

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

②①

N° 80 05379

Se référant : au brevet d'invention n° 75 27250 du 5 septembre 1975.

⑤④ Nouvelles compositions de laques et peintures et de laques pour l'adhésion de pellicules de matière plastique sur des supports, notamment en papier, carton et analogues.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 D 3/48.

②② Date de dépôt..... 11 mars 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 18-9-1981.

⑦① Déposant : SEGARD Norbert, résidant en France.

⑦② Invention de : Norbert Segard.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Orès,
6, av. de Messine, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente Addition est relative à de nouvelles compositions de laques et peintures et de laques pour le pelliculage, c'est-à-dire propres à assurer l'adhésion de pellicules de matière plastique sur des supports en papier, carton, matière plastique, métal, bois et analogues.

La technique du pelliculage est connue en Europe depuis une vingtaine d'années, dans les techniques graphiques ainsi que dans celles des emballages flexibles. Cette technique, qui a pour but de réaliser à la fois une protection et un effet décoratif sur des emballages, livres, publications, albums de disques, etc..., consiste à contre-coller à l'aide d'une pelliculeuse, des films de très faible épaisseur qui sont, par exemple, en acétate de cellulose coulé, en acétochlorure ou en chlorure de polyvinyle extrudé, en polypropylène mono- ou bi-orienté, ou en polyester calandré.

Parmi les colles à pelliculer proposées conformément à l'Art antérieur, l'on compte des colles à pelliculer à deux composants tels que polyester et polyuréthane associés à un agent de réticulation tel que polyisocyanate ou peroxyde. Toutefois, ces colles à pelliculer présentent certains inconvénients qui rendent leur emploi délicat et ne permettent pas de résoudre tous les problèmes posés par le pelliculage. En effet, ces colles à pelliculer ont un temps de vie en pot relativement court qui oblige à vidanger très fréquemment les machines pour éviter le bouchage des pompes et tuyauteries et le blocage des dispositifs d'encollage. Ces opérations de vidange répétées entraînent des pertes de temps importantes au détriment de la production, ainsi qu'une déperdition de produit qui est d'un prix de revient élevé. De plus, les résines polyester et polyuréthanes sont relativement molles, en sorte qu'elles donnent des solutions dont l'adhésivité est trop faible lorsqu'elles sont encore "en humeur", c'est-à-dire avant qu'elles ne se stabilisent par séchage. D'autre part, le temps de durcissement de l'enduction de colle est généralement trop long et peut se répercuter sur l'adhérence du film de pelliculage sur le support : en effet, le film de pelliculage, qui présente un coefficient d'élasticité, subit une contrainte lors du pelliculage ; les formats pelliculés à chaud sont empilés à la sortie de la machine ; or, les piles

ainsi formées conservent une quantité relativement élevée de calories qui se dégagent lentement par les faces externes des piles. Si le film de pelliculage n'adhère pas suffisamment solidement à son support, il glisse sur la couche d'enduction encore molle et entraîne, pour le moins, un crapaudage qui peut se produire sur la quasi-totalité de la surface traitée et rendre le produit traité totalement inutilisable. Une élévation de la quantité d'agent réticulant présent dans la composition de collage pourrait pallier partiellement cet important inconvénient, mais aurait pour conséquence de réduire encore la durée de vie en pot de la composition de collage, avec les inconvénients déjà mentionnés.

Le Brevet principal qui concerne des laques et peintures à pouvoir couvrant élevé et à séchage ultra-rapide, propose des compositions qui associent des pigments organiques ou minéraux solubles ou dispersables dans des solvants convenables, avec un liant essentiellement constitué par l'association des composants suivants, dissous dans un solvant, ou mélange de solvants, approprié : une nitrocellulose réticulable éventuellement hydroxylée, un agent de réticulation tel qu'un polyisocyanate aliphatique ou aromatique, dissous dans un solvant approprié, des résines de charge non réactives, telles que des résines acryliques, abiétiques ou vinyliques, des résines d'accrochage plus ou moins réactives telles que des résines acryliques hydroxylées, des polyuréthanes, des polyesters, des esters de colophane modifiés polyesters, des butyluréthanes, des résines alkydes réactives ou non, des dérivés d'anhydride phtalique modifiés polyesters, auxquels sont éventuellement ajoutés des agents tensio-actifs, des agents de réduction de la formation de bulles, des plastifiants et un catalyseur.

Le Demandeur a constaté à sa grande surprise qu'en apportant à la composition de base du liant décrit ci-dessus, des modifications appropriées, il lui a été possible de mettre au point une composition de laque thermoréactive à réticulation rapide, propre à assurer une excellente adhérence des pellicules plastiques aux supports en papier, carton, métal, plastique, etc..., qui répond mieux aux nécessités de la pratique que les colles à pelliculer proposées conformément à

l'Art antérieur, notamment en ce que la laque de pelliculage proposée conformément à la présente Addition présente des propriétés de durcissement rapide et d'adhérence qui éliminent les inconvénients expérimentés dans l'Art antérieur avec
5 les colles à pelliculer, et notamment l'adhésivité trop faible de ces dernières, leur trop longue durée de durcissement, et leur durée de vie en pot trop courte, dont les deux premiers sont à l'origine du filage et du glissement des pellicules sur leur support, qui rendent les supports pelliculés
10 inutilisables.

La présente Addition a en conséquence pour objet une composition de laque thermoplastique réticulable propre à assurer l'adhérence parfaite de pellicules de matière plastique appliquées sur des supports appropriés, dans les techniques graphiques et dans celles de l'emballage, caractérisée
15 en ce qu'elle comprend : - un copolymère acrylique non réticulable présent à raison de 2 à 20 % en poids de la composition ; - une nitrocellulose réticulable hydroxylée, susceptible d'être remplacée en totalité ou en partie par une nitrocellulose non réactive et/ou par un méthacrylate réticulable
20 comportant des groupes hydroxyle, la proportion dans laquelle ces trois constituants seuls ou en association entre eux sont présents dans la composition pouvant atteindre 20 % en poids ; - un butyluréthane, susceptible d'être remplacé en totalité
25 ou en partie par un polyuréthane linéaire ou par d'autres plastifiants tels que des éthers glycérophthaliques ou vinyliques, la proportion dans laquelle le butyluréthane et ses produits de remplacement total ou partiel sont présents dans la composition pouvant atteindre 15 % en poids de cette der-
30 nière ; - une résine de charge réactive telle, notamment, qu'un polyuréthane ramifié, en particulier, dont la proportion dans la composition est comprise entre 0 et 20 % ; - un agent de réticulation tel qu'un polyisocyanate aliphatique ou aromatique, ou un mélange des deux, présent à raison de 1 à 10 % en poids de la composition ; - un agent gélifiant approprié tel qu'un titanate
35 organique, présent à raison de 0,02 à 2 % en poids de la composition ; - éventuellement un agent tensio-actif du type de l'acétobutyrate de saccharose ou de cellulose, présent dans une proportion comprise entre 0 et 10 % - les constituants

précités étant dissous dans un solvant approprié présent dans une proportion de 45 à 300 % en poids de la composition.

5 L'introduction dans la composition de liant connue par le Brevet principal, d'un agent gélifiant du type des titanates organiques, a pour effet de donner lieu à une composition de laque qui a pour propriété d'affermir la structure de la liaison entre la pellicule et le support. Les titanates organiques sont connus comme agents d'adhésion utilisables en tant que couche primaire pour faciliter l'adhésion d'une matière plastique telle que polyéthylène, silicone, etc..., sur
10 une surface telle que métal, papier, tissu, verre, etc... Une telle technique est cependant inutilisable pour le pelliculage dans les industries graphiques, car la couche primaire de titanate organique doit d'abord sécher, ce qui la rend inutilisable pour provoquer l'adhésion d'une pellicule du type de
15 celles utilisées dans les industries graphiques, sur son support.

Par contre, le Demandeur a pu constater à sa grande surprise que l'adjonction aux compositions de liants décrites dans le Brevet principal, d'une proportion très faible d'un
20 titanate organique, tel que le titanate de butyle, de diisopropyle, de diméthylacrylyle, de tétraisopropyle, permet à celui-ci de développer des propriétés gélifiantes qui accélèrent la gélification de la composition de laque conforme à la présente Addition, accélèrent le séchage de surface et
25 éliminent la sensation de collant qui subsiste pendant les premiers jours avec les colles à pelliculer connues dans l'Art antérieur.

La présente Addition propose en outre une modification des proportions de certains des constituants de la
30 composition de liant décrite dans le Brevet principal, dans le but d'améliorer la plasticité de la composition de laque conforme à la présente Addition et de contrôler le degré de réactivité de ladite composition.

C'est ainsi que, conformément à la présente Addition,
35 tion, il est avantageux de réduire la teneur en polyuréthane linéaire et d'augmenter la teneur en polyuréthane ramifié, par rapport au Brevet principal, pour conférer à la composition de laque conforme à la présente Addition une certaine plasticité au calandrage après évaporation des solvants et

développer ses propriétés de liaison de la pellicule sur son support.

C'est également ainsi qu'il est avantageux d'abaisser la teneur en nitrocellulose hydroxylée de la composition de laque thermoréactive conforme à la présente Addition, par rapport au Brevet principal, pour favoriser les propriétés de plasticité et de liaison de cette dernière.

En conséquence, la composition de laque thermoplastique conforme à la présente Addition qui comprend, de même que la composition de liant du Brevet principal, un polyisocyanate, une nitrocellulose hydroxylée, du butyluréthane ou un polyuréthane linéaire, un méthacrylate réticulable, un copolymère acrylique non réticulable, un polyuréthane ramifié et un acéto-butyrates, dissous dans un solvant approprié, contient certains de ces constituants dans des proportions différentes de celles du Brevet principal et notamment la nitrocellulose hydroxylée, à raison de 4,5 % environ, le butyluréthane, à raison de 12,5 % environ, le copolymère acrylique non réticulable, à raison de 21,5 % environ, associés à l'agent de gélification conforme à la présente Addition.

Les compositions de laques conformes à la présente Addition permettent d'assurer une adhérence parfaite de la pellicule sur son support au moment de la sortie de la pelliculeuse, facilitant ainsi la séparation des formats lors de la découpe de la pellicule, sans qu'il y ait à craindre le moindre filage ou glissement de la pellicule sur son support.

La présente Addition a également pour objet des laques et peintures à pouvoir couvrant élevé et à séchage ultrarapide selon le Brevet principal, lesquelles sont essentiellement constituées par l'association de pigments organiques ou minéraux appropriés, solubles ou dispersables dans des solvants adéquats, avec un liant contenant de la nitrocellulose réticulable, portant éventuellement des groupes hydroxyle, et un agent de réticulation tel qu'un polyisocyanate organique, aliphatique ou aromatique, dissous dans des solvants organiques appropriés, et eux-mêmes éventuellement associés à des résines prises dans le groupe qui comprend, notamment les résines acryliques, copolymères ou homopolymères hydroxylées ou non, les résines polyuréthanes, les résines polyesters, les

esters de collophane modifiés polyesters, les dérivés d'anhydride phtalique modifiés polyesters, les butyluréthanes, les résines alkydes, les résines vinyliques homo- ou copolymères, les résines abiétiques, les résines chlorées, les dérivés terpéniques, les résines de pétrole, de coumarone-indène, les résines cétoniques, les caoutchoucs chlorés solubles dans les esters, les résines formophénoliques, les résines maléiques, utilisés seuls ou associés entre eux, lequel liant est caractérisé en ce qu'il contient, en outre, un agent gélifiant approprié tel qu'un titanate organique.

Selon un mode de réalisation avantageux de ces laques et peintures, l'agent gélifiant est présent dans le liant à raison de 0,02 à 2 % en poids de la composition du liant.

L'introduction d'un agent gélifiant tel qu'un titanate organique dans la composition du liant des laques et peintures conforme au Brevet principal, a pour effet d'accélérer la gélification desdites laques et peintures, et de raccourcir encore le temps pendant lequel l'état de surface de la laque ou peinture conserve son poissant.

L'introduction d'un tel agent gélifiant dans le liant qui entre dans la composition des laques et peintures procure une accélération de l'affermissement de la masse et a en outre pour conséquence d'autoriser une application plus rapide des caches, tels que bandes adhésives, dans les cas où l'on envisage l'application d'une deuxième couleur.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

La présente Addition vise les compositions de laques et peintures, ainsi que les compositions de laques thermoplastiques réticulables propres à assurer l'adhérence parfaite de pellicules de matière plastique appliquées sur des supports appropriés, dans les techniques du pelliculage utilisées notamment dans les industries graphiques et celles de l'emballage, conformes aux dispositions qui précèdent, les moyens propres à leur fabrication et à leur mise en oeuvre, les appareillages dans lesquels elles sont utilisées et les supports tels qu'emballages, livres, publications, albums de disques, etc... sur lesquels elles sont appliquées pour

assurer la liaison de la pellicule.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à un exemple de composition de laque conforme à la présente
5 Addition.

Il doit être bien entendu toutefois, que cet exemple est donné uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont il ne constitue en aucune manière une limitation.

10 Exemple d'une composition de laque conforme à la présente
Addition

	Solvant	48,4 %
	Polyisocyanates	1 à 10 %
	Nitrocellulose hydroxylée	4,5 %
15	Résine non réactive (copolymère acrylique non réti- culable)	8 %
	Butyluréthane	12,5 %
	Méthacrylate de méthyle réti- culable, hydroxylé	3 %
20	Polyuréthane ramifié	6,5 %
	Titanate organique	0,1 %
	Acétobutyrate de saccharose ou de cellulose	3,5 %

25 Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les
variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la
30 matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée, de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1°- Composition de laque thermoplastique réticula-
ble propre à assurer l'adhérence parfaite de pellicules de
matière plastique appliquées sur des supports appropriés,
5 dans les techniques du pelliculage utilisées notamment dans
les industries graphiques et de l'emballage, laquelle compo-
sition contient un polyisocyanate, une nitrocellulose hydro-
xylée, du butyluréthane ou un polyuréthane linéaire, un
méthacrylate réticulable, un copolymère acrylique non réticu-
10 lable, un polyuréthane ramifié et un acétobutyrate, dissous
dans un solvant approprié, de même que la composition de
liant selon la Revendication 1 du Brevet principal, caractéri-
sée en ce qu'elle comprend : - un copolymère acrylique non
réticulable présent à raison de 2 à 20 % en poids de la compo-
15 sition ; - une nitrocellulose réticulable hydroxylée suscep-
tible d'être remplacée en totalité ou en partie par une ni-
trocellulose non réactive et/ou par un méthacrylate réticula-
ble comportant des groupes hydroxyle , la proportion dans la-
quelle ces trois constituants seuls ou en association entre eux sont
20 présents dans la composition pouvant atteindre 20 % en poids ;
- un butyluréthane, susceptible d'être remplacé en totalité
ou en partie par un polyuréthane linéaire ou par d'autres
plastifiants tels que des éthers glycérophthaliques ou viny-
liques, la proportion dans laquelle le butyluréthane et ses
25 produits de remplacement total ou partiel sont présents dans
la composition pouvant atteindre 15 % en poids de cette der-
nière : - une résine de charge réactive telle, notamment qu'un poly-
uréthane ramifié, en particulier, dont la proportion dans la composition
est comprise entre 0 et 20 % ; - un agent de réticulation tel
30 qu'un polyisocyanate aliphatique ou aromatique, ou un mélange
des deux, présent à raison de 1 à 10 % en poids dans la com-
position ; - un agent gélifiant approprié tel qu'un titanate
organique, présent à raison de 0,02 à 2 % en poids de la
composition ; - éventuellement un agent tensio-actif du type
35 de l'acétobutyrate de saccharose ou de cellulose, présent
dans une proportion comprise entre 0 et 10 % - les consti-
tuants précités étant dissous dans un solvant approprié pré-
sent dans une proportion de 45 à 300 % en poids de la compo-
sition.

2°- Composition de laque selon la Revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient la nitrocellulose hydroxylée à raison de 4,5 % environ, le butyluréthane à raison de 12,5 % environ, le copolymère acrylique non réticulable à raison de 21,5 % environ, associés à l'agent de gélification selon la Revendication 1.

3°- Composition de laque selon la Revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants suivants:

	Solvant	48,4 %
10	Polyisocyanates	1 à 10 %
	Nitrocellulose hydroxylée	4,5 %
	Résine non réactive (copolymère acrylique non réticulable)	8 %
15	Butyluréthane	12,5 %
	Méthacrylate de méthyle réti- culable, hydroxylé	3 %
	Polyuréthane ramifié	6,5 %
	Titanate organique	0,1 %
20	Acétobutyrate de saccharose ou de cellulose	3,5 %

4°- Utilisation de la composition de laque selon l'une quelconque des Revendications 1 à 3 en tant que liant pour des laques et peintures à pouvoir couvrant élevé et à séchage ultra-rapide.

5°- Laques et peintures à pouvoir couvrant élevé et à séchage ultra-rapide, caractérisées en ce qu'elles sont essentiellement constituées par l'association de pigments organiques ou minéraux appropriés, avec un liant selon l'une quelconque des Revendications 1 à 3.