaction d'oxydeshydratation du glycérol en présence d'oxygène moléculaire avec les deux réactions consécutives de déshydratation et d'oxydation.

5 Une autre alternative de chimie verte pour produire de l'acide acrylique est celle consistant à déshydrater de l'acide 3-hydroxypropionique obtenu par fermentation de sucres, comme décrit par exemple dans la demande WO 2005/095320.

L'utilisation de matières premières carbonées d'origine naturelle et renouvelable, tels que le glycérol ou l'acide 3-hydroxypropionique dérivé de sucres, peut se détecter grâce aux atomes de carbone entrant dans la composition du produit final. En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matériaux composés de matières premières bioressourcées contiennent du  $^{14}\text{C}$ . Tous les échantillons de carbone tirés d'organismes vivants (animaux ou végétaux) sont en fait un mélange de 3 isotopes :  $^{12}\text{C}$  (représentant  $\sim 98,892\%$ ),  $^{13}\text{C}$  ( $\sim 1,108\%$ ) et  $^{14}\text{C}$  (traces:  $1,2 \cdot 10^{-10}\%$ ). Le rapport  $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$  des tissus vivants est identique à celui de l'atmosphère. Dans l'environnement, le  $^{14}\text{C}$  existe sous deux formes prépondérantes : sous forme minérale c'est-à-dire de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) et sous forme organique c'est à dire de carbone intégré dans des molécules organiques.

Dans un organisme vivant, le rapport  $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$  est maintenu constant par le métabolisme car le carbone est continuellement échangé avec l'environnement. La proportion de  $^{14}\text{C}$  étant sensiblement constante dans l'atmosphère, il en est de même dans l'organisme, tant qu'il est vivant, puisqu'il absorbe ce  $^{14}\text{C}$  comme il absorbe le  $^{12}\text{C}$ . Le rapport moyen de  $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$  est égal à  $1,2 \cdot 10^{-12}$  pour une matière d'origine renouvelable, tandis qu'une matière première fossile a un rapport nul.

Le  $^{12}\text{C}$  est stable, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de  $^{12}\text{C}$  dans un échantillon donné est constant au cours du temps. Le  $^{14}\text{C}$ , lui, est radioactif et chaque gramme de carbone d'être vivant contient suffisamment d'isotope  $^{14}\text{C}$  pour donner 13,6 désintégrations par minute.

La demi-vie (ou période)  $T_{1/2}$ , liée à la constante de désintégration du  $^{14}\text{C}$  est de 5730 ans. Compte tenu de cette durée, on considère que la teneur en  $^{14}\text{C}$  est pratiquement constante depuis l'extraction des matières premières végétales jusqu'à la fabrication du produit final.

5 Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, les monomères (A) sont obtenus à partir d'acide acrylique contenant une teneur en masse de  $^{14}\text{C}$  supérieure à  $0,2 \cdot 10^{-10} \%$  par rapport à la masse totale de carbone, de préférence supérieure à  $0,6 \cdot 10^{-10} \%$ . Cet acide acrylique pourra même atteindre une teneur en  $^{14}\text{C}$  de  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  dans le cas où l'ensemble des  
10 éléments carbonés utilisés pour sa fabrication sera d'origine naturelle non fossile.

A l'heure actuelle, il existe au moins deux techniques différentes pour la mesure de la teneur en  $^{14}\text{C}$  d'un échantillon :

- par spectrométrie à scintillation liquide : cette méthode consiste à compter des  
15 particules 'Bêta' issues de la désintégration du  $^{14}\text{C}$ . On mesure le rayonnement Bêta issu d'un échantillon de masse connue (nombre d'atomes de carbone connu) pendant un certain temps. Cette 'radioactivité' est proportionnelle au nombre d'atomes de  $^{14}\text{C}$ , que l'on peut ainsi déterminer. Le  $^{14}\text{C}$  présent dans l'échantillon émet des rayonnements  $\beta^-$ , qui, au contact du liquide scintillant  
20 (scintillateur), donnent naissance à des photons. Ces photons ont des énergies différentes (comprises entre 0 et 156 KeV) et forment ce que l'on appelle un spectre de  $^{14}\text{C}$ . Selon deux variantes de cette méthode, l'analyse porte soit sur le  $\text{CO}_2$  préalablement produit par combustion de l'échantillon carboné dans une solution absorbante appropriée, soit sur le benzène après conversion préalable  
25 de l'échantillon carboné en benzène.

- par spectrométrie de masse : l'échantillon est réduit en graphite ou en  $\text{CO}_2$  gazeux, analysé dans un spectromètre de masse. Cette technique utilise un accélérateur et un spectromètre de masse pour séparer les ions  $^{14}\text{C}$  des  $^{12}\text{C}$  et donc déterminer le rapport des deux isotopes.

30 Ces méthodes de mesure de la teneur en  $^{14}\text{C}$  des matériaux sont décrites précisément dans les normes ASTM D 6866 (notamment D6866-06) et dans les normes ASTM D 7026 (notamment 7026-04). Ces méthodes

comparent les données mesurées sur l'échantillon analysé avec les données d'un échantillon référence d'origine 100% bioressourcé, pour donner un pourcentage relatif de carbone bioressourcé dans l'échantillon. Le rapport  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou la teneur en masse de  $^{14}\text{C}$  par rapport à la masse totale de carbone, 5 peuvent ensuite en être déduits pour l'échantillon analysé.

La méthode de mesure préférentiellement utilisée est la spectrométrie de masse décrite dans la norme ASTM D6866-06 (« accelerator mass spectroscopy »).

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le monomère (C) est 10 l'acide acrylique tel que défini précédemment, contenant une teneur en masse de  $^{14}\text{C}$  allant de  $0,2 \cdot 10^{-10} \%$  à  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$ , de préférence de  $0,6 \cdot 10^{-10} \%$  à  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$ , par rapport à la masse totale de carbone, plus particulièrement contenant  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  de  $^{14}\text{C}$  par rapport à la masse totale de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le monomère (B) est 15 choisi au moins parmi le méthacrylate de méthyle contenant du carbone bioressourcé comme décrit dans la demande FR 08.53588 du 30 mai 2008 au nom de la Demanderesse, ou l'acétate de vinyle contenant du carbone bioressourcé comme décrit dans la demande FR 08.54976 du 22 juillet 2008 au nom de la Demanderesse, ou leur mélange. Plus particulièrement, le 20 méthacrylate de méthyle et l'acétate de vinyle contiennent de  $0,2 \cdot 10^{-10} \%$  à  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  en masse de  $^{14}\text{C}$  par rapport à la masse totale de carbone, de préférence de  $0,6 \cdot 10^{-10} \%$  à  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  en masse de  $^{14}\text{C}$  par rapport à la masse totale de carbone, plus particulièrement  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  en masse de  $^{14}\text{C}$  par rapport à la masse totale de carbone.

25 Les polymères selon l'invention sont préparés par polymérisation en émulsion selon les conditions bien connues de l'homme du métier.

Ainsi, la réaction est préférentiellement conduite sous atmosphère inerte en présence d'amorceurs radicalaires solubles dans l'eau. Le système d'amorçage utilisé peut aussi être un système Red-Ox tel que  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 30  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , un système thermique tel que  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , les quantités utilisées d'amorceurs étant comprises entre 0,2 et 1,0% en poids par

rapport à la masse totale des monomères, préférentiellement entre 0,25 et 0,5% en poids.

La réaction de polymérisation en émulsion est généralement menée à une température comprise entre 65°C et 85°C et est fonction de la nature du système d'amorçage utilisé: 65°C-75 °C pour les systèmes Red-Ox à base de peroxodisulfate et de métabisulfite, 70°C-85°C pour les systèmes thermiques à base de peroxodisulfate seul ou hydroperoxyde

La réaction de polymérisation est effectuée de préférence selon un procédé de type semi-continu, permettant de limiter les dérives de composition qui sont fonction des différences de réactivité des différents monomères. L'introduction des monomères sous forme d'une pré-émulsion avec une partie de l'eau et des tensio-actifs est ainsi généralement réalisée sur une période de temps de 3 heures 30 à 5 heures. Il est également utile, bien que non indispensable, d'effectuer un ensemencement de 5 à 15% des monomères.

Les systèmes émulsifiants utilisés dans le procédé de polymérisation en émulsion utilisé dans le procédé de l'invention sont choisis dans la gamme des émulsifiants possédant une balance hydrophile/lipophile adaptée. Les systèmes préférés sont constitués par l'association d'un tensio-actif anionique, tel que le laurylsulfate de sodium, le benzène dodécylsulfonate et les alcools gras éthoxylés sulfatés, et d'un tensioactif non ionique, tel que les alcools gras éthoxylés.

La quantité totale d'émulsifiant est comprise dans la gamme de 2 à 4% en poids et préférentiellement de 2,5 à 3,7% en poids par rapport aux monomères. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant les proportions en poids en tensio-actif anionique / tensio-actif non ionique allant de 25/75 à 60/40 en fonction de la nature des monomères utilisés.

Pour obtenir des extraits secs supérieurs à 50%, voire supérieurs à 60%, il est par ailleurs préférable de bien contrôler les séquences d'ajout de tensio-actifs de façon à obtenir la répartition granulométrique appropriée pour éviter une trop grande viscosité.

De manière à obtenir une meilleure applicabilité sur les supports, il est possible d'ajouter un épaississant pour ajuster la rhéologie, en général à raison d'une teneur inférieure à 0,2% par rapport à la dispersion finale.

Il est possible également d'ajouter un agent de transfert, tel qu'un alkyl mercaptan à raison de 0,01% à 0,25% en poids des monomères, de façon à  
5 ajuster la masse moléculaire du polymère et satisfaire le compromis entre les propriétés adhésives et les propriétés cohésives.

Il a été vérifié par ailleurs, que l'utilisation des acrylates obtenus par estérification de l'acide acrylique contenant du carbone bioressourcé, tels que  
10 ceux que l'on peut obtenir suivant le procédé de la demande FR 08.55125 du 25 juillet 2008, ne posait pas de problème particulier au niveau du procédé de polymérisation en émulsion mis en oeuvre pour préparer les polymères adhésifs sensibles à la pression de la présente invention.

Le polymère selon l'invention est obtenu sous forme d'une dispersion  
15 aqueuse d'extrait sec supérieur à 50%, généralement compris entre 55% et 60%. La dispersion possède une viscosité généralement comprise entre 50 à 500 mPa.s, déterminée selon la méthode Brookfield à 23 °C.

Le pH est ajusté à une valeur finale allant de 4 à 5, de préférence à environ 4,5 à l'aide d'une solution ammoniacale à 28 % .

20 Le polymère selon l'invention est généralement constitué de particules dont la dimension moyenne, déterminée selon la technique basée sur l'interaction du milieu avec un faisceau laser, est comprise entre 250 nm et 400 nm.

Les PSA obtenus selon l'invention peuvent être appliqués sur divers  
25 matériaux par enduction directe ou par transfert selon des méthodes conventionnelles d'enduction.

L'invention porte également sur l'utilisation de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle à une teneur allant de 0,1 à 5% pour améliorer la résistance au cisaillement de polymères adhésifs sensibles à la pression obtenus par  
30 polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant de 40 à 95% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère ayant une Tg inférieure ou égale à - 40°C.

L'invention porte également sur un adhésif comprenant au moins une dispersion d'un polymère tel que défini précédemment.

La présente invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples ci-après. Dans ces exemples, toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

## EXEMPLES

### Abréviations et produits utilisés

- AA : acide acrylique
- 10 AE2H : acrylate de 2-éthylhexyle
- THFMA : méthacrylate de tétrahydrofurfuryle
- MAM : méthacrylate de méthyle
- Vac : acétate de vinyle
- Styrène
- 15 Disponil AES 72IS : nonyl phénol éthoxylé sulfate de sodium à 35% en solution aqueuse (commercialisé par la sté Cognis)
- Disponil NP 307 : nonylphénol éthoxylé éthoxylé à 70% en solution aqueuse (commercialisé par la sté Cognis)
- TBHP : tert-butyl hydroperoxyde
- 20 Formopon : formaldéhyde sulfoxyde de sodium
- 4-OH Tempo : inhibiteur de polymérisation
- Zr(Acac)<sub>4</sub> : acétylacétonate de zinc
- BHT : diterbutyl hydroxytoluène
- CPG : chromatographie en phase gazeuse

### 25 Détermination des caractéristiques applicatives des émulsions

- (1) *Adhésion à la bille (Rolling ball tack)* : La méthode utilisée s'inspire des normes PSTC-6 (Pressure Sensitive Tape Council) et/ou ASTM D 3124-04
- Le tack se définit comme l'aptitude de l'adhésif à former immédiatement après assemblage d'une liaison d'intensité mesurable et ce, quel que soit le temps de collage définitif.
- 30 Le principe de ce test est de faire rouler une bille sur un support incliné afin qu'elle termine sa course sur un film d'adhésif préalablement étalé.

Avec un applicateur, on va étaler un film de 200 $\mu$ m ou 50 $\mu$ m d'épaisseur de latex à étudier sur une longueur de 60cm, sur une feuille plastifiée transparente. Le film va sécher à l'air libre pendant environ 30 minutes jusqu'à ce qu'il devienne parfaitement transparent (évaporation du solvant). On va alors placer  
5 le dispositif incliné avec la bille devant cette feuille. La bille va être lâchée. La distance de son parcours sera mesurée au fil du temps. On va connaître le comportement de l'adhésif en fonction de l'évaporation du solvant (eau) à l'air et à température ambiante. Celui-ci sera donné par une courbe tracée grâce à l'expérimentation faite avec ce test.

10

(2) *Test de résistance au cisaillement statique (shear adhesion) - Tenue au fluage* : La méthode utilisée est la norme FINAT FTM 8.

Mesure de l'adhésion et de la cohésion de l'adhésif sur un support et avec comme contrainte une masse connue. La résistance au cisaillement statique  
15 est définie comme le temps nécessaire d'un auto-adhésif, pour se séparer d'une surface standard plane, par glissement dans une direction parallèle à cette surface.

Pour réaliser le test, on coupe une bandelette d'adhésif et on l'applique régulièrement sur l'éprouvette grâce au rouleau d'application (aller-retour sur la  
20 plaque) sans impureté et bulle d'air ; on place l'éprouvette de test sur le banc de fluage ; on attache une masse de 1kg à l'extrémité libre de la bande testée et on initialise le chronomètre du banc de fluage. On lâche la masse et on relève la valeur en minute du temps de fluage, déterminée par le glissement total de la bande (chute du poids sur le contacteur).

25

(3) *Mesure de l'adhésion instantanée (Loop tack)* : La méthode utilisée est la norme FINAT FTM 9.

Ce test permet la caractérisation de l'adhésion instantanée ou « tack » qui est la plus importante propriété des auto-adhésifs. L'adhésion instantanée (ou loop  
30 tack) d'un matériau adhésif s'exprime comme la force requise, en N, pour décoller, à une vitesse donnée, une boucle du matériau dont une surface

déterminée a été préalablement mise en contact avec un substrat standard. Le substrat rigide qui a été utilisé pour cette mesure est le verre et l'inox.

(4) *Mesure du pouvoir adhésif (pelage 90°) à 300 mm/min* : La méthode utilisée est la norme FINAT FTM 2.

Le pouvoir adhésif est défini par la force requise pour enlever un matériau auto-adhésif, qui a été appliqué dans des conditions précises sur une plaque de test normalisée, de cette plaque à un angle et à une vitesse définis.

L'appareil de traction permet d'effectuer le pelage d'un produit adhésif sous un angle de 90° avec une vitesse de séparation de 300mm par minute avec une précision de +-2%. L'appareil permet le déplacement de la plaque d'essai dans le sens perpendiculaire à la traction, de façon à maintenir constamment un angle de 90°.

Le test a été réalisé sur une plaque de verre et sur une plaque inox.

15

Exemple 1 : préparation du THFMA par transestérification du MAM

Dans un réacteur de 1 litre double enveloppé chauffé par l'intermédiaire d'un bain d'huile, surmonté d'une colonne à distiller, on charge 355g d'alcool tétrafurfurylique et 70mg de NaBH<sub>4</sub> pour éliminer les peroxydes présents dans l'alcool de départ (quantité forfaitée). Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 15 minutes.

Une fois le milieu devenu limpide, on charge le réacteur avec 900 grammes de MAM et 5.2 grammes d'un mélange 50/50 phenothiazine/BHT comme stabilisant. Sous bullage d'air, le milieu réactionnel est porté à 90°C et on distille sous pression réduite 100 grammes de MAM pour éliminer l'eau contenue dans les réactifs sous forme d'azéotrope MAM/eau et éviter la désactivation du catalyseur. A l'issue de cette étape, on introduit le catalyseur (Zr(acac)<sub>4</sub>). Ce qui permet le déclenchement de la réaction de transestérification et la formation du méthanol qui est éliminé pour déplacer l'équilibre de la réaction en tête de la colonne à distiller au fur et à mesure de sa formation sous forme d'azéotrope MAM/Méthanol. Au cours de cette étape, qui se déroule sous bullage d'air et sous pression réduite pour maintenir la température dans le réacteur inférieure

à 105°C, on élimine 183g de mélange MAM/MeOH pendant une durée de 5 heures.

La pression en tête de colonne a varié de 760 à 375 mm Hg.

On obtient ainsi le brut réactionnel qui est ensuite purifié par distillation sous  
5 pression réduite en trois étapes :

1) élimination du MAM excédentaire (113g)

2) récupération de l'alcool tétrahydrofurfurylique n'ayant pas réagi en mélange avec le THFMA (113g)

3) récupération du THFMA (890g) de pureté supérieure ou égale à 99%  
10 mesurée par CPG.

#### Exemples 2 à 4

##### Mode opératoire général pour la préparation des émulsions acryliques

La réaction a lieu sous atmosphère d'azote, dans un réacteur de 3 litres équipé  
15 d'une double enveloppe, d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique.

On introduit initialement dans le réacteur le pied de cuve : une partie des tensio-actifs (0,05 parties de Disponil AES 71IS) et de l'eau (27 parties). On ajoute ensuite directement et sous vive agitation, la solution d'activateur (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : bisulfite de sodium 0,35 parties dans 6 parties d'eau) par le dessus du réacteur.

20 Le mélange est porté à la température de polymérisation (70°C). Une fois cette température atteinte, on additionne la solution d'amorceur de la polymérisation ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) : persulfate d'ammonium 0,35 parties dans 6 parties d'eau) contenue dans des seringues d'introduction à débit contrôlé et la pré-émulsion préalablement préparée contenant le reste de l'eau, des tensioactifs et des  
25 monomères mélangés sous agitation magnétique. La pré-émulsion est réalisée dans un réacteur double enveloppe de 3L, sous pression atmosphérique, sous oxygène et sous vive agitation. On charge le réacteur avec une solution contenant les tensio-actifs et l'eau et on additionne séparément au goutte à goutte les différents monomères. Cette solution, la pré-émulsion, est  
30 homogénéisée et soutirée.

Ces solutions d'amorceur et de pré-émulsion sont additionnées en continu sur

une période de 4 heures à l'aide de pompes. A la fin de l'addition de la pré-émulsion, l'ajout d'amorceur est stoppé. Le mélange est alors chauffé à 80°C pendant 1 heure. Ensuite, on ajoute une seconde solution d'amorceur (TBHP: 0,10 parties dans 0,67 parties d'eau) par canne d'introduction et une seconde

5 solution d'activateur (formopon : 0,14 parties dans 1,24 parties d'eau) à l'aide d'une ampoule de coulée de manière à ce que son addition se déroule en 20 minutes. Une fois l'addition terminée, on maintient la température du milieu réactionnel à 80°C pendant 1h10. Cette partie est appelée cuisson, son but est de minimiser au maximum les monomères résiduels.

10

Enfin, la chauffe est coupée et le latex est refroidi à 50°C, température à laquelle il sera soutiré, récupéré dans un bidon et filtré. Le solide récupéré est appelé le «coagulum». Il est mis à l'étuve à 80°C jusqu'à masse constante. Les

15 peaux récupérées sur les parois du réacteur et sur l'agitateur mécanique sont récupérées, mises à l'étuve puis pesées. Elles correspondent à «l'accrochage». Avant le stockage final du latex, il est neutralisé par une solution basique d'ammoniac à 20% (de pH 2 à pH 4,5). En le rendant moins acide, on diminue sa viscosité. La viscosité dépendant du domaine d'application, le pH à atteindre pour obtenir le latex voulu est d'environ 4,5.

20 Les émulsions obtenues présentent les caractéristiques énoncées dans le tableau 1 ci-après.

25

30

Tableau 1

	Exemple 2 (comparatif)	Exemple 3 (comparatif)	Exemple 4 selon l'invention
Composition, en parties			
Eau	77,12	77,12	77,12
Monomères			
AA	1	1	1
AE2H	83,5	83,5	83,5
THFMA		8	4
MAM	8		4
Vac	5	5	5
Styrène	2,5	2,5	2,5
Tensio-actif			
Disponil AES 72 IS	1,3	1,3	1,3
Disponil NP 307	1,13	1,13	1,13
Amorceur			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,35	0,35	0,35
TBHP	0,1	0,1	0,1
Activateur			
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,35	0,35	0,35
Formopon	0,14	0,14	0,14
Caractéristiques			
Extrait sec, %	56,8	57,2	57,5
Viscosité Brookfield à 23°C (mPa.s)	135	219	277
Taille moyenne des particules (nm) (appareil Beckman-Coulter N4 Plus)	384,5	314	314

Les caractéristiques applicatives des émulsions sont rassemblées dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

	Exemple 2 (comparatif)	Exemple 3 (comparatif)	Exemple 4 selon l'invention
Adhésion à la bille	++	+++	++
Résistance au cisaillement statique, minutes	14000	17000	>20000
Adhésion instantanée (loop tack) sur verre, N	17,5	12	19,3
Adhésion instantanée (loop tack) sur inox, N	19,7	17	21
Pouvoir adhésif (pelage 90°) sur inox, N	21	11,6	17,5
Pouvoir adhésif (pelage 90°) sur verre, N	13,7	7	10

L'utilisation de 4% de THFMA permet d'améliorer significativement la  
5 résistance au cisaillement et permet d'obtenir le meilleur compromis entre le  
tack (collant immédiat) et la cohésion, caractéristique essentielle d'un PSA.

## REVENDEICATIONS

1. Polymère adhésif sensible à la pression, obtenu par polymérisation en émulsion du mélange de monomères suivants, pour un total  
5 de 100% en poids :

(A) 40 à 95% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère ayant une Tg inférieure ou égale à - 40°C ;

10 (B) 2 à 50% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère ayant une Tg supérieure ou égale à 0°C ;

(C) 0,5 à 6% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique carboxylique ;

(D) 0,1 à 5% en poids de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle.

15

2. Polymère selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est obtenu par polymérisation en émulsion de :

- 60 à 90% en poids de (A) ;

- 10 à 20% en poids de (B) ;

20 - 1 à 3% de (C) ;

- 2 à 4,5% de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle.

3. Polymère selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le monomère (A) est choisi parmi les esters de l'acide acrylique avec les alcools  
25 linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, notamment l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, l'acrylate de n-octyle, l'acrylate d'isooctyle ou l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle ou leurs mélanges.

30 4. Polymère selon la revendication 3 caractérisé en ce que le monomère (A) est obtenu à partir d'acide acrylique contenant une teneur en

masse de  $^{14}\text{C}$  allant de  $0,2 \cdot 10^{-10} \%$  à  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  par rapport à la masse totale de carbone.

5 5. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère (B) est choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle, les dérivés vinyliques aromatiques, comme le styrène.

10 6. Polymère selon la revendication 5 caractérisé en ce que le monomère (B) est un méthacrylate de méthyle ou un acétate de vinyle contenant de  $0,2 \cdot 10^{-10} \%$  à  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  en masse de  $^{14}\text{C}$  par rapport à la masse totale de carbone, ou leur mélange.

15 7. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère (C) est l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.

20 8. Polymère selon la revendication 7 caractérisé en ce que le monomère (C) est un acide acrylique contenant de  $0,2 \cdot 10^{-10} \%$  à  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$  en masse de  $^{14}\text{C}$  par rapport à la masse totale de carbone.

25 9. Adhésif comprenant au moins une dispersion d'un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

30 10. Utilisation de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle à une teneur allant de 0,1 à 5% pour améliorer la résistance au cisaillement de polymères adhésifs sensibles à la pression obtenus par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant de 40 à 95% en poids d'au moins un monomère (méth)acrylique ou vinylique capable de conduire à un homopolymère ayant une Tg inférieure ou égale à  $-40^\circ\text{C}$ .



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 722827  
FR 0953531

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 343 467 A (BASF AG [DE]) 29 novembre 1989 (1989-11-29) * page 3, ligne 11 - ligne 30 * -----	1-10	C09J133/08 C09J133/12 C09J133/02 C09J133/14 C09J131/04 C09J125/08 C08F2/24
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		18 janvier 2010	Trauner, H
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0953531 FA 722827**

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 **18-01-2010**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0343467	A	29-11-1989	CA 1335020 C	28-03-1995
			DE 3817452 A1	30-11-1989
			JP 2018484 A	22-01-1990
			US 5047443 A	10-09-1991
-----				