

(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
6 février 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/010257 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C09J 183/04, C09D 183/04, C08K 5/55

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02578

(22) Date de dépôt international : 19 juillet 2002 (19.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0109930 25 juillet 2001 (25.07.2001) 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*) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne Billancourt Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : FRANCES, Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330 Meyzieu (FR). DELCHET, Luc [FR/FR]; Rue de l'Eglise, F-69970 Marennes (FR). ARAUD, Claude [FR/FR]; 21 ter, avenue Leclerc, F-69160 Tassin La Demi-lune (FR). GAMBUT, Lucile [FR/FR]; 16, rue des Tuiliers, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 Saint-fons (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

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: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SILICONE COMPOSITIONS, PREPARATION METHODS AND USES THEREOF

(54) Titre : COMPOSITIONS SILICONES ADHESIVES SENSIBLES A LA PRESSION, LEUR PROCEDE DE PREPARATIONS ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a solvent-free pressure-sensitive adhesive composition curable by cationic process based on: (a) at least a silicone resin Re; (b) at least a silicone gum Go with viscosity higher than 100000 mPa's and functionalised at chain end with at least a hydroxy, epoxy and/or vinyl group; (c) an organic diluent Do with viscosity lower than 100 mPa's; and (d) an efficient amount of initiator Am capable of being thermally activated, under electron beams and/or UV radiation.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition adhésive sensible à la pression et sans solvant, durcissable par voie cationique à base : (a) d'au moins une résine silicone Re, (b) d'au moins une gomme silicone Go de viscosité supérieure à 100 000 mPa.s et fonctionnalisée en bout de chaîne avec au moins un groupement hydroxy, époxy et/ou vinyl, (c) un diluant organique Do de viscosité inférieure à 100 mPa.s et (d) et une quantité efficace d'amorceur Am activable par voie thermique, sous faisceau d'électrons et/ou sous rayons UV.

WO 03/010257 A1

- 1 -

Compositions silicones adhésives sensibles à la pression, leur procédé de préparations et leurs utilisations.

5 La présente invention concerne des compositions adhésives sensibles à la pression à base de résine et gomme silicones sans solvant, ainsi que des procédés de préparation et d'utilisation de ces compositions qui sont capables de durcir par traitement thermique, rayons U.V. et/ou sous faisceau d'électrons.

10 Les compositions à base de silicone sont connues pour rendre des surfaces adhérentes. A ce sujet, il est souvent nécessaire d'appliquer ces revêtements silicones sous la forme de solutions dans un solvant pour en réduire la viscosité et rendre ainsi ces compositions utilisables dans des applications de revêtement. Le solvant facilite effectivement l'étalement de la composition pour revêtement,
15 toutefois, ceci n'est pas satisfaisant car il faut ensuite évaporer le solvant en question, ce qui demande une grande consommation d'énergie. De plus, son évaporation pose des problèmes d'environnement et notamment des problèmes liés aux rejets dans l'atmosphère; ceci nécessite l'élimination et la récupération du solvant, entraînant de ce fait un coût considérable en appareillage et en énergie.

20

 Il existe donc un besoin certain pour des compositions adhésives sans solvant, plus précisément pour des compositions à base de résine et de gomme silicones, capables d'être étalées facilement sur un support. L'absence de solvant dans ces compositions abaisse la quantité d'énergie nécessaire au durcissement de
25 ces dernières et limite le besoin en équipement anti-pollution. Cet objectif est atteint par l'invention qui concerne de nouvelles compositions silicones durcissables en adhésifs sensibles à la pression, appelés communément PSA.

 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des compositions réticulables et/ou polymérisables par voie cationique sous traitement thermique,
30 et/ou rayons U.V. et/ou par faisceau d'électrons.

 Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions utilisables aussi bien en couche mince qu'en couche épaisse.

 Ces divers objectifs sont atteints à présent par l'invention qui concerne une
35 composition adhésive sensible à la pression et sans solvant, durcissable comprenant :

- 2 -

- (a) au moins une résine silicone Re contenant :
 - au moins un motif $R^1_3SiO_{1/2}$,
 - et au moins un motif tétrafonctionnel $SiO_{4/2}$ et/ou un motif trifonctionnel $R^2SiO_{3/2}$,

5 dans lesquelles :

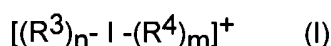
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont des radicaux monovalents choisis parmi les radicaux alkyles, les radicaux alkényles et les radicaux hydroxy;

- (b) au moins une gomme silicone Go de viscosité supérieure à 100 000 mPa.s, et de préférence supérieure à 200 000 mPa.s, et fonctionnalisée en bout(s) de chaîne(s) avec au moins un groupement époxy et/ou vinyl et de préférence hydroxy,

- (c) 1 à 50 % en poids d'un diluant organique réactif Do de viscosité inférieure à 100 mPa.s à base d'au moins une espèce de nature organique portant au moins une fonction alcénylether, acide, époxy, oxétane et/ou dioxolane, et de préférence époxy,

- (d) et une quantité efficace d'amorceur Am activable par voie thermique, sous faisceau d'électrons et/ou sous rayons UV, choisi parmi les amorceurs dont l'entité cationique est choisie parmi celles de formule (I)

20 :



dans laquelle :

- $n = 1$ ou 2 , $m = 0$ ou 1 avec $n + m = 2$,
- les radicaux R^3 , identiques ou différents, représentent un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6 - C_{20} , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote, du soufre, et/ou de l'oxygène.
- le radical R^4 représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} , et/ou un radical alkényle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} ;
- lesdits radicaux R^3 et R^4 étant éventuellement substitués par :
 - un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{25} ,
 - un groupement alcoxy OR^5 ,
 - un groupement cétonique $-(C=O)-R^5$,
 - un groupement ester ou carboxylique $-(C=O)-O-R^5$,
 - un groupement mercapto SR^5 ,

- 3 -

- un groupement mercapto SOR^5 ,
- R^5 étant un radical choisi parmi le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un radical linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{25}$, un radical aryl en $\text{C}_6\text{-C}_{30}$, et/ou un radical alkylaryl dont la partie alkyle est linéaire ou ramifiée en $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ et la partie aryle est en $\text{C}_6\text{-C}_{30}$,
- un groupement nitro,
- un atome de chlore,
- un atome de brome,
- et/ou un groupement cyano.

10

Dans le cadre de l'invention, le rapport en poids R_{poids} de la gomme silicone Go par rapport à la résine silicone Re est compris entre 0,01 et 100 et de préférence entre 0,1 et 10. Si on souhaite obtenir un revêtement dur et peu adhésif, ce rapport R_{poids} est choisi inférieur ou égal à 1; si par contre on souhaite

15 obtenir un revêtement davantage adhésif, ce rapport R_{poids} est choisi supérieur à 1.

Pour les diluants organiques époxy, on peut citer par exemple les composés suivants: le di(2,3-époxypropyl) l'isophthalate, le 1-(2,3-époxypropyl)-2-(2,3-époxypropoxy)benzene, le di(2,3-époxypropyl)adipate, le 1,3-bis(2,3-époxypropoxy)benzene, le 1,3,5-tris(2,3-époxypropoxy)benzene, le 2,2-bis[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane, le 2,2-bis[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]ether, le polyglycidyl ether de phenol-formaldehyde novolac, le 3,4-époxy-cyclohexylméthyl 3,4-époxy-cyclohexanecarboxylate, le 1,4-bis(2,3-époxypropoxy)butane, le 1,2,3-

20 tris(2,3-époxypropoxy)propane, le 2,2-bis[4-(2,3-époxypropoxy)cyclohexyl]propane, le 4-(1,2-époxyethyl)-1,2-époxy-cyclohexane, le 2-(3,4-époxy-cyclohexyl)-5,5-spiro-3,4-époxy-cyclohexane-meta-dioxane bis(3,4-époxy-cyclohexyl) adipate, le 1,2-8,9-diépoxy-p-menthane, le 3,4-époxy-cyclohexylméthyl-3',4'-époxy-cyclohexane carboxylate, le butyl 2,3-époxypropyl ether, le hexyl 2,3-époxypropyl ether, le phenyl

30 2,3-époxypropyl ether, le 4-méthylphenyl 2,3-époxypropyl ether, le 1-méthylphenyl 2,3-époxypropyl ether, le 1,2-époxyoctane, le 2,3-époxyoctane, le 1,2-époxydecane, le 1,2-époxydodecane, le 1,2-époxytetradecane, le 1,2-époxyhexadecane, les huiles de soja et de lin époxydés et le polybutadiène époxydé.

35

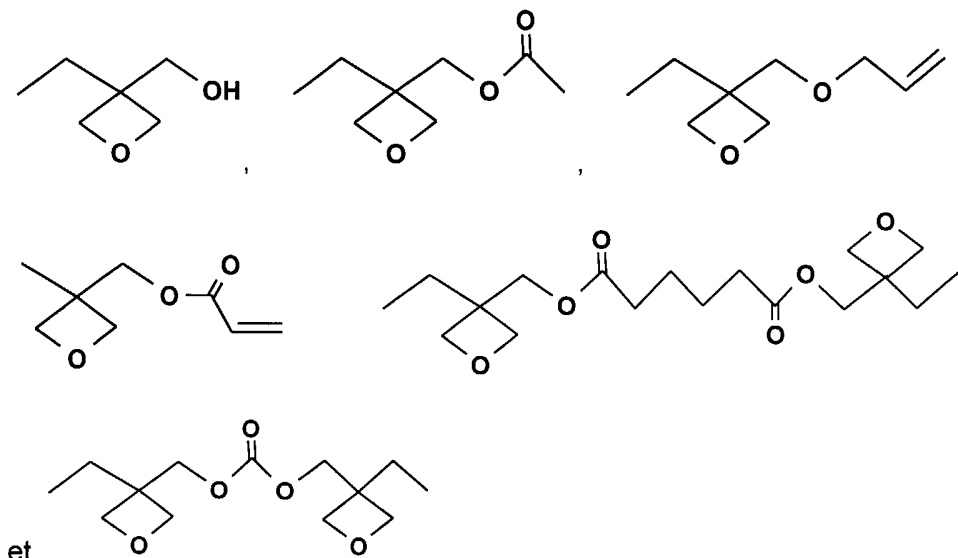
Pour les diluants organiques alcényl-éthers, on peut citer par exemple les composés suivants: le dodécylvinyl-éther (DDVE), le cyclohexylvinyl-éther (CVE), le

- 4 -

butanedioldivinyléther (BDVE), le butanediolmonovinyléther (HBVE), le cyclohexanediméthanol divinyléther (CHDVE), le cyclohexane diméthanol monovinyléther (CHMVE), le triéthylèneglycol divinyléther (DVE-3), et le 1,4-cyclohexane dimethanol divinylether (CHVE).

5

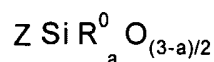
Pour les diluants organiques oxétane, on peut citer les espèces suivantes:



10

Pour les diluants organiques dioxolane, on peut citer par exemple le dioxolane.

15 Selon une variante concernant le diluant, celui-ci peut comprendre une espèce de nature silicone Dsi pouvant être avantageusement combinée à l'espèce organique Do. Cette silicone Dsi comprend au moins un motif de formule (FS) :



dans laquelle :

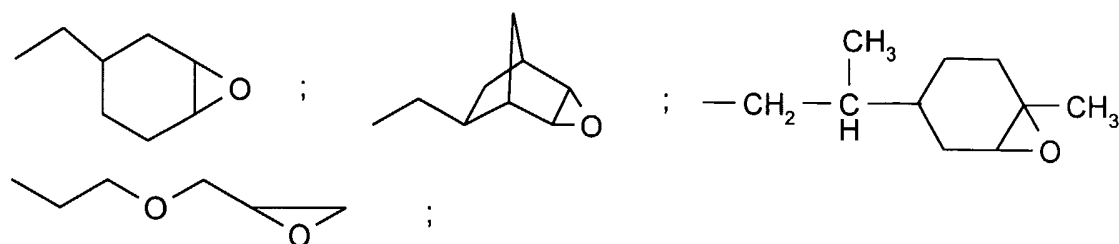
- a = 0, 1 ou 2,
- R⁰, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C₁-C₆,
- et Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, alcénylether, oxétane et/ou dioxolane.

25

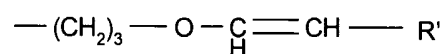
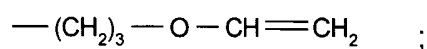
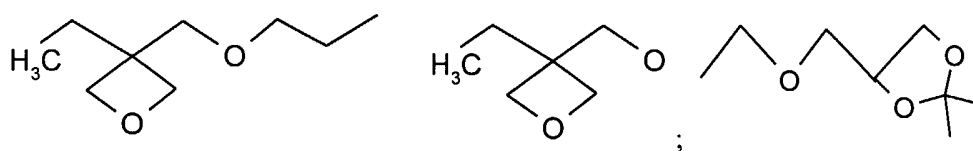
- 5 -

Dans ce cas, la quantité en poids de diluant de nature organique est de préférence plus élevée que celle du diluant de nature silicone.

- 5 Cette silicone Dsi peut être choisie parmi un grand nombre de silicones portant au moins une fonction réactive Z, et comprend de préférence au moins deux atomes de silicium. Ces fonctions Z peuvent être notamment choisies parmi les radicaux suivants :



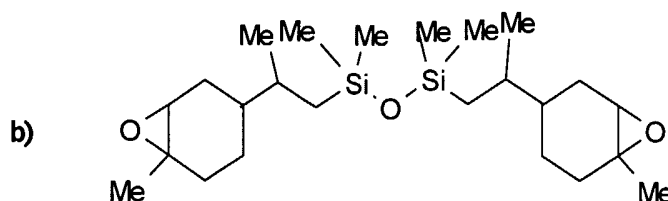
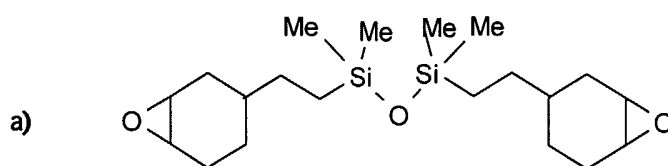
10



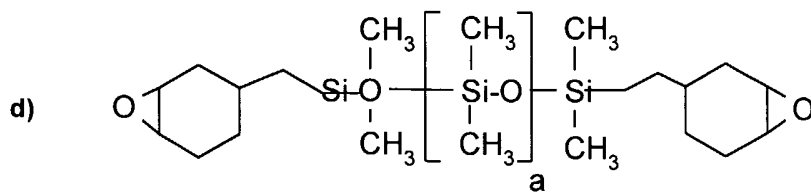
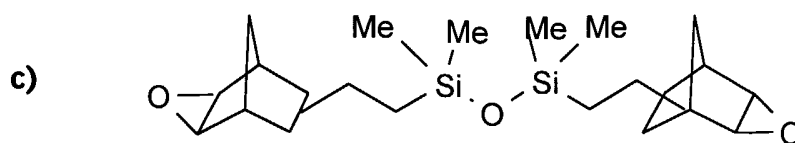
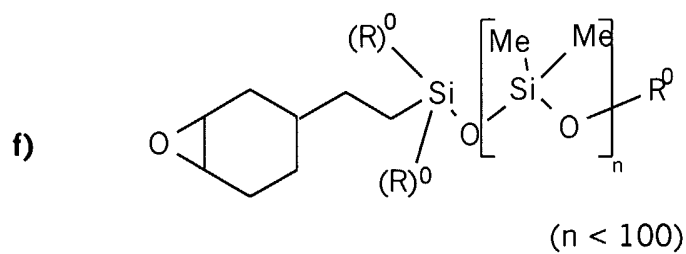
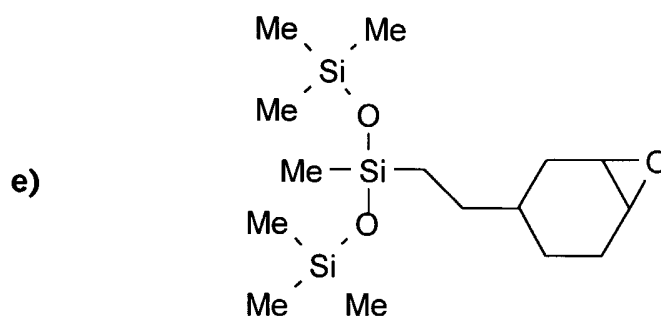
- avec R' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

15

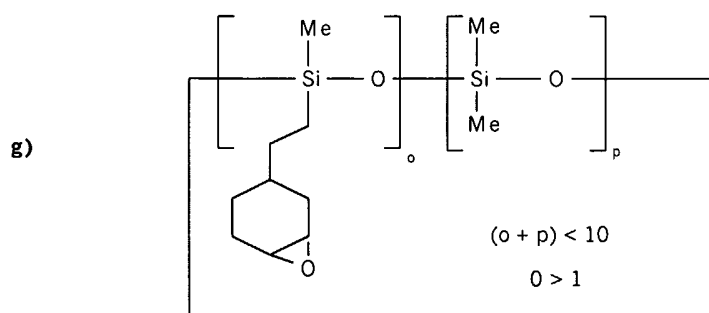
A titre d'exemples, la silicone Dsi peut être choisie parmi les espèces dont les formules moyennes sont données ci-dessous:



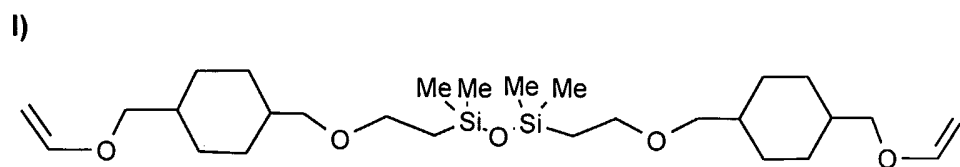
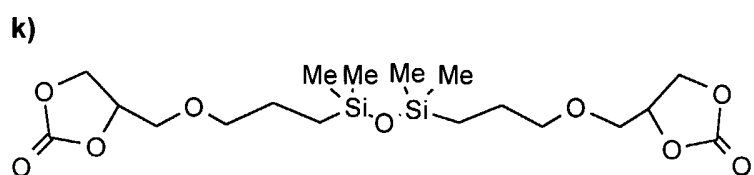
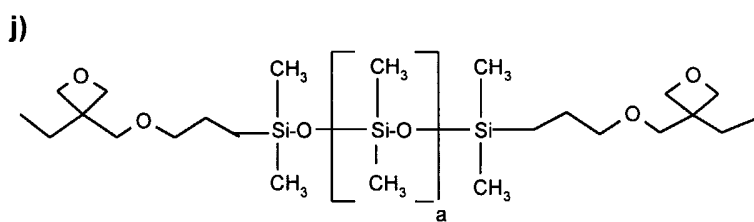
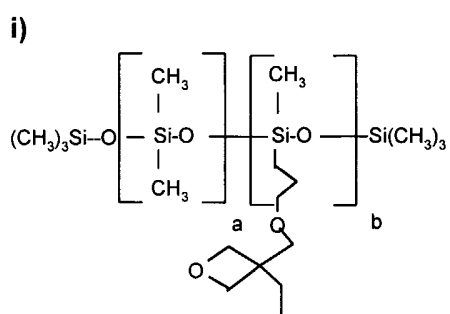
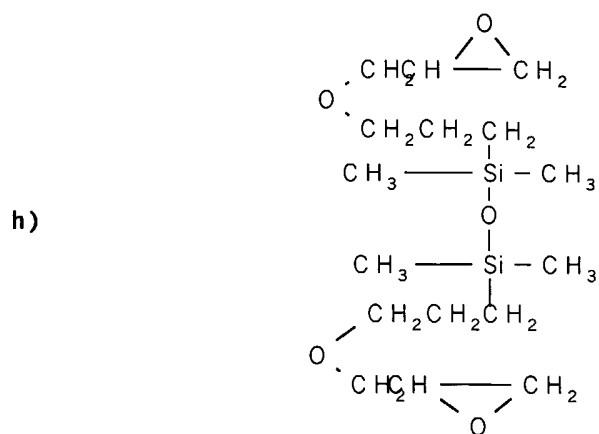
- 6 -

 $a < 100$.

et R = radical alkyle.



- 7 -



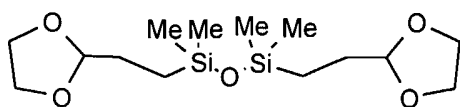
5

10

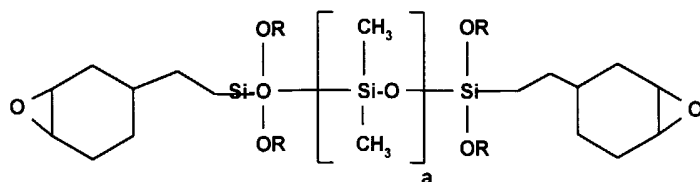
15

- 8 -

m)



n)

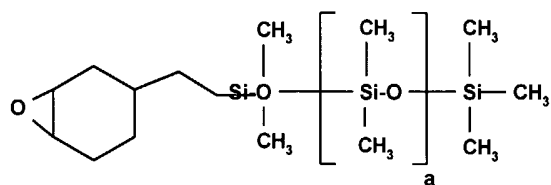


5

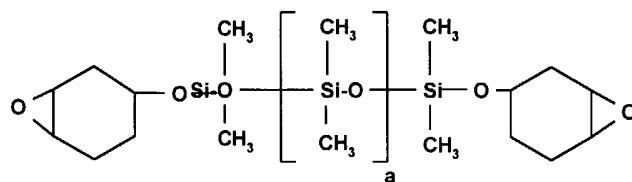
avec $a < 100$ et

R = radical alkyle en C1 à C6.

p)

avec $a < 100$.

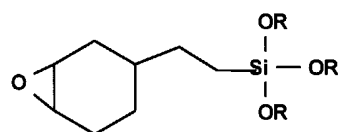
q)



10

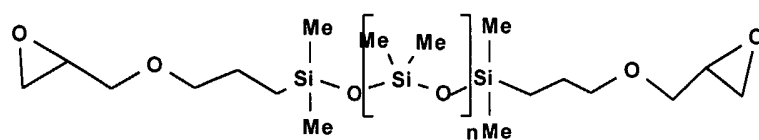
avec $a < 100$.

r)



avec R = radical alkyle en C1 à C6.

s)



15

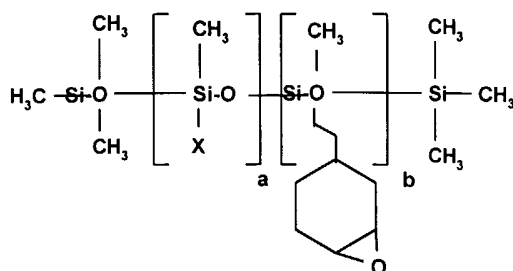
avec

 $n < 100$.

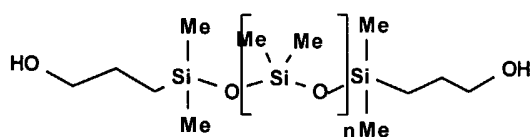
20

- 9 -

t)

avec $a + b < 100$ et $b > 1$.

u)

avec $n < 100$.

5

Avantageusement, l'entité cationique de l'amorceur Am est choisie parmi au moins une entité du groupe constitué de :

- | | | |
|----|---|--|
| | $[(C_6H_5)_2 I]^+$, | $[C_8H_{17} - O - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, |
| 10 | $[C_{12}H_{25} - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, | $[(C_8H_{17} O - C_6H_5)_2 I]^+$, |
| | $[(C_8H_{17}) - O - C_6H_5 - I - C_6H_5]^+$, | $[(C_{12}H_{25} - C_6H_5)_2 I]^+$, |
| | $[C_6H_4 - O - C_6H_4 - I - C_6H_4]^+$, | $[C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4 - I - C_6H_4]^+$, |
| | $[C_6H_4 - O - C_6H_4 - I - C_6H_4 - O - C_6H_4]^+$ | $[C_6H_4 - (C=O) - C_6H_4 - I - C_6H_4 -$ |
| | $(C=O) - C_6H_4]^+$, $[C_6H_4 - I - C_6H_4 - O - CH_2 - O - C(OH) - C_{12}H_{25}]^+$, et | |
| 15 | $[(CH(CH_3)_2 - C_6H_5) - I - (-R'')]^+$ où R'' représente le radical $-C_6H_5 - R'''$, R''' étant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 15 atomes de carbone. | |

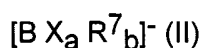
De préférence, cette entité cationique est choisie parmi celles de formule $[(CH(CH_3)_2 - C_6H_5) - I - (-R'')]^+$ telle que définie précédemment.

20

En ce qui concerne l'entité anionique de l'amorceur Am, celle-ci peut être de nature très diverse. A titre d'exemples, on citera notamment les espèces suivantes utilisées seules ou en mélange: BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$ et $C(SO_2CF_3)_2^-$.

25

Toutefois, cette entité anionique est de préférence choisie parmi celles de formule (II) :



- 10 -

dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers choisis tels que $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, et $a + b = 4$,
- les symboles **X**, identiques ou différents, représentent :
 - 5 · un atome d'halogène choisi parmi le chlore et/ou le fluor avec $0 \leq a \leq 3$,
 - une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$,
 - et les radicaux **R⁷**, identiques ou différents, représentent :
 - 10 · un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, CN , $-\text{SO}_2\text{R}^8$, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{R}^8$, $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, n étant un nombre entier compris entre 1 et 20 ou substitué par au moins 2 atomes d'halogène, en particulier le fluor,
 - 15 · un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques telles que biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^8$, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{R}^8$,
 - 20 · **R⁸** étant $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, n étant un nombre entier compris entre 1 et 20.

Sont particulièrement adaptées au sein des compositions selon l'invention, les entités cationiques ci-après répondant à la formule (II): $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3)_4]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^+$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{F}_2)]^+$, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{F}_3)]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4]^+$. Plus particulièrement, cette entité est choisie parmi

25 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3)_4]^+$ et leur mélange.

Dans le cas où la réticulation et/ou polymérisation est effectuée par traitement U.V.et/ou sous faisceau d'électrons, la composition selon l'invention peut comprendre également le cas échéant au moins un photosensibilisateur sélectionné

30 parmi les produits (poly)aromatiques éventuellement métalliques et les produits hétérocycliques. De préférence, le photosensibilisateur est choisi dans la liste de produits suivants : phénothiazine, tétracène, pérylène, anthracène, diphenyl-9-10-anthracène, thioxanthone, 2-chlorothioxanthen-9-one, 1-chloro 4 propoxy 9H-thioxanthen-9-one, isopropyl-OH-thioxanthen-9-one, mélange isomères 2 et 4, 2-

35 isopropyl-9H -thioxanthen-9-one, benzophénone, [4-(4-méthylphénylthio)phényl]-phénylméthanone, 4-benzyl-4'-méthyldiphénylsulphide, acétophénone, xanthone,

- 11 -

fluorénone, anthraquinone, 9,10-diméthylantracène, 2-éthyl-9,10-diméthoxy-anthracène, 2,6-diméthyl-naphtalène, 2,5-diphényl-1-3-4-oxadiazole, xanthopinalcol, 1,2-benzanthracène, 9-nitro-anthracène, et leurs mélanges.

5 Outre un photosensibilisateur, la composition selon l'invention peut renfermer un additif de stabilisation à base d'amine aliphatique tertiaire, secondaire ou primaire; cette amine est de préférence choisie parmi les dérivés décrits dans la demande de brevet WO98/07798.

10 En général, la composition adhésive selon l'invention est préparée par mélange (i) de la résine Re, (ii) de la gomme silicone Go en solution, (iii) du diluant Do, et (iv) en option de l'amorceur Am. Après cette première étape, le solvant est éliminé par dévolatilisation. L'amorceur Am est ensuite ajouté si celui-ci n'est pas présent dans le mélange initial.

15 La composition silicone adhésive peut être appliquée sur divers types de supports par l'un quelconque des procédés connus d'étalement, par exemple par raclage, gravure, brossage, pulvérisation et revêtement au rouleau indirect. Comme support, on citera par exemple le papier, le verre, les métaux, les matières plastiques ou tout autre support à base de matière synthétique et/ou fibreuse.

20 Une fois le support sélectionné et revêtu de l'épaisseur voulue de composition selon l'invention, la réticulation et/ou polymérisation est effectuée par traitement thermique, rayons U.V., sous faisceau d'électrons; ces trois modes de traitement pouvant être combinés le cas échéant pour obtenir le revêtement.

25 En général, l'épaisseur de revêtement recherché est de l'ordre de 0,1 μm à 100 μm en couche mince et de l'ordre de 100 μm à 10 cm en couche épaisse.

On peut également ajouter des photosensibilisateurs de préférence lorsque l'épaisseur de la couche est supérieure à quelques dizaines de microns.

30 Après réticulation et/ou polymérisation des compositions selon l'invention sur support, les adhésifs obtenus sensibles à la pression peuvent être associés avec des supports non-adhérents vis-à-vis dudit adhésif et forment ainsi des complexes dits autocollants. Des papiers protecteurs adhésifs tels que les étiquettes, papiers décoratifs, rubans adhésifs sont notamment réalisés à partir de ce type de complexe. D'autres types d'adhésifs PSA peuvent être mis au
35 point ; par exemple, des rubans adhésifs pour isolation électrique, pour circuits

- 12 -

électroniques, des rubans adhésifs pour protéger des embouts de câbles électriques ou encore des rubans adhésifs pour masquer des zones exposées à une pulvérisation par plasma de métaux ou de carbures à haute température.

5 Exemples.

Les exemples ci-dessous illustrent certains avantages des compositions selon l'invention.

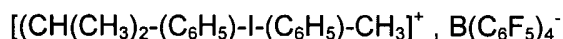
Exemple 1 - Préparation de la composition PSA1 réticulable.

10 Une composition d'adhésif sensible à la pression pour ruban micacé est obtenue en préparant une résine en milieu diluant réactif.

Une résine silicone de type MQ avec un rapport molaire M/Q = 60/40 dans le toluène à 60% est mélangée avec une gomme silicone à motifs D de viscosité 1 million de mPa.s et hydroxylée en bouts de chaîne avec un rapport gomme/résine
15 de 0,89 (soit 65% de résine en solution pour 35% de gomme).

On rajoute à 100 parties en poids de ce mélange 20 parties en poids de diluant organique à base de limonène dioxyde (point d'ébullition 242°C, numéro CAS # 96-08-2). On élimine sous vide de 20 mm/Hg le toluène à 70°C sous agitation pendant une heure.

20 La résine obtenue contient de 20 à 30% de diluant organique selon la température de dévolatilisation. Cette résine a une viscosité à 20°C d'environ 20000 mPa.s. Après dévolatilisation, on ajoute 2,5 parties en poids d'une solution à 18% d'amorceur P1 de formule :



25 On obtient ainsi la composition PSA1.

Exemple 2 - Préparation de la composition PSA2 réticulable.

On rajoute à la composition PS1 10% en poids de diluant cyclohexanediméthanoldivinyléther. La viscosité mesurée est de 2000 mPa.s⁻¹.

30 Après dévolatilisation, on ajoute 2,5 parties en poids d'une solution à 18% d'amorceur P1 pour 100 parties en poids de ce mélange. On obtient ainsi la composition PSA2.

35

Tests sur papier micacé ou film polyester.**1. Application de ces formulations sur papier micacé et film polyester.**

Les compositions sont appliquées à la barre de Meyer 2 sur papier micacé ou sur film polyester pour obtenir un revêtement de 10 micromètres d'épaisseur.

- 5 Les revêtements enduits sur les supports sont ensuite réticulés et/ou polymérisés sous différentes conditions d'irradiation à partir d'un défilement du support enduit sur un convoyeur dont le tapis défile sous deux lampes à vapeur de mercure (banc UV, commercialisé par la société IST).

2. Evaluation du tack.

- 10 Le tack est mesuré en caractérisant la force nécessaire pour séparer le support revêtu d'une composition adhésive réticulée et/ou polymérisée et un support en vis-à-vis, tel qu'une plaque d'acier ou de verre.

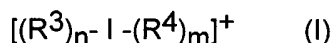
- Après la réticulation et/ou polymérisation, on mesure le tack pour chacun des revêtements obtenus selon différentes vitesses de défilement du support sous la
15 lampe U.V. On obtient ainsi des revêtements ayant un tack faible, moyen ou fort.

Tests	Composition	Support	Vitesse (m/min)	Tack sur acier poli
1	PSA1	PET/Mylar	10	faible
2	PSA2	PET/Mylar	10	faible
3	PSA1	PET/Mylar	100	fort
4	PSA2	PET/Mylar	100	fort
5	PSA1	Papier Mica	10	moyen
6	PSA2	Papier Mica	10	faible
7	PSA1	Papier Mica	100	fort
8	PSA2	Papier Mica	100	fort

REVENDICATIONS

1. Composition adhésive sensible à la pression et sans solvant, durcissable par voie cationique comprenant :

- 5 • (a) au moins une résine silicone Re contenant au moins un motif $R^1_3SiO_{1/2}$, et au moins un motif tétrafonctionnel $SiO_{4/2}$ et/ou un motif trifonctionnel $R^2SiO_{3/2}$, où R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont des radicaux monovalents choisis parmi les radicaux alkyles, les radicaux alkényles et les radicaux hydroxy,
- 10 • (b) au moins une gomme silicone Go de viscosité supérieure à 100 000 mPa.s, et de préférence supérieure à 200 000 mPa.s, et fonctionnalisée en bout(s) de chaîne(s) avec au moins un groupement hydroxy, époxy et/ou vinyl, le rapport en poids R_{poids} gomme silicone sur résine silicone étant compris entre 0,01 et 100 et de préférence entre 0,1 et 10,
- 15 • (c) 1 à 50 % en poids d'un diluant organique réactif Do de viscosité inférieure à 100 mPa.s choisi parmi les espèces organiques portant au moins une fonction alcénylether, époxy, oxétane et/ou dioxolane,
- 20 • (d) et une quantité efficace d'amorceur Am activable par voie thermique, sous faisceau d'électrons et/ou sous rayons UV, choisi parmi les amorceurs dont l'entité cationique est choisie parmi celles de formule (I) :



dans laquelle :

- $n = 1$ ou 2 , $m = 0$ ou 1 avec $n + m = 2$,
- 25 - les radicaux R^3 , identiques ou différents, représentent un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6 - C_{20} , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote, du soufre, et/ou de l'oxygène,
- le radical R^4 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} , ou un radical alkényle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} ;
- 30 - lesdits radicaux R^3 et R^4 étant éventuellement substitués par :
- un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{25} ,
 - un groupement alcoxy OR^6 ,
 - un groupement cétonique $-(C=O)-R^5$
 - un groupement ester ou carboxylique $-(C=O)-O-R^5$,
 - 35 • un groupement mercapto SR^5 ,
 - un groupement mercapto SOR^5 ,

- 15 -

- 5
- R⁵ étant un radical choisi parmi le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un radical linéaire ou ramifié en C₁-C₂₅, un radical aryl en C₆-C₃₀, ou un radical alkylaryl dont la partie alkyle est linéaire ou ramifiée en C₁-C₂₅ et la partie aryle est en C₆-C₃₀,
 - un groupement nitro,
 - un atome de chlore,
 - un atome de brome,
 - et/ou un groupement cyano.
- 10 2. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que le diluant organique réactif Do est choisi parmi les espèces de type époxy.
- 15 3. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la gomme Go est fonctionnalisée en bout(s) de chaîne(s) avec au moins un groupement hydroxy.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'entité cationique de l'amorceur Am est choisie parmi le groupe constitué de :
- 25 [(C₆H₅)₂ I]⁺, [C₈H₁₇ - O - C₆H₅ - I - C₆H₅]⁺, [C₁₂H₂₅ - C₆H₅ - I - C₆H₅]⁺, [(C₈H₁₇ O - C₆H₅)₂ I]⁺, [(C₈H₁₇) - O - C₆H₅ - I - C₆H₅]⁺, [(C₁₂H₂₅ - C₆H₅)₂ I]⁺, [(CH(CH₃)₂-C₆H₅)- I - C₆H₅- CH₃]⁺, [C₆H₄-O-C₆H₄- I - C₆H₄]⁺, [C₆H₄-(C=O)-C₆H₄- I - C₆H₄]⁺, [C₆H₄-O-C₆H₄- I - C₆H₄-O-C₆H₄]⁺
- 30 [C₆H₄-(C=O)-C₆H₄ -I- C₆H₄-(C=O)-C₆H₄]⁺, [C₆H₄-I-C₆H₄ -O-CH₂-O-C(OH) -C₁₂H₂₅]⁺ et leur mélange.
- 35 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que l'entité cationique de l'amorceur Am est de formule :
- 30
$$[(CH(CH_3)_2-\Phi)-I-(-R'')]^+ \quad (I)$$
- dans laquelle le symbole R'' représente le radical - C₆H₅ - R''', R''' étant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 15 atomes de carbone.
- 35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'entité anionique de l'amorceur Am a pour formule (II) :
- $$[B X_a R'^7_b]^- \quad (II)$$

- 16 -

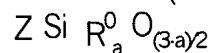
dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers tels que $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, et $a + b = 4$,
 - les symboles **X**, identiques ou différents, représentent :
 - 5 · un atome d'halogène choisi parmi le chlore et/ou le fluor avec $0 \leq a \leq 3$,
 - une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$,
 - et les radicaux **R⁷**, identiques ou différents, représentent :
 - 10 · un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que -CF₃, -OCF₃, -NO₂, CN, -SO₂R⁸, -O(C=O)-R⁸, -O-C_nF_{2n+1}, -C_nF_{2n+1}, n étant un nombre entier compris entre 1 et 20 ou substitué par au moins 2 atomes d'halogène, en particulier le fluor,
 - 15 · un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -CN, -SO₂R⁸, -O(C=O)-R⁸, **R⁸** étant -O-C_nF_{2n+1}, -C_nF_{2n+1}, n étant un nombre
 - 20 entier compris entre 1 et 20 ;
7. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que l'entité anionique de l'amorceur Am est choisie parmi le groupe constitué de [B (C₆F₅)₄]⁻, [B (C₆H₃(CF₃)₂)₄]⁻, [B (C₆H₄OCF₃)₄]⁻, [B (C₆H₄CF₃)₄]⁻, [(C₆F₅)₂ B F₂]⁻, [C₆F₅ B F₃]⁻, [B (C₆H₃F₂)₄]⁻, et leur mélange.
8. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que l'entité anionique de l'amorceur Am est choisie parmi B(C₆F₅)₄⁻, [B (C₆H₃(CF₃)₂)₄]⁻, [B (C₆H₄OCF₃)₄]⁻ et leur mélange.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que l'entité anionique de l'amorceur Am est choisie parmi le groupe additionnel constitué de BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, N(SO₂CF₃)₂⁻ et C(SO₂CF₃)₂⁻.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite composition comprend, outre un diluant organique Do, un diluant silicone Dsi de viscosité inférieure à 100 mPa.s à

- 17 -

base d'au moins une silicone, de préférence oligomère ou polymère, comprenant :

□ au moins un motif de formule (FS) :



5

dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

- R^0 , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alcoxy, et de préférence un alkyle inférieur en C_1-C_6 ,

10

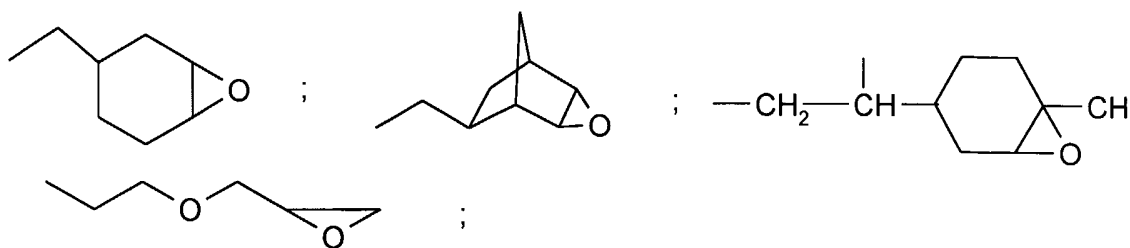
- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, alcénylether, oxétane et/ou dioxolane.

11. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la silicone du diluant Dsi comprend au moins deux atomes de silicium.

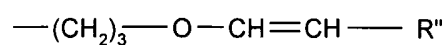
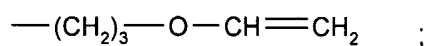
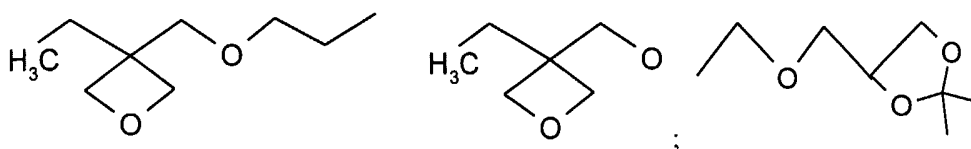
15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11 caractérisée en ce que le diluant silicone Dsi est choisi parmi les espèces silicones comprenant au moins une fonction réactive Z choisie parmi les radicaux suivants :

20



25



- avec R'' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 .

- 18 -

13. Revêtement obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 5 14. Revêtement selon la revendication précédente caractérisé en ce que le revêtement est un adhésif sensible à la pression.
- 10 15. Procédé de préparation d'un revêtement silicone adhésif sensible à la pression et sans solvant comprenant
- une étape initiale de mélange de la résine Re et de la gomme silicone Go en solution, du diluant Do, et en option de l'amorceur Am tels que définis dans les revendications 1 à 9,
 - une étape de dévolatilisation pour éliminer le solvant,
 - une étape d'addition de l'amorceur Am si celui-ci est non présent dans le mélange de l'étape initiale,
 - 15 - une étape d'étalement sur un support,
 - et une étape de réticulation et/ou polymérisation par traitement thermique, rayons U.V. et/ou faisceau d'électrons.
- 20 16. Procédé de préparation d'un revêtement adhésif sensible à la pression à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou du produit obtenu selon le procédé de la revendication 14.
- 25 17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la composition est appliquée sur un support choisi parmi les supports papier, plastique, métal et/ou verre; et exposée à un traitement thermique, rayons U.V et/ou un faisceau d'électrons.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l  onal Application No

PCT/FR 02/02578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J183/04 C09D183/04 C08K5/55

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 36512 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 25 May 2001 (2001-05-25) claims 1-11 page 4, line 8 -page 8, line 4 page 8, line 5 -page 14, line 10 ---	1
A	GB 2 084 598 A (GEN ELECTRIC) 15 April 1982 (1982-04-15) claims 1-17 ---	1
A	WO 00 19967 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1-11 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 2003

Date of mailing of the international search report

14/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 02/02578

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 146 799 A (FRANK FEKETE) 1 September 1964 (1964-09-01) claims 1,3,4,12-14 column 1, line 10 - line 20 column 11, line 29 - line 42 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 02/02578

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0136512	A	25-05-2001	FR 2801315 A1 AU 1867301 A EP 1237982 A1 WO 0136512 A1	25-05-2001 30-05-2001 11-09-2002 25-05-2001
GB 2084598	A	15-04-1982	US 4370358 A AU 7556281 A BE 890425 A1 DE 3137354 A1 FR 2490662 A1 IT 1139471 B JP 1028792 B JP 1546157 C JP 57085872 A NL 8104339 A	25-01-1983 01-04-1982 22-03-1982 15-07-1982 26-03-1982 24-09-1986 05-06-1989 28-02-1990 28-05-1982 16-04-1982
WO 0019967	A	13-04-2000	FR 2784025 A1 AU 5869999 A CA 2345367 A1 EP 1117368 A1 WO 0019967 A1 JP 2002526391 T	07-04-2000 26-04-2000 13-04-2000 25-07-2001 13-04-2000 20-08-2002
US 3146799	A	01-09-1964	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De _____ le Internationale No
PCT/FR 02/02578

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09J183/04 C09D183/04 C08K5/55

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C09J C09D C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01 36512 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 25 mai 2001 (2001-05-25) revendications 1-11 page 4, ligne 8 -page 8, ligne 4 page 8, ligne 5 -page 14, ligne 10 ---	1
A	GB 2 084 598 A (GEN ELECTRIC) 15 avril 1982 (1982-04-15) revendications 1-17 ---	1
A	WO 00 19967 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13 avril 2000 (2000-04-13) revendications 1-11 ---	1
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 janvier 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/01/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  le Internationale No
PCT/FR 02/02578

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 146 799 A (FRANK FEKETE) 1 septembre 1964 (1964-09-01) revendications 1,3,4,12-14 colonne 1, ligne 10 - ligne 20 colonne 11, ligne 29 - ligne 42 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De : Internationale No

PCT/FR 02/02578

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0136512	A	25-05-2001	FR 2801315 A1 AU 1867301 A EP 1237982 A1 WO 0136512 A1	25-05-2001 30-05-2001 11-09-2002 25-05-2001
GB 2084598	A	15-04-1982	US 4370358 A AU 7556281 A BE 890425 A1 DE 3137354 A1 FR 2490662 A1 IT 1139471 B JP 1028792 B JP 1546157 C JP 57085872 A NL 8104339 A	25-01-1983 01-04-1982 22-03-1982 15-07-1982 26-03-1982 24-09-1986 05-06-1989 28-02-1990 28-05-1982 16-04-1982
WO 0019967	A	13-04-2000	FR 2784025 A1 AU 5869999 A CA 2345367 A1 EP 1117368 A1 WO 0019967 A1 JP 2002526391 T	07-04-2000 26-04-2000 13-04-2000 25-07-2001 13-04-2000 20-08-2002
US 3146799	A	01-09-1964	AUCUN	