

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 575 172**

②1 N° d'enregistrement national :

**85 18973**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 09 J 3/14, 7/02.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20 décembre 1985.

③0 Priorité : JP, 22 décembre 1984, n° 271306/84, et 7 juin 1985, n° 124650/85.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 27 juin 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : HOECHST GOSEI KABUSHIKI KAISHA. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Kyomi Kimimura, Wataru Shimokawa et Toshiba Igarashi.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Dispersions organiques de particules adhésives et feuilles adhésives sensibles à la pression préparées à l'aide de ces dispersions.

⑤7 Dispersion de particules adhésives dans un solvant organique, et feuilles adhésives obtenues en appliquant ladite dispersion en revêtement sur une feuille de support.

Les particules adhésives sont constituées d'un copolymère de 2 à 10 % en poids d'acrylate de méthyle, de styrène ou d'un méthacrylate d'alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, de 98 à 90 % en poids d'un acrylate d'alcool en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ou d'un méthacrylate d'alcool en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, de 0,1 à 2,0 % en poids d'anhydride maléique et de 0,05 à 1,0 % en poids de tétraallyloxyéthane, de cyanurate de triallyle ou d'isocyanurate de triallyle. On peut également introduire en outre dans la dispersion un liant constitué d'un copolymère du styrène.

FR 2 575 172 - A1

La présente invention se rapporte à des dispersions de particules adhésives sensibles à la pression et qu'on peut mettre en suspension dans un solvant et à des feuilles adhésives sensibles à la pression exploitant les propriétés de ces dispersions. Elle  
5 concerne plus particulièrement des dispersions de particules adhésives sensibles à la pression, pouvant être mises en suspension dans un solvant mais ne gonflant pratiquement pas dans les solvants, ayant une excellente adhérence, ainsi que des feuilles adhésives sensibles à la pression préparées à l'aide de ces dispersions et qui possèdent  
10 la propriété pratique suivante : lorsqu'on veut les retirer d'un support sur lequel on les a appliquées, on ne provoque pas d'arrachement de la matière de surface du support, par exemple de déchirure d'un papier de support.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les dispersions organiques de particules adhésives sensibles  
15 à la pression contiennent en outre des liants qui remplissent les espaces existant entre les particules. Les feuilles adhésives préparées à l'aide de ces dispersions ont également pour avantage que l'adhésif sensible à la pression n'est pas transféré au support et  
20 que l'arrachement de la feuille adhésive ne provoque pas d'arrachement du support, par exemple de déchirure d'un papier de support.

On a introduit récemment sur le marché des fournitures de bureau préparées en plaçant des particules adhésives sensibles à la pression sur une matière en feuille telle que du papier ;  
25 les feuilles adhésives ainsi obtenues peuvent être utilisées pour des collages répétés, c'est-à-dire qu'on peut retirer la face adhésive de la feuille du contact avec le support, la faire adhérer à nouveau sur un support et la retirer à nouveau de ce support.

Les feuilles adhésives sensibles à la pression en question exploitent la propriété de particules adhésives sensibles  
30 à la pression à une dimension allant de quelques microns jusqu'à quelques centaines de microns. Par conséquent, lorsque la face adhésive de la feuille adhésive sensible à la pression est appliquée sur un support, le contact d'adhérence est réalisé en d'innombrables  
35 points car les particules adhésives sensibles à la pression sont placées sur la feuille à la manière des ventouses d'une pieuvre.

Lorsqu'on retire la feuille du support, la partie superficielle du support n'est nullement arrachée car la feuille adhère au support par points, chacun de ces points ayant une très faible surface. On peut à nouveau coller la feuille adhésive sensible à la pression sur le support car les particules d'adhésif ont conservé leurs propriétés initiales. Une telle feuille adhésive sensible à la pression et pouvant être utilisée dans des collages répétés peut être préparée en appliquant en revêtement une dispersion de particules sensibles à la pression sur sa surface. Pour cette application, il est préférable que les particules adhésives sensibles à la pression, ayant une dimension de particules moyenne de quelques microns à quelques centaines de microns soient réparties avec une forte densité à la surface du papier.

D'autre part, il est préférable que les particules d'adhésif sensibles à la pression aient une forme réellement sphérique. Si les particules sont écrasées, par exemple comme un ballon de rugby, elles adhèrent à la feuille dans un plan. Par suite, en raison d'une forte adhérence, le phénomène d'arrachement du support, par exemple du papier, se produit.

D'autre part, il est préférable que l'intervalle de répartition des dimensions de particules soit aussi étroit que possible. Lorsque la répartition des particules est étendue, l'adhérence de la feuille adhésive sensible à la pression est mauvaise car seules les particules à grandes dimensions entrent en contact avec le support.

Ce type de particules adhésives sensibles à la pression déjà bien connu, est préparé par polymérisation en suspension d'un monomère acrylique dans l'eau à l'aide d'un inducteur de polymérisation soluble dans l'huile. Lorsqu'on veut appliquer la suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression ainsi obtenue en revêtement sur une feuille de support qui n'absorbe pas l'eau, on ne se heurte pas à des problèmes pratiques mais si on applique directement la suspension aqueuse en revêtement sur du papier, l'humidité provoque une ondulation du papier, ce qui nuit à la valeur commerciale de la feuille adhésive. En général, par conséquent, on remplace l'eau par un solvant organique tel que le

toluène, l'acétate d'éthyle ou le 1,1,1-trichloréthane. D'autre part, ce remplacement a d'autres avantages : la durée de séchage est courte et la stabilité mécanique est excellente.

5           Toutefois, les particules adhésives sensibles à la pression connues antérieurement gonflent plus ou moins dans le solvant organique et ont tendance à adhérer en formant une pellicule même lorsqu'on utilise un mauvais solvant à faible affinité. Par suite, ces particules adhésives sensibles à la pression ont un inconvénient lorsqu'on veut les utiliser à nouveau car la séparation se produit  
10           entre des couches de papier du fait que l'adhérence existe dans un plan entre le papier et le support.

          Pour remédier aux inconvénients décrits ci-dessus, on a tenté de soumettre les particules adhésives sensibles à la pression à une réticulation interne, afin qu'elles ne gonflent  
15           pratiquement pas dans un solvant tout en possédant les propriétés adhésives voulues. Or, on constate alors que l'adhérence des particules est mauvaise ou bien, lorsqu'on a simplement utilisé un agent réticulant, que les particules gonflent toujours en partie.

          L'invention concerne une dispersion de particules  
20           adhésives sensibles à la pression et pouvant être mises en suspension dans un solvant, qu'on prépare en copolymérisant un monomère particulier apte à une réticulation interne avec un monomère acrylique, ainsi qu'une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression, pouvant être mises en suspension dans un solvant, qu'on  
25           prépare en dispersant un polymère contenant du styrène, à une dimension de particules voulue, dans la quantité voulue de la dispersion ci-dessus.

          L'invention concerne en outre une feuille adhésive sensible à la pression qu'on prépare en appliquant la dispersion de  
30           particules adhésives sensibles à la pression décrite ci-dessus sur une feuille de support, ainsi qu'une feuille adhésive sensible à la pression préparée de la même manière mais dans laquelle les espaces entre les particules sont remplis d'un polymère contenant du styrène.

          Dans un autre mode de réalisation, l'invention  
35           concerne une feuille adhésive sensible à la pression préparée en appliquant la dispersion de particules adhésives sensibles à la

pression décrite ci-dessus en revêtement sur un support portant en surface une couche de revêtement d'ancrage, ainsi qu'une feuille adhésive sensible à la pression et portant une telle couche d'ancrage mais dans laquelle les espaces entre les particules sont remplis par un polymère contenant du styrène.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description ci-après.

L'invention concerne donc en premier lieu une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression et pouvant être mises en suspension dans un solvant, qui comprend :

- (A) des particules adhésives sensibles à la pression constituées d'un copolymère ayant été soumis à réticulation interne, à une dimension de particules de 5 à 200  $\mu$ , et un solvant organique ;
- Le copolymère en question ayant été préparé par copolymérisation de
- (a) 2 à 10 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, le styrène et un méthacrylate d'un alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,
  - (b) de 98 à 90 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en les acrylates d'alcools contenant 2 à 12 atomes de carbone et les méthacrylates d'alcools contenant 6 à 12 atomes de carbone,
  - (c) 0,1 à 2,0 % en poids d'anhydride maléique et
  - (d) 0,05 à 1,0 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en le tétraallyloxyéthane, le cyanurate de triallyle et l'isocyanurate de triallyle ;

L'invention comprend également une feuille adhésive sensible à la pression préparée en appliquant la dispersion ci-dessus en revêtement sur une feuille de support, c'est-à-dire en plaçant sur la feuille les particules adhésives sensibles à la pression constituées du copolymère soumis à réticulation interne à une dimension de particules de 5 à 200  $\mu$  ; et une feuille adhésive sensible à la pression préparée en appliquant la dispersion ci-dessus en revêtement sur un support

portant en revêtement de surface une couche d'ancrage, c'est-à-dire en plaçant sur la feuille les particules adhésives sensibles à la pression constituées du copolymère à réticulation interne à une dimension de particules de 5 à 200  $\mu\text{m}$ .

5 Dans un autre mode de réalisation, l'invention comprend également une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression et pouvant être mises en suspension dans un solvant, qui comprend :

10 (A) 100 parties en poids de particules adhésives sensibles à la pression constituées d'un copolymère soumis à réticulation interne, à une dimension de particules de 5 à 200  $\mu\text{m}$ ,

(B) 2 à 20 parties en poids (en matières solides) d'un liant pour les particules adhésives sensibles à la pression, liant qui consiste en un polymère contenant du styrène en proportion  
15 de 5 à 70 % en poids, à une dimension de particules de 0,02 à 3  $\mu\text{m}$ , et un solvant organique ;

Le copolymère ayant été préparé par copolymérisation de

(a) 2 à 10 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, le styrène et un méthacrylate d'alcool en  $\text{C}_1\text{-C}_5$ ,  
20

(b) 98 à 90 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en les acrylates d'alcools en  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  et les méthacrylates d'alcools en  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ,  
25

(c) 0,1 à 2,0 % en poids d'anhydride maléique et

(d) 0,05 à 1,0 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en le tétra-allyloxyéthane, le cyanurate de triallyle et l'isocyanurate de triallyle ;  
30

l'invention comprend également une feuille adhésive sensible à la pression préparée en appliquant la dispersion ci-dessus en revêtement sur une feuille de support, c'est-à-dire en plaçant sur la feuille les particules adhésives sensibles à la pression constituées du  
35 copolymère à réticulation interne à une dimension de particules de 5 à 200  $\mu\text{m}$  ; ainsi qu'une feuille adhésive sensible à la pression

préparée en appliquant la dispersion ci-dessus en revêtement sur un support portant en surface une couche d'ancrage, c'est-à-dire en plaçant sur la feuille les particules adhésives sensibles à la pression constituées d'un copolymère à réticulation interne à une dimension de particules de 5 à 200  $\mu\text{m}$ .

La dispersion des particules adhésives sensibles à la pression pouvant être mises en suspension dans un solvant, (1) selon l'invention est une dispersion obtenue à partir de particules adhésives sensibles à la pression à une dimension de particules de 5 à 200  $\mu\text{m}$ , constituées d'un copolymère à réticulation interne préparé par copolymérisation d'un mélange de monomères spécifiques, qu'on disperse dans un solvant organique. Les particules du copolymère à réticulation interne obtenu par copolymérisation du mélange de monomères spécifiques ont non seulement une excellente adhérence à la pression mais peuvent également être dispersées dans le solvant organique sous forme réellement sphérique sans gonflement ni dissolution car les particules ont été soumises à réticulation interne à l'aide d'un agent réticulant spécifique.

Par conséquent, lorsqu'on applique la dispersion en revêtement sur du papier, le papier n'ondule pas et, une fois revêtu, il sèche rapidement car la dispersion ne contient pas d'eau.

Conformément à l'invention, on peut obtenir la feuille adhésive sensible à la pression portant en répartition dense les particules adhésives sensibles à la pression de forme réellement sphérique. Lorsque la feuille adhésive sensible à la pression selon l'invention est appliquée sur un support, l'adhérence se produit par points car les particules sont de forme réellement sphérique. En outre, lorsqu'on retire la feuille adhésive sensible à la pression, la surface du support n'est pas arrachée avec la feuille, c'est-à-dire qu'il ne se produit pas par exemple une déchirure de papier, ceci grâce à la faible surface d'adhérence.

Conformément à l'invention, le composant monomère (A-a) comprend au moins un composé choisi dans le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, le styrène et les méthacrylates d'alcools en  $\text{C}_1\text{-C}_5$ . L'homopolymère de l'acrylate de méthyle a une température

de transition vitreuse (désignée en abrégé ci-après par la notation "Tg") de 8°C. L'homopolymère du styrène a une Tg de 100°C. Comme exemples de méthacrylates d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, on citera par exemple le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de pentyle et les composés analogues. Les homopolymères de ces composés ont respectivement des Tg de 105°C, 66°C, 35°C, 21°C et 10°C. En d'autres termes, les homopolymères des monomères énumérés en (A-a) ont des Tg de 0 à 100°C environ.

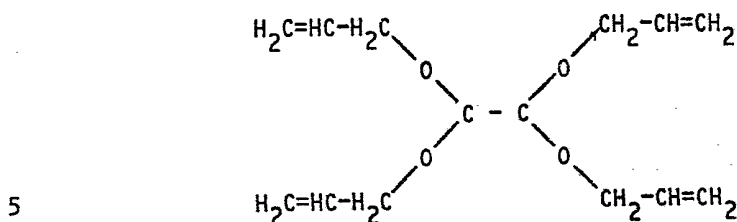
10 Conformément à l'invention, le composant monomère (A-b) comprend au moins un composé choisi dans le groupe consistant en les acrylates d'alcools en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> et les méthacrylates d'alcools en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les acrylates, on citera par exemple l'acrylate d'éthyle (Tg = - 22°C), l'acrylate de butyle (Tg = - 52°C), 15 l'acrylate de 2-éthylhexyle (Tg = - 70°C) et les acrylates analogues. Parmi les méthacrylates, on citera par exemple le méthacrylate d'hexyle et les composés analogues. Les homopolymères de ces monomères ont des Tg qui vont de plusieurs dizaines de degrés au-dessous de zéro jusqu'à moins de 0°C.

20 Les teneurs en le composant (A-a) et le composant (A-b) sont limitées respectivement à 2 à 10 % en poids et 98 à 90 % en poids, ceci si l'on veut que la résine obtenue possède la propriété essentielle d'adhérence sous pression. Dans les cas où les teneurs en ces composants sont inférieures ou supérieures aux 25 intervalles spécifiés ci-dessus, on n'obtient pas une résine possédant les propriétés satisfaisantes d'adhérence à la pression.

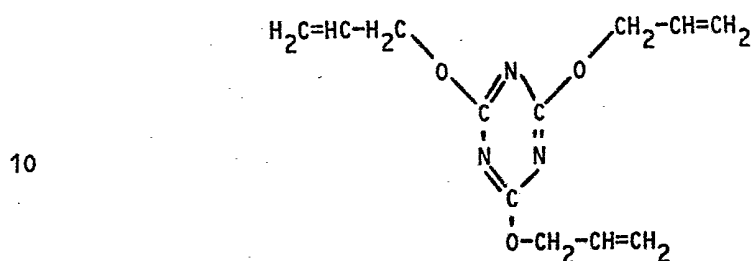
L'anhydride maléique utilisé en tant que composant (A-c) est contenu en proportion de 0,1 à 2,0 % en poids ; ce composant permet une réaction de polymérisation régulière et l'obtention d'une 30 suspension stable.

Le tétraallyloxyéthane utilisé en tant que composant (A-d) répond à la formule :

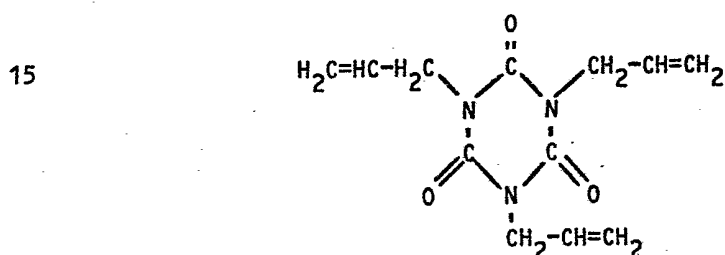
8



le cyanurate de triallyle répond à la formule



et l'isocyanurate de triallyle à la formule



20 Ces composés sont des agents réticulants internes possédant une excellente réactivité et qui provoquent une réticulation interne uniforme car, comparativement aux agents réticulants internes usuels, ces agents réticulants internes contiennent 3 ou 4 groupes fonctionnels polymérisables. Ils permettent donc d'obtenir

25 la dispersion dans laquelle les particules adhésives sensibles à la pression sont tout à fait sphériques et bien dispersées sans perdre les propriétés adhésives à la pression, et sans gonfler ni se dissoudre dans le solvant organique.

30 Ces agents réticulants internes peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux. De préférence, l'agent

réticulant interne sera utilisé en proportion de 0,05 à 1,0 % en poids. Aux proportions inférieures à 0,05 % en poids, la résistance au solvant est insuffisante parce que la réticulation interne est faible. D'autre part, aux proportions supérieures à 1 % en poids, l'adhérence à la pression est affaiblie en raison d'une réticulation excessive.

Le copolymère selon l'invention peut contenir d'autres monomères tels que le N-méthylolacrylamide, l'acrylonitrile, l'éthylène, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle et les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés ramifiés en C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> (qu'on trouve dans le commerce sous la marque "Veova" de la firme Shell Chemicals) en quantités telles cependant que le polymère obtenu ne perde pas ses propriétés adhésives, c'est-à-dire en quantités ne dépassant pas 10 % en poids.

Pour préparer la dispersion de particules adhésives sensibles à la pression pouvant être mises en suspension dans un solvant selon l'invention, on prépare d'abord une suspension aqueuse des particules adhésives sensibles à la pression par les techniques classiques de polymérisation en suspension avec les monomères (A-a), (A-b), (A-c) et (A-d). Parmi les procédés classiques de polymérisation en suspension qui conviennent, on citera par exemple une polymérisation dans laquelle on introduit tous les monomères en une fois dans un réacteur et on polymérise jusqu'au bout, une polymérisation dans laquelle on introduit les monomères goutte à goutte, une polymérisation dans laquelle on introduit les monomères émulsionnés goutte à goutte et les polymérisations analogues.

L'inducteur de polymérisation utilisé est un inducteur soluble dans l'huile comme le peroxyde de benzoyle, l'azobisisobutyronitrile, le perbenzoate de tert-butyle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di-n-propyle, le peroxydicarbonate de di(2-éthoxyéthyle), le peroxyneodécanoate de tert-butyle, le peroxy-pivalate de tert-butyle, le peroxyde de di(3,5,5-triméthylhexanoyle), le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de dipropionyle et le peroxyde de diacétyle.

On utilise en tant que stabilisant de suspension un polymère hydrosoluble comme l'alcool polyvinylique, l'hydroxy-

éthylcellulose, le polyacrylate de sodium, la polyvinylpyrrolidone, la carboxyméthylcellulose ou un polyacrylamide à modification carboxy.

En outre, on peut utiliser un agent tensio-actif anionique ou non ionique. De préférence, on utilise un agent tensio-actif anionique en grande quantité afin d'obtenir une émulsion aqueuse stable.

On peut agir sur la dimension des particules adhésives sensibles à la pression selon l'invention par exemple en agissant sur les conditions d'agitation à la polymérisation en suspension. La dimension de particules préférée va de 5 à 200  $\mu\text{m}$ .

De préférence, pour ce qui concerne la répartition des dimensions de particules, au moins 80 % des particules adhésives sensibles à la pression ont une dimension d'environ 10  $\mu\text{m}$  lorsque la dimension de particules moyenne est d'environ 5  $\mu\text{m}$ , et au moins 80 % des particules ont une dimension d'environ 30  $\mu\text{m}$  lorsque la dimension de particules moyenne est d'environ 200  $\mu\text{m}$ .

Ensuite, on laisse sédimenter les particules adhésives de la suspension aqueuse au repos, on sépare la suspension aqueuse par centrifugation ou on la coagule par coulée dans le méthanol et on prélève les particules. On disperse alors les particules adhésives sensibles à la pression dans un solvant organique tel que le toluène, l'acétate d'éthyle ou le 1,1,1-trichloréthane, formant ainsi la dispersion de particules adhésives sensibles à la pression.

La quantité de solvant organique utilisée n'est pas limitée mais il est préférable qu'elle représente de 70 à 95 % du poids de la dispersion. Aux proportions inférieures à 70 % en poids, il est difficile d'appliquer la dispersion en revêtement sur la feuille de support. Par contre, aux proportions supérieures à 95 % en poids, il faut augmenter la quantité de la dispersion ou le nombre des applications.

Conformément à l'invention, on prépare la dispersion des particules adhésives sensibles à la pression, pouvant être mises en suspension dans un solvant (2) en ajoutant le polymère contenant du styrène à la dispersion (1) décrite ci-dessus.

Dans ce cas, le polymère contenant du styrène remplit les espaces existant entre les particules adhésives sensibles à la pression et agit donc comme un liant entre les particules elles-mêmes et entre les particules et la feuille de support lorsqu'on prépare la feuille adhésive sensible à la pression en appliquant la dispersion des particules adhésives sensibles à la pression (2) en revêtement à la surface de la feuille de support.

La dimension de particules du polymère contenant du styrène va de 0,02 à 3  $\mu\text{m}$ . Les particules sont dispersées dans un solvant organique sans se dissoudre. Lorsqu'on applique la dispersion (2) selon l'invention en revêtement sur la feuille de support, la liaison entre les particules adhésives sensibles à la pression elles-mêmes et entre les particules adhésives et la feuille de support est plus forte parce que le polymère contenant du styrène agit comme un liant. Par conséquent, lorsqu'on retire la feuille adhésive sensible à la pression du support sur lequel on l'a collée, très peu de particules adhésives sont transférées au support ; en d'autres termes, très peu de particules adhésives restent sur le support (phénomène de migration de l'adhésif). Ainsi, lorsqu'on colle la feuille adhésive sensible à la pression sur un support ayant une haute affinité pour les particules sensibles à la pression, c'est-à-dire une forte adhérence à l'égard des particules sensibles à la pression et par conséquent plus apte à provoquer le transfert de l'adhésif, ce transfert d'adhésif ne se produit pas. C'est là l'excellent avantage obtenu par l'utilisation du liant.

De même, lorsqu'on retire la feuille adhésive sensible à la pression du support sur lequel on l'a collée, on ne provoque pas le phénomène d'arrachement, par exemple de déchirure du papier car les particules adhésives sont réellement sphériques et adhèrent par points au support.

Pour la préparation de la dispersion de particules adhésives sensibles à la pression, pouvant être mises en suspension dans un solvant (2) contenant le polymère du styrène, on prépare d'abord une suspension aqueuse des particules adhésives sensibles à la pression à partir des monomères (A-a), (A-b), (A-c) et (A-d). L'émulsion aqueuse du polymère contenant du styrène, à une dimension

de particules de 0,02 à 3  $\mu\text{m}$  et à une teneur en styrène de 5 à 50 % en poids est préparée par une technique classique de polymérisation en émulsion. On mélange ensuite 100 parties en poids (en matières solides) de la suspension aqueuse des particules adhésives sensibles à la pression et 20 à 2 parties en poids (en matières solides) de l'émulsion aqueuse du polymère contenant du styrène et on disperse uniformément. A partir de la dispersion aqueuse obtenue, on recueille les particules adhésives sensibles à la pression par repos de la dispersion, centrifugation, coulée dans le méthanol ou par une technique analogue permettant de récupérer les particules qu'on disperse dans un solvant organique tel que le toluène, l'acétate d'éthyle ou le 1,1,1-trichloréthane, ce qui donne la dispersion (2). Lorsque la quantité de polymère contenant du styrène est inférieure à 2 parties en poids, on ne parvient pas à l'effet de liaison recherché. Par contre, lorsque la quantité du polymère contenant du styrène est supérieure à 20 parties en poids, les propriétés adhésives sont amoindries car les particules adhésives sont recouvertes du polymère contenant du styrène.

Le polymère contenant du styrène qui sert de liant peut être préparé par polymérisation de 30 à 95 % en poids d'un mélange de monomères contenant au moins une  $\alpha,\beta$ -oléfine monomère autre que le styrène, par exemple un méthacrylate tel que le méthacrylate de méthyle, un acrylate tel que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle ou l'acrylate d'isononyle, un ester vinylique comme l'acétate de vinyle, le produit du commerce mentionné ci-dessus Veova de la firme Shell Chemicals, l'éthylène, le chlorure de vinyle, l'acrylonitrile, le butadiène et les monomères analogues, ce ou ces monomères  $\alpha,\beta$ -oléfiniques étant avantageusement additionnés de monomères fonctionnels ou réticulables tels que les acides carboxyliques  $\alpha,\beta$  insaturés, l'acrylamide, le N-méthylolacrylamide, un acrylate d'hydroxyalkyle, le méthacrylate de glycidyle, le divinylbenzène, l'isocyanurate de triallyle, le tétraallyloxyéthane, et de 5 à 70 % en poids de styrène, selon une technique classique de polymérisation en émulsion. Parmi les techniques de polymérisation en émulsion classique qui conviennent, on citera par exemple une polymérisation

dans laquelle on introduit tous les monomères en une fois dans le réacteur et on polymérise, une polymérisation dans laquelle on ajoute les monomères goutte à goutte, une polymérisation dans laquelle on ajoute goutte à goutte une émulsion des monomères et  
5 une polymérisation en plusieurs stades, et les techniques analogues.

On peut utiliser en tant qu'inducteurs de polymérisation les inducteurs solubles dans l'huile qui ont été mentionnés ci-dessus mais en général, on utilise un inducteur soluble en milieu aqueux comme le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium ou  
10 le peroxyde d'hydrogène ou une combinaison d'un peroxyde et d'un agent réducteur, c'est-à-dire un inducteur redox, composé par exemple de persulfate d'ammonium et de bisulfite de sodium.

Parmi les agents émulsionnants utilisables, on citera par exemple les agents tensio-actifs anioniques comme le  
15 laurylsulfate de sodium, le dodécylbenzènesulfonate de sodium ou un sulfate de nonylphénol polyoxyéthyléné ; des agents tensio-actifs non ioniques comme les nonylphénols polyoxyéthylénés, les octylphénols polyoxyéthylénés ou les copolymères séquencés polyoxyéthylène-polyoxypropylène ; ainsi que des polymères colloïdes protecteurs en  
20 milieu aqueux comme l'alcool polyvinylique ou l'hydroxyéthylcellulose ; et les composés analogues.

La dimension de particules du polymère en émulsion préparé comme décrit ci-dessus va d'environ 3  $\mu\text{m}$  à environ 0,02  $\mu\text{m}$ . On utilise de préférence dans l'invention des particules dont les  
25 dimensions se situent dans cet intervalle. Parmi ces particules, les particules fines, à une dimension d'environ 0,1 à 0,02  $\mu\text{m}$  ont un excellent effet de liant.

Pour parvenir à une émulsion de polymère en particules fines de ce type, on utilise le procédé décrit dans la demande  
30 de brevet japonais publiée sous n° 72795/1977. En d'autres termes, on prépare les particules fines en ajoutant le mélange des monomères décrit ci-dessus ou l'émulsion du mélange des monomères à une solution aqueuse contenant l'agent émulsionnant anionique avec l'inducteur de polymérisation de manière à réaliser la polymérisation en émulsion  
35 à une teneur finale en matière solide inférieure à 45 % en poids. On peut également obtenir ces particules fines en préparant l'émulsion

de polymère dans lequel on a introduit un groupe acide carboxylique insaturé et en neutralisant une partie ou la totalité des groupés acides par un alcali.

5 Lorsque la teneur en styrène du copolymère contenant du styrène est inférieure à 5 % en poids, ce copolymère se dissout dans les alcools et lorsqu'on veut provoquer une agglomération par coulée dans le méthanol, il y a une trop forte perte de copolymère.

10 D'autre part, lorsque la teneur en styrène est supérieure à 70 % en poids, le polymère obtenu est trop dur, d'où un amoindrissement des propriétés adhésives et de l'effet de liaison entre les particules adhésives sensibles à la pression et la feuille de support.

15 Pour préparer la feuille adhésive sensible à la pression selon l'invention, on applique la dispersion de particules adhésives sensibles à la pression, pouvant être mises en suspension dans un solvant (1) ou (2) en revêtement à la surface de la feuille de support. La feuille adhésive sensible à la pression selon l'invention porte à sa surface, en répartition dense, des particules adhésives à une dimension d'environ 5 à 200  $\mu\text{m}$  ; la feuille de support peut consister en papier, tissu, étoffe non tissée ou pellicule. Chacune des particules adhésives sensibles à la pression adhère au support étranger sur lequel on les colle en un point mais la feuille sensible à la pression selon l'invention a une forte adhérence sur le support parce qu'elle porte un grand nombre de  
25 particules.

30 Lorsqu'on retire la feuille adhésive sensible à la pression du support sur lequel on l'a collée, on ne constate pas de phénomène d'arrachement du support, par exemple de déchirure du papier, car chacune des particules adhésives sensibles à la pression adhère en un point, de sorte que la surface d'adhérence des particules est faible. Par conséquent, la feuille adhésive sensible à la pression peut être utilisée de manière répétée car les particules adhésives sont toujours exposées, conservant leurs propriétés adhésives initiales.

35 Lorsqu'il y a, entre les particules adhésives sensibles à la pression, le liant consistant en polymère contenant

du styrène, le liant provoque non seulement une liaison des particules adhésives entre elles mais également une liaison des particules adhésives avec la feuille de support. Par conséquent, lorsque la feuille adhésive sensible à la pression est retirée du support sur lequel on l'a collée, il ne reste pas de particules adhésives sur le support (phénomène appelé migration de l'adhésif).

Dans la feuille adhésive sensible à la pression selon l'invention, les particules adhésives doivent être réparties de manière dense sur la feuille de support. La feuille adhésive sensible à la pression peut être préparée en appliquant la dispersion (1) ou (2) en revêtement à un poids d'environ 2 à 30 g/m<sup>2</sup> à l'aide d'un applicateur à barre, d'un applicateur à rouleau, d'un pistolet, par sérigraphie, ou par une technique analogue.

Dans une variante de l'invention, on utilise une feuille de support portant en revêtement une couche d'ancrage. On a déjà signalé que la feuille adhésive sensible à la pression selon l'invention pouvait être appliquée et retirée à de nombreuses reprises. Par conséquent, si l'on veut parvenir à des utilisations répétées, il faut que les particules adhésives aient elles-mêmes une forte adhérence sur la feuille de support. En outre, lorsqu'on utilise le liant consistant en un copolymère contenant du styrène, il est important que les particules adhésives sensibles à la pression aient une excellente adhérence à la feuille de support. Par conséquent, lorsqu'on utilise comme feuille de support une feuille de résine synthétique ayant une mauvaise adhérence, par exemple du polyéthylène, du polypropylène, un polyester ou une matière analogue à mauvaise adhérence, il y a avantage à appliquer en revêtement une couche d'ancrage à la surface de la feuille de support.

Parmi les produits de revêtement utilisés pour l'ancrage, on citera par exemple des résines thermoplastiques telles que les résines de polyuréthane, les résines de mélamine ou les résines d'urée, les composés iminés ou des polymères contenant un acide carboxylique, un anhydride carboxylique ou portant un groupe fonctionnel tel qu'un groupe époxy, un groupe amino ou un groupe  $\beta$ -hydroxy. Le produit de revêtement pour ancrage est appliqué en revêtement sur la feuille de support à l'état de solution aqueuse,

de dispersion aqueuse ou de solution dans un solvant. La couche appliquée en revêtement est durcie par chauffage. La couche d'ancrage est de préférence formée en appliquant en revêtement un polymère adhésif sensible à la pression tel qu'un copolymère acétate de vinyle/ester acrylique, un copolymère acrylique, du caoutchouc naturel ou du caoutchouc synthétique comme décrit ci-dessus, en faisant suivre d'un séchage du revêtement.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples les indications de parties et de pourcentage s'entendent en poids sauf mention contraire.

Dans les exemples de préparation 1 à 8 ci-après, on décrit la préparation de suspensions aqueuses de particules adhésives sensibles à la pression elles-mêmes utilisées pour la préparation d'une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression, pouvant être mises en suspension dans un solvant, conformément à l'invention. Les exemples de préparation a à e ci-après sont des exemples comparatifs dans lesquels on décrit la préparation de suspensions aqueuses.

Exemple de préparation 1

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression)

On polymérise les composants suivants :

	méthacrylate de méthyle	20 parties
25	acrylate de 2-éthylhexyle	400 parties
	tétraallyloxyéthane	1,0 partie
	anhydride maléique	4,0 parties
	polyacrylate de sodium (degré de polymérisation 3000 à 7000)	16 parties
30	eau	600 parties
	peroxyde de benzoyle	2,0 parties
	dodécylbenzènesulfonate de sodium	20 parties.

On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression à des dimensions de 80 à 100  $\mu\text{m}$  pour une proportion d'eau moins 80 %.

Exemple de préparation 2

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression).

On polymérise les composants suivants :

5	styrène	12 parties
	acrylate de butyle	390 parties
	isocyanurate de triallyle	1,0 partie
	anhydride maléique	5 parties
	hydroxyéthylcellulose	20 parties
10	eau	600 parties
	peroxyde de benzoyle	2,0 parties
	dodécylbenzènesulfonate de sodium	20 parties.

On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression à des dimensions de particules de 15 à 50  $\mu\text{m}$  pour une proportion d'eau moins 80 %.

Exemple de préparation 3

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression)

On polymérise les composants ci-dessous :

20	méthacrylate de méthyle	32 parties
	acrylate d'isononyle	400 parties
	cyanurate de triallyle	3,7 parties
	anhydride maléique	1,5 partie
	alcool polyvinylique	15 parties
25	eau	600 parties
	peroxyde de benzoyle	2,0 parties
	dodécylbenzènesulfonate de sodium	20 parties.

On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression à des dimensions de 45 à 70  $\mu\text{m}$  pour une proportion d'eau moins 80 %.

Exemple de préparation 4

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression)

On polymérise les composants suivants :

35	méthacrylate de méthyle	32 parties
	acrylate d'isononyle	400 parties

	tétraallyloxyéthane	2 parties
	anhydride maléique	1,5 partie
	alcool polyvinylique	15 parties
	eau	600 parties
5	peroxyde de benzoyle	2,0 parties
	dodécylbenzènesulfonate de sodium	20 parties.

On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression à des dimensions de 35 à 60  $\mu\text{m}$  pour une proportion d'eau moins 80 %.

10 Exemple de préparation 5

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression)

On polymérise les composants suivants :

	méthacrylate de méthyle	15 parties
15	acrylate de 2-éthylhexyle	405 parties
	isocyanurate de triallyle	1,0 partie
	anhydride maléique	4,0 parties
	polyacrylate de sodium (degré de polymérisation 3000 à 7000)	16 parties
20	azobisisobutyronitrile	2,0 parties
	dodécylbenzènesulfonate de sodium	20 parties.

On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression à des dimensions de 80 à 100  $\mu\text{m}$  pour une proportion d'eau moins 80 %.

25 Exemple de préparation 6

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression)

On polymérise les composants suivants :

	styrène	12 parties
30	acrylate de butyle	190 parties
	acrylate de 2-éthylhexyle	200 parties
	tétraallyloxyéthane	1 partie
	anhydride maléique	5 parties
	hydroxyéthylcellulose	20 parties
35	eau	600 parties
	peroxyde de benzoyle	2,0 parties
	dodécylbenzènesulfonate de sodium	20 parties.

On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression à des dimensions de 15 à 50  $\mu\text{m}$  pour une proportion d'eau moins 80 %.

Exemple de préparation 7

5 (Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression)

On polymérise les composants suivants :

	méthacrylate de méthyle	32 parties
	acrylate d'isononyle	400 parties
10	isocyanurate de triallyle	3,7 parties
	anhydride maléique	1,5 partie
	hydroxyéthylcellulose	15 parties
	eau	600 parties
	peroxyde de benzoyle	2,0 parties
15	dodécylbenzènesulfonate de sodium	15 parties
	solution aqueuse à 70 % d'un dialkyl-sulfosuccinate de sodium	7 parties.

20 On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression contenant en proportion d'eau moins 80 % des particules de dimensions 45 à 70  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation 8

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression)

On polymérise les composants suivants :

25	méthacrylate de méthyle	32 parties
	acrylate d'isononyle	400 parties
	tétraallyloxyéthane	2 parties
	anhydride maléique	1,5 partie
	alcool polyvinylique	15 parties
30	eau	600 parties
	peroxyde de benzoyle	2,0 parties
	dodécylbenzènesulfonate de sodium	20 parties.

35 On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression contenant en proportion d'eau moins 80 % des particules de dimensions 35 à 60  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation 9

(Préparation d'une émulsion d'un polymère contenant du styrène).

On polymérise les composants suivants :

	styrène	200	parties
5	acrylate de 2-éthylhexyle	134	parties
	acide acrylique	10	parties
	sulfate d'un nonylphénol polyoxyéthyléné (solution aqueuse à 30 %)	5	parties
10	nonylphénol polyoxyéthyléné (contenant 10 à 20 mol % d'oxyde d'éthylène)	5	parties
	eau	670	parties
	persulfate d'ammonium	2	parties.

15 On règle l'émulsion obtenue à pH 8-9 ; on obtient une émulsion à une dimension de particules moyenne de 0,9  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation 10

(Préparation d'une émulsion d'un polymère contenant du styrène).

On polymérise les composants suivants :

	styrène	200	parties
20	acrylate de butyle	134	parties
	acrylamide	4,5	parties
	acide méthacrylique	12	parties
	sec-alcane-sulfonate (en C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub> ) de sodium	18	parties
25	nonylphénol polyoxyéthyléné (contenant 10 à 12 mol % d'oxyde d'éthylène)	7	parties
	eau	670	parties
	persulfate de sodium	2	parties.

30 On règle l'émulsion obtenue à pH 8-9 ; on obtient une émulsion à une dimension de particules moyenne de 0,036  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation 11

(Préparation d'une émulsion d'un polymère contenant du styrène).

On polymérise les composants suivants :

	styrène	23,2	parties
35	acrylate d'éthyle	207,0	parties
	acrylate de 2-hydroxyéthyle	14	parties
	acrylonitrile	14	parties
	acide méthacrylique	21	parties

trichlorobromométhane	2,8 parties
eau	301,5 parties
laurylsulfate de sodium	3,3 parties
persulfate d'ammonium	1,5 partie.

5 On obtient une émulsion à laquelle on ajoute 245 parties d'eau et 114 parties d'ammoniaque à 5,6 % puis on laisse reposer le mélange pendant 1 h ; on obtient une émulsion à une dimension de particules moyenne de 0,069  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation a

10 (Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression, à titre de comparaison).

On répète l'opération de l'exemple de préparation 1 mais on supprime le tétraallyloxyéthane. On obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression contenant en proportion d'au moins 80 % des particules de dimensions 80 à 15 100  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation b

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression, à titre de comparaison).

20 On répète l'opération de l'exemple de préparation 1 mais on utilise le tétraallyloxyéthane en quantités de 6,5 parties (1,5 % par rapport à tous les composants monomères) au lieu de 1,0 partie ; on obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression contenant en quantités d'au moins 25 80 % des particules adhésives à des dimensions de 80 à 100  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation c

(Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression, à titre de comparaison).

30 On répète l'opération de l'exemple de préparation 2 mais on remplace l'isocyanurate de triallyle par 2,0 parties de divinylbenzène ; on obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression contenant au moins 80 % de particules de dimensions 15 à 50  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation d

35 (Préparation d'une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression, à titre de comparaison).

On répète l'opération de l'exemple de préparation 3

mais on utilise le cyanurate de triallyle en quantité de 6 parties (1,4 % par rapport à tous les composants monomères) au lieu de 3,7 parties ; on obtient une suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression contenant au moins 80 % de particules de dimensions 45 à 70  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation e

On répète l'opération de l'exemple de préparation 4 mais on supprime l'anhydride maléique. On ne peut pas obtenir la suspension voulue car il se sépare une trop forte quantité d'agrégats en cours de polymérisation.

Exemple de préparation f

(Préparation d'une émulsion d'un polymère contenant du styrène, à titre de comparaison).

On polymérise les composants suivants :

15	styrène	268 parties
	acrylate de butyle	66 parties
	acrylamide	4,5 parties
	acide méthacrylique	12 parties
20	sec-alcane-sulfonate (en $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ ) de sodium	18 parties
	nonylphénol polyoxyéthyléné (à 10-12 mol % d'oxyde d'éthylène)	7 parties
	eau	670 parties
	persulfate de potassium	2 parties.

25 On règle l'émulsion à pH 8-9 ; on obtient une émulsion à une dimension de particules moyenne de 0,04  $\mu\text{m}$  et d'une teneur en styrène de 76,4 %.

Exemple de préparation g

30 (Préparation d'une émulsion d'un ester polyacrylique, à titre de comparaison).

On polymérise les composants suivants :

	méthacrylate de méthyle	200 parties
	acrylate de 2-éthylhexyle	134 parties
	acide acrylique	10 parties
35	sulfate d'un nonylphénol polyoxyéthyléné (solution aqueuse à 30 %)	5 parties

nonylphénol polyoxyéthyléné (à 10-12 mol % d'oxyde d'éthylène)	5 parties
eau	670 parties
persulfate d'ammonium	2 parties.

5 On règle l'émulsion à pH 8-9 ; on obtient une émulsion de polymère acrylique à une dimension de particules moyenne de 0,33  $\mu\text{m}$ .

Exemple de préparation h

10 (Préparation d'une émulsion d'ester polyacrylique à titre de comparaison).

On polymérise les composants suivants :

méthacrylate de méthyle	200 parties
acrylate de butyle	134 parties
acrylamide	4,5 parties
15 acide méthacrylique	12 parties
sec-alcane-sulfonate (en C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub> ) de sodium	18 parties
nonylphénol polyoxyéthyléné (à 10-12 mol % d'oxyde d'éthylène)	7 parties
20 eau	670 parties
persulfate de potassium	2 parties

On règle le mélange de réaction à pH 8-9 ; on obtient une émulsion de polymère acrylique à une dimension de particules moyenne de 0,04  $\mu\text{m}$ .

25 On utilise les particules adhésives sensibles à la pression obtenues par polymérisation des monomères particuliers aptes à une réticulation interne, aux proportions voulues, pour préparer des feuilles adhésives (exemples 1 à 4) conformément à l'invention, et des feuilles adhésives comparatives (exemples comparatifs 1 à 4).

Exemple 1

35 On coule la suspension aqueuse de particules adhésives sensibles à la pression obtenue dans l'exemple de préparation 1 dans du méthanol, ce qui provoque la coagulation. On lave le coagulat et on disperse le polymère en masse ainsi obtenu dans des solvants organiques variés indiqués dans le tableau I ci-après ;

on obtient une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression à une concentration d'environ 25 %.

On applique ensuite une solution méthanolique à 50 % d'un copolymère ester acrylique/acétate de vinyle (produit du commerce vendu sous la marque "Corponyl 4081" par la firme Nippon Gohsei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) en revêtement au poids d'environ 1,5 g/m<sup>2</sup> sur du papier exempt de bois ("55 K") (la dénomination "55 K" correspond à une unité d'épaisseur du papier, c'est-à-dire à un poids d'environ 66 g/m<sup>2</sup>) en tant que couche d'ancrage et on sèche ; on obtient ainsi une feuille de support. Sur cette feuille de support portant la couche d'ancrage, on applique la dispersion ci-dessus en quantité d'environ 20 g/m<sup>2</sup> (en matières solides) et on sèche à l'air chaud à 40°C pendant 30 min ; on obtient une feuille adhésive sensible à la pression qui n'ondule pas.

#### Exemple 2

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace la suspension de l'exemple de préparation 1 par la suspension aqueuse de l'exemple de préparation 2 ; on obtient une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression.

On applique ensuite cette dispersion en revêtement en quantité d'environ 5 g/m<sup>2</sup> (en matière sèche) sur du papier exempt de bois (55 K) et on sèche à l'air chaud à 40°C pendant 30 min ; on obtient une feuille adhésive sensible à la pression qui n'ondule pas.

#### Exemple 3

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on utilise la suspension aqueuse de l'exemple de préparation 3 à la place de celle de l'exemple de préparation 1 ; on obtient une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression.

On applique ensuite cette dispersion en revêtement au poids de 10 g/m<sup>2</sup> (en matières solides) sur une feuille de support préparée comme décrit dans l'exemple 1 puis on sèche à l'air chaud à 40°C pendant 30 min ; on obtient une feuille adhésive sensible à la pression qui n'ondule pas.

Exemple 4

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace la suspension de l'exemple de préparation 1 par la suspension aqueuse de l'exemple de préparation 4 ; on obtient une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression.

5

On applique cette dispersion en revêtement au poids de  $15 \text{ g/m}^2$  (en matières solides) sur une feuille de support préparée comme décrit dans l'exemple 1 et on sèche à l'air chaud à  $40^\circ\text{C}$  pendant 30 min ; on obtient une feuille adhésive sensible à la pression qui n'ondule pas.

10

Exemple comparatif 1

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace la suspension de l'exemple de préparation 1 par la suspension aqueuse de l'exemple de préparation a ; on obtient une dispersion de particules en suspension dans un solvant.

15

On répète ensuite l'opération de l'exemple 1 mais en utilisant la dispersion obtenue ici pour appliquer des particules en revêtement sur une feuille.

Exemple comparatif 2

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace la suspension de l'exemple de préparation 1 par la suspension aqueuse de l'exemple de préparation b ; on obtient une dispersion de particules en suspension dans un solvant.

20

On applique ensuite cette dispersion en revêtement sur une feuille de support portant elle-même en revêtement une couche d'ancrage comme décrit dans l'exemple 1 ; on obtient une feuille revêtue de particules.

25

Exemple comparatif 3

On répète l'opération de l'exemple 2 mais on remplace la suspension de l'exemple de préparation 2 par la suspension de l'exemple de préparation c ; on obtient une dispersion de particules dans un solvant.

30

On applique alors cette dispersion en revêtement sur du papier exempt de bois (55 K) comme décrit dans l'exemple 2 ; on obtient une feuille revêtue de particules.

35

Exemple comparatif 4

On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace la suspension de l'exemple de préparation 1 par la suspension de l'exemple de préparation d ; on obtient une dispersion de particules dans un solvant.

On applique alors cette dispersion en revêtement sur une feuille de support portant une couche d'ancrage comme décrit dans l'exemple 1.

Sur les dispersions des exemples 1 à 4 et des exemples comparatifs 1 à 4, on procède à des essais variés.

Essais 1

Sur les dispersions de particules adhésives sensibles à la pression dans un solvant conformément à l'invention et sur les dispersions de particules adhésives sensibles à la pression en suspension dans un solvant des exemples comparatifs 1 à 4, on détermine le gonflement des particules en suspension.

Le degré de gonflement des particules en suspension est mesuré par le mode opératoire suivant :

Degré de gonflement

On applique la dispersion de particules en revêtement en quantité d'environ  $30 \text{ g/m}^2$  sur une pellicule de polyester de  $38 \mu\text{m}$  d'épaisseur. On mesure une dimension de particule ( $P_1$ ) et une dimension de particule ( $P_2$ ) après repos de 30 min à température ambiante ; les dimensions de particules sont mesurées par microphotographie.

$$\text{Degré de gonflement} = \frac{\text{dimension de particule } (P_1)}{\text{dimension de particule } (P_2)}$$

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I.

Sur les feuilles adhésives sensibles à la pression des exemples 1 à 4 et sur les feuilles revêtues de particules des exemples comparatifs 1 à 4, on procède à des essais de collage et de décollage répétés.

On mesure le nombre d'opérations répétées de collage et de décollage de chaque feuille par le mode opératoire suivant :

Nombre d'opérations répétées de collage et de décollage

5 On répète l'opération de collage et de décollage de la feuille sur du papier journal jusqu'à ce que la feuille perde son adhérence. Le nombre des opérations répétées de collage et de décollage est rapporté dans le tableau I.

Phénomène de déchirure du papier

10 Au moment où la feuille perd son adhérence sur le papier journal, on observe s'il y a arrachement du papier journal ou non.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I ci-après.

15 Les résultats rapportés dans le tableau I montrent que les particules adhésives sensibles à la pression selon l'invention ont un degré de gonflement normal (de 1,8 à 2,1).

20 Les bonnes particules adhésives sensibles à la pression gonflent d'environ deux fois leur diamètre dans un solvant (environ 8 fois le volume) comparativement aux dimensions initiales. Lorsque le solvant s'évapore, le diamètre reprend sa valeur initiale et les particules restent sphériques. Ainsi donc, dans ce cas, on peut parler d'un degré de gonflement d'environ 2.

25 Toutefois, les mauvaises particules adhésives perdent leur forme sphérique ou s'écoulent lorsqu'on les place sur le support de sorte qu'après évaporation du solvant, leur diamètre (vu par le dessus) représente plus de la moitié du diamètre initial et dans certains cas plus que le diamètre initial.

30 Dans un tel cas, les particules ne peuvent pas adhérer en un seul point et il y a déchirure du papier sur lequel on a collé. Il y a également diminution du nombre des opérations répétées de collage et de décollage.

35 Avec une feuille adhésive sensible à la pression selon l'invention, on peut parvenir à au moins quarante opérations répétées de collage et de décollage.

Dans les exemples et exemples comparatifs ci-après, on ajoute un liant aux particules.

Exemples 5 à 12

On mélange chacune des dispersions des exemples de préparation 5 à 8 avec les liants des exemples de préparation 9 à 11 aux proportions indiquées dans le tableau II ci-après et on coule le mélange dans le méthanol pour coagulation. Après lavage du coagulat, on reprend le polymère en masse et on le disperse par agitation dans du toluène ; on obtient une dispersion de particules adhésives sensibles à la pression dans le solvant à une concentration d'environ 25 %.

On applique ensuite la dispersion obtenue en revêtement sur du papier exempt de bois (55 K) au poids sec de 7 à 9 g/m<sup>2</sup>, à l'aide d'un applicateur de bureau. On sèche le papier revêtu à 40°C pendant 1 min ; on obtient une feuille adhésive sensible à la pression.

Exemples comparatifs 5 à 10

On répète l'opération de l'exemple 5 mais on mélange à chacune des dispersions des exemples de préparation 5 à 8 les liants des exemples de préparation comparatifs f à h aux proportions indiquées dans le tableau II ; on obtient des feuilles revêtues de particules.

Exemple 13

On applique en revêtement, en couche d'ancrage, du Corponyl 4081 sur du papier exempt de bois (55 K) en quantité de 1,5 g/m<sup>2</sup> et on sèche ; on obtient ainsi une feuille de support.

On applique en revêtement sur cette feuille de support portant la couche d'ancrage la dispersion de particules adhésives sensibles à la pression en suspension dans un solvant préparée dans l'exemple 5, à une concentration d'environ 25 %, au poids sec de 7 à 9 g/m<sup>2</sup>, à l'aide d'un applicateur de bureau et on sèche à l'air chaud à 40°C pendant 1 min ; on obtient une feuille adhésive sensible à la pression.

Essais 2

Sur les feuilles adhésives sensibles à la pression et les feuilles revêtues de particules des exemples respectifs 5 à 13 et comparatifs 5 à 10, on détermine la migration par adhérence, le degré de gonflement, le nombre d'opérations répétées de collage

et de décollage de la feuille, l'arrachage du papier et les propriétés d'adhérence à la pression (adhérence, adhérence immédiate). Le degré de gonflement, le nombre des opérations répétées de collage et de décollage de la feuille et l'arrachage du papier sont déterminés comme décrit dans les essais 1. Le transfert de l'adhésif, l'adhérence et l'adhérence immédiate sont mesurés de la manière suivante :

Détermination de la migration à l'adhérence

Le morceau éprouvette de la feuille appliqué sur un dossier consistant en une pellicule de matière plastique du commerce (largeur 20 mm, longueur 100 mm) est laminé sur du papier à revêtement miroir du commerce lui-même déposé sur une plaque d'acier inoxydable.

Après collage de l'éprouvette sur le papier revêtu pendant 2 h avec utilisation du rouleau de caoutchouc de la norme japonaise JIS Z 0237 (poids : 2 kg), on arrache l'éprouvette adhésive du papier revêtu à la vitesse de 30 m/min. On détermine le poids des particules transférées au papier revêtu et on exprime le transfert par adhérence en pourcentage de ce poids par rapport au poids initial des particules déposées sur l'éprouvette. L'essai est répété 3 fois et on prend la moyenne des résultats obtenus dans les trois mesures.

Adhérence

(g/25mm)

L'adhérence est mesurée selon le mode opératoire de la norme japonaise JIS Z 0237.

Adhérence immédiate

(numéro de la bille)

L'adhérence immédiate est mesurée selon le mode opératoire de la norme japonaise JIS Z 0237.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III ci-après.

Les résultats rapportés dans le tableau III confirment que les particules adhésives sensibles à la pression accompagnées du liant selon l'invention ont un degré de gonflement normal (de 1,8 à 2,3). Dans les exemples comparatifs, le degré de

gonflement est normal (de 1,7 à 2,2) en raison de l'utilisation de l'agent réticulant interne spécifié. Par conséquent, dans les produits des exemples comme dans les produits des exemples comparatifs, le phénomène de déchirure du papier ne se produit pas.

5 Dans les produits des exemples, le phénomène de migration de l'adhésif ne se produit pratiquement pas et on peut parvenir à un nombre d'opérations répétées de collage et de décollage qui n'est pas inférieur à 40. En outre, la feuille adhésive sensible à la pression selon l'invention présente une valeur d'adhérence  
10 appropriée (de 87 à 110 g/25 mm) et une valeur d'adhérence immédiate appropriée (de 5 à 6) (numéro de la bille).

Dans les produits des exemples comparatifs 5 et 8, la migration de l'adhésif, le degré de gonflement et la résistance du papier à l'arrachement sont excellents mais il y a diminution  
15 de l'adhérence et le nombre des opérations répétées de collage et de décollage est bas, de même que l'adhérence immédiate car dans l'exemple comparatif 5, on a ajouté en tant que liant l'émulsion de polymère contenant une forte proportion de styrène, et dans l'exemple comparatif 8, on a ajouté une forte quantité de l'émulsion  
20 du polymère contenant du styrène.

Dans les exemples comparatifs 6 et 7, les liants sont dissous dans le méthanol et perdus lorsqu'on veut provoquer la coagulation par coulée dans le méthanol car on a utilisé comme liant une émulsion acrylique. Par conséquent, le phénomène de  
25 migration de l'adhésif est très apparent, comme dans le cas où on utilise une petite proportion de l'émulsion de polymère contenant du styrène (exemple comparatif 9) et dans le cas où on n'utilise pas de liant (exemple comparatif 10).

TABLEAU I

	Nature du solvant organique	Degré de gonflement	Nombre d'opérations répétées de collage et de décollage
Exemple 1	acétate d'éthyle	2,0	> 40
	toluène	1,8	> 40
	1,1,1-trichloréthane	1,8	> 40
Exemple 2	acétate d'éthyle	1,8	> 40
	toluène	1,9	> 40
	1,1,1-trichloréthane	2,0	> 40
Exemple 3	acétate d'éthyle	2,0	> 40
	toluène	2,0	> 40
	1,1,1-trichloréthane	2,0	> 40
Exemple 4	acétate d'éthyle	2,1	> 40
	toluène	1,9	> 40
	1,1,1-trichloréthane	1,9	> 40

TABLEAU I (suite)

	Nature du solvant organique	Degré de gonflement	Nombre d'opérations répétées de collage et de décollage	Propriétés adhésives
Exemple comparatif 1	acétate d'éthyle	0,7	5	déchirure du papier
	toluène	pas plus de 0,7	2	"
	1,1,1-trichloréthane	pas plus de 0,7	2	"
Exemple comparatif 2	acétate d'éthyle	2,2	-	mauvaise adhérence
	toluène	2,1	-	"
	1,1,1-trichloréthane	2,1	-	"
Exemple comparatif 3	acétate d'éthyle	1,1	8	déchirure du papier
	toluène	0,9	3	"
	1,1,1-trichloréthane	pas plus de 0,7	1	"
Exemple comparatif 4	acétate d'éthyle	1,9	-	mauvaise adhérence
	toluène	2,1	-	"
	1,1,1-trichloréthane	1,7	-	"

TABLEAU II

	Dispersion de particules adhésives sensibles à la pression	Emulsion de liant	
Exemple 5	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 5	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 9 (contenant du styrène)	100 parties 5 parties
Exemple 6	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 6	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 10 (contenant du styrène)	100 parties 10 parties
Exemple 7	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 7	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 11 (contenant du styrène)	100 parties 15 parties
Exemple 8	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 8	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 9 (contenant du styrène)	100 parties 15 parties
Exemple 9	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 5	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 10 (contenant du styrène)	100 parties 10 parties
Exemple 10	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 6	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 11 (contenant du styrène)	100 parties 5 parties
Exemple 11	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 7	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 10 (contenant du styrène)	100 parties 5 parties

TABLEAU II (suite)

	Dispersion de particules adhésives sensibles à la pression		Emulsion de liant	
Exemple 12	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 8	100 parties	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 11 (contenant du styrène)	10 parties
Exemple 13	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 5	100 parties	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 9 (contenant du styrène)	5 parties
Exemple comparatif 5	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 5	100 parties	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation <u>f</u> (forte teneur en styrène)	10 parties
Exemple comparatif 6	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 6	100 parties	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation <u>g</u> (émulsion acrylique)	10 parties
Exemple comparatif 7	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 7	100 parties	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation <u>h</u> (émulsion acrylique)	10 parties
Exemple comparatif 8	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 8	100 parties	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 10 (contenant du styrène)	30 parties
Exemple comparatif 9	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 5	100 parties	Emulsion préparée dans l'exemple de préparation 10 (contenant du styrène)	0,5 partie
Exemple comparatif 10	Dispersion préparée dans l'exemple de préparation 5	100 parties	-	-

TABLEAU III

	Transfert de l'adhésif, %	Degré de gon- flement	Nombre d'opérations répétées de collage et de décollage
Exemple 5	4	2,1	> 40
Exemple 6	< 1	2,0	> 40
Exemple 7	2	1,8	> 40
Exemple 8	< 1	2,2	> 40
Exemple 9	< 1	2,1	> 40
Exemple 10	3	1,8	> 40
Exemple 11	< 1	1,8	> 40
Exemple 12	2	2,3	> 40
Exemple 13	< 1	1,8	> 40
Exemple comparatif 5	< 1	2,1	32
Exemple comparatif 6	85	2,2	> 40
Exemple comparatif 7	98	2,2	> 40
Exemple comparatif 8	< 1	1,7	5
Exemple comparatif 9	65	2,2	> 40
Exemple comparatif 10	98	2,0	> 40

TABLEAU III (suite)

	Déchirure du papier	Adhérence, g/25 mm	Adhérence immédiate, numéro de la bille
Exemple 5	non	105	5
Exemple 6	non	100	6
Exemple 7	non	91	5
Exemple 8	non	87	5
Exemple 9	non	110	6
Exemple 10	non	96	5
Exemple 11	non	105	6
Exemple 12	non	92	5
Exemple 13	non	98	5
Exemple comparatif 5	non	63	3
Exemple comparatif 6	non	90	6
Exemple comparatif 7	non	97	6
Exemple comparatif 8	non	16	2
Exemple comparatif 9	non	113	6
Exemple comparatif 10	non	120	6

REVENDEICATIONS

1. Dispersion de particules adhésives sensibles à la pression, pouvant être mises en suspension dans un solvant, comprenant (A) des particules adhésives sensibles à la pression constituées d'un copolymère à réticulation interne et ayant une dimension de particules de 5 à 200  $\mu\text{m}$ , et un solvant organique, caractérisée en ce que le copolymère à réticulation interne a été préparé par copolymérisation de
- 5
- (a) 2 à 10 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, le styrène et un méthacrylate d'alcool en  $\text{C}_1\text{-C}_5$ ,
- 10
- (b) 98 à 90 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en un acrylate d'alcool en  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  et un méthacrylate d'alcool en  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ,
- (c) 0,1 à 2,0 % en poids d'anhydride maléique et
- 15
- (d) 0,05 à 1,0 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe consistant en le tétraallyloxyéthane, le cyanurate de triallyle et l'isocyanurate de triallyle.
2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre, pour 100 parties en poids des
- 20
- particules adhésives sensibles à la pression (A), de 2 à 20 parties en poids (en matières solides) d'un liant pour lesdites particules adhésives sensibles à la pression, liant consistant en un polymère qui contient du styrène, à une teneur en styrène de 5 à 70 % en poids, et à une dimension de particules de 0,02 à 3  $\mu\text{m}$ .
- 25
3. Feuille adhésive sensible à la pression, caractérisée en ce qu'elle a été préparée par application en revêtement sur une feuille d'une dispersion selon la revendication 1 ou 2.
4. Feuille adhésive selon la revendication 3, caractérisée en ce que la feuille de support porte en surface une
- 30
- couche de revêtement d'ancrage.