



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2020/07/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2021/01/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2021/12/07
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2020/051197
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2021/005299
(30) Priorité/Priority: 2019/07/10 (FR FR1907762)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09J 7/38* (2018.01),
C09J 153/02 (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
BOSTIK SA, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
RAFAITIN, AMANDINE, FR;
GOURLAIN, ALEXANDRE, FR;
ROBERT, CHRISTOPHE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : HMP SA RETICULABLE SOUS IRRADIATION UV
(54) Title: HMP SA CROSSLINKABLE UNDER UV IRRADIATION

(57) **Abrégé/Abstract:**

1) Composition HMP SA réticulable UV comprenant : - 10-24 % en poids d'un copolymère à blocs qui comprend un bloc styrénique et un bloc polybutadiène comprenant au moins 25 % en poids du motif vinyle-1,2; - 43-65 % en poids d'une résine tackifiante obtenue par polymérisation, puis hydrogénation totale ou partielle d'une coupe C9, ayant un point de ramollissement de 80- 150°C; - 10-25 % en poids d'une huile hydrocarbonée pétrolière; et - d'une teneur appropriée d'un photoinitiateur (D). 2) Article auto-adhésif comprenant une couche support (b) revêtue d'une couche auto-adhésive (a) constituée de la composition HMP SA à l'état réticulé. 3) Procédé de fabrication de l'article 2) comprenant : - le préchauffage de la composition HMP SA à une température de 70-80°C; - son application par enduction sur une surface porteuse; - sa réticulation par irradiation UV pour former la couche de composition adhésive réticulée (a); puis - le contre collage ou transfert de la couche (a) sur une couche support ou un film protecteur anti-adhérent.

Date de soumission : 2021/12/07

No de la demande can. : 3140840

Abrégé:

1) Composition HMPSA réticulable UV comprenant : - 10-24 % en poids d'un copolymère à blocs qui comprend un bloc styrénique et un bloc polybutadiène comprenant au moins 25 % en poids du motif vinyle-1,2; - 43-65 % en poids d'une résine tackifiante obtenue par polymérisation, puis hydrogénation totale ou partielle d'une coupe C9, ayant un point de ramollissement de 80- 150°C; - 10-25 % en poids d'une huile hydrocarbonée pétrolière; et - d'une teneur appropriée d'un photoinitiateur (D). 2) Article auto-adhésif comprenant une couche support (b) revêtue d'une couche auto-adhésive (a) constituée de la composition HMPSA à l'état réticulé. 3) Procédé de fabrication de l'article 2) comprenant : - le préchauffage de la composition HMPSA à une température de 70-80°C; - son application par enduction sur une surface porteuse; - sa réticulation par irradiation UV pour former la couche de composition adhésive réticulée (a); puis - le contre collage ou transfert de la couche (a) sur une couche support ou un film protecteur anti-adhérent.

HMPSA RETICULABLE SOUS IRRADIATION UV

5 La présente invention a pour objet une composition auto-adhésive thermofusible (HMPSA) réticulable sous irradiation UV, ainsi qu'un article auto-adhésif comprenant une couche adhésive constituée par ladite composition réticulée. Ledit article est en particulier utile pour la fabrication de rubans et/ou d'étiquettes auto-adhésifs, et possède
10 avantageusement un pouvoir adhésif qui peut être maintenu dans un large domaine de température. L'invention a enfin pour objet un procédé de fabrication dudit article.

 Les auto-adhésifs (également dénommés adhésifs sensibles à la pression ou encore, en anglais "Pressure Sensitive Adhesives" ou PSA) sont des substances conférant au support qui en est revêtu un pouvoir collant immédiat à température ambiante (souvent désigné sous le terme de "tack"), lequel permet son adhésion instantanée à un substrat sous
15 l'effet d'une pression légère et brève. Les PSA sont mis en œuvre pour la fabrication de rubans auto-adhésifs d'utilisations variées. On peut citer par exemple, outre le ruban adhésif transparent largement utilisé dans la vie quotidienne : la mise en forme et l'assemblage d'emballages en carton ; la protection de surfaces pour les travaux de peinture, dans la construction ; le maintien de câbles électriques dans l'industrie des
20 transports ; le collage des moquettes par rubans adhésifs à double face. Les PSA sont également utilisés pour la fabrication d'étiquettes auto-adhésives qui sont fixées sur des articles à des fins de présentation d'informations (telles que code barre, dénomination, prix) et/ou à des fins décoratives.

 En vue de la fabrication de rubans auto-adhésifs et/ou d'étiquettes, les PSA sont
25 souvent appliqués par des procédés d'enduction en continu sur la totalité de la surface d'une couche support (le cas échéant imprimable) de grandes dimensions, à raison d'une quantité (généralement exprimée en g/m^2) et désignée ci-après par le terme de "grammage". La couche support est par exemple constituée de papier ou de film d'un matériau polymère à une ou plusieurs couches. La couche d'adhésif qui recouvre la couche support peut être
30 elle-même recouverte d'une couche anti-adhérente protectrice (souvent dénommée par l'appellation anglaise de "release liner"), par exemple constituée d'un film siliconé. Le système multicouche obtenu est généralement conditionné par enroulement sous forme de larges bobines ayant jusqu'à 2 m de largeur et 1 m de diamètre, qui peuvent être stockées et transportées.

Ces systèmes multicouches peuvent être ultérieurement transformés en rubans auto-adhésifs par découpe et conditionnement en rouleaux de largeur et de longueur déterminées.

5 Ces systèmes multicouches peuvent être également convertis en étiquettes auto-adhésives applicables par l'utilisateur final, au moyen de procédés de transformation qui incluent l'impression des éléments informatifs et/ou décoratifs désirés sur la face imprimable de la couche support, puis la découpe à la forme et aux dimensions souhaitées. La couche anti-adhérente protectrice peut être facilement enlevée sans modification de la couche d'adhésif qui reste fixée sur la couche support. Après séparation de sa couche anti-
10 adhérente protectrice, l'étiquette est appliquée sur l'article à revêtir soit manuellement, soit à l'aide d'étiqueteuses sur des chaînes automatisées de conditionnement.

Les PSA permettent, en raison de leur tack élevé à température ambiante, une prise ou accroche rapide du ruban auto-adhésif et/ou de l'étiquette sur le substrat (ou article) à revêtir (par exemple, s'agissant de rubans, sur des cartons d'emballage à mettre en
15 forme, ou bien, s'agissant d'étiquettes, sur des bouteilles), propre à l'obtention de cadences de production industrielle importantes.

Il existe un domaine d'application des PSA pour lequel il est souhaitable que le pouvoir adhésif des rubans et/ou étiquettes sur le substrat soit également maintenu lorsque le joint de colle (encore appelé joint adhésif) qui assure la fixation est exposé (de même,
20 par conséquent, que l'article revêtu du ruban et/ou de l'étiquette) à une température susceptible de varier dans un large domaine. On peut citer à titre d'exemples la mise en œuvre de rubans auto-adhésifs pour l'assemblage de pièces pour lesquelles une bonne tenue thermique est nécessaire comme dans le cas, par exemple, de l'habillage intérieur des avions ou autres véhicules. On peut également citer la pose d'étiquettes sur certains organes
25 des automobiles (ou autres véhicules) situés à proximité du moteur, ou sur des emballages conçus pour recevoir durant leur conditionnement un liquide chaud, ou encore sur des articles (tels les pneumatiques) qui sont étiquetés à chaud, au sortir des chaînes de fabrication.

Les auto-adhésifs thermofusibles (également dénommés en anglais Hot Melt
30 Pressure Sensitive Adhesive ou HMPSA) sont des substances solides à température ambiante, substantiellement exemptes de solvant et d'eau, qui sont déposées (ou enduites) sur un support à l'état fondu, et assurent à ce dernier, après refroidissement, un tack et un pouvoir adhésif importants sur divers substrats.

Cependant, les compositions correspondantes comprennent généralement un polymère thermoplastique, tel qu'un copolymère à bloc styrénique (désigné ci-après par SBC, abréviation de l'expression anglaise correspondante Styrenic Block Copolymer), de sorte que le joint adhésif qui assure la fixation du support au substrat ne présente pas, à 5 température élevée, toute la résistance (ou cohésion) nécessaire pour le domaine d'application visé précédemment.

Des compositions auto-adhésives thermofusibles réticulables sous irradiation UV sont déjà connues dans l'art antérieur pour leur résistance à température élevée.

Ainsi, la demande EP 1 123 362 B1 de KRATON décrit une composition 10 adhésive qui comprend un co-polymère à bloc styrénique spécifique en combinaison avec une résine tackifiante et une huile totalement ou partiellement saturée. Ledit co-polymère comprend un bloc polybutadiène qui lui-même comprend au moins 25 % en poids du motif vinyle-1,2. Cette composition est réticulable sous irradiation UV et possède un haut pouvoir adhésif outre sa résistance à température élevée.

La demande internationale WO 01/55276 de FULLER décrit une composition 15 adhésive réticulable par radiation UV, qui comprend un copolymère à bloc styrénique spécifique, une résine tackifiante et un plastifiant. Outre un bloc styrénique terminal, ledit copolymère comprend comme bloc médian un diène conjugué, de préférence le 1,3-butadiène et/ou l'isoprène, qui est modifié par un groupe 1,2-vinyle pendant sur la chaîne 20 principale dudit bloc médian, à une concentration suffisante pour que ledit copolymère réticule par exposition à une source de radiations.

Le brevet US6887919 B2 de TESA décrit une composition adhésive sensible à la 25 pression qui comprend un premier SBC dont la teneur en bloc styrénique est supérieure à 20 % en poids, en mélange avec un copolymère bloc styrénique réticulable par exposition aux UV, notamment un SBC avec un bloc élastomère contenant plus de 30% en poids du motif vinyle-1,2.

La présente invention a pour but de fournir une composition HMPSA réticulable 30 sous irradiation UV, qui conduise après enduction sur un support puis réticulation, à un adhésif sensible à la pression possédant des propriétés améliorées de pouvoir adhésif et de tack.

Un autre but de l'invention est que le joint adhésif assurant la fixation du support auto-adhésif ainsi obtenu sur un substrat soit résistant à une température plus élevée,

autrement dit garde la cohésion requise sur un large domaine de température, y compris pour des grammages élevés en PSA.

De tels buts sont notamment désirables en vue de la mise en œuvre de ladite composition HMPSA pour l'obtention de rubans (ou d'étiquettes) sensibles à la pression à hautes performances.

Composition auto-adhésive thermofusible réticulable sous irradiation UV:

L'invention a donc pour objet en premier lieu une composition auto-adhésive thermofusible (HMPSA) réticulable sous irradiation UV, comprenant, sur la base du poids total de ladite composition :

- de 10 à 24 % en poids d'un copolymère à blocs (A) qui comprend au moins :
 - un bloc A1 constitué d'un motif de répétition hydrocarboné aromatique substitué par un groupe vinyle, et
 - un bloc polybutadiène A2 comprenant au moins 25 % en poids du motif vinyle-1,2, sur la base du poids total dudit bloc polybutadiène ;
- de 43 à 65 % en poids d'une résine tackifiante (B) obtenue par polymérisation, puis hydrogénation totale ou partielle d'une coupe d'origine pétrolière d'hydrocarbures insaturés ou aromatiques de type C9, ladite résine (B) ayant un point de ramollissement allant de 80 à 150°C ;
- de 10 à 25 % en poids d'un plastifiant liquide (C) constitué d'une huile hydrocarbonée totalement ou partiellement saturée d'origine pétrolière ; et
- d'une teneur appropriée d'un photoinitiateur (D).

En l'absence d'indication contraire, les pourcentages utilisés dans le présent texte pour exprimer des quantités correspondent à des pourcentages poids/poids.

Il a été trouvé que la composition selon l'invention permet d'obtenir avantageusement, après enduction sur un support de polyéthylène téréphtalate (PET) à raison de 60 g/m², puis réticulation par UV, une adhésion permanente améliorée dudit support enduit sur un substrat d'acier inoxydable. Ladite adhésion correspond à un pouvoir adhésif (mesuré par le test de pelage, ou peel, à 180° sur acier inoxydable décrit ci-après) avantageusement supérieur à 18 N/2,54 cm. Le tack de ce même support à température ambiante (mesuré par le test d'adhésion instantanée de la boucle sur acier inoxydable décrit ci-après) est avantageusement compris entre 10 et 50 N/(2,54 cm)². Enfin, le joint de colle formé après application sur un substrat d'acier inoxydable de ce même support assure sa

fixation dans un domaine de température allant jusqu'à au moins 160 °C, cette température étant évaluée d'après le test connu sous la dénomination anglaise de Shear Adhesion Failure Temperature (ou SAFT).

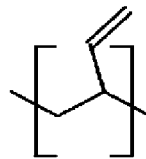
5 **Copolymère à blocs (A) :**

La composition HMPSA selon l'invention comprend de 10 à 24 % en poids d'un copolymère à blocs (A) qui comprend au moins :

- un bloc A1 constitué d'un motif de répétition hydrocarboné aromatique substitué par un groupe vinyle, et
- 10 - un bloc polybutadiène A2 comprenant au moins 25 % en poids du motif vinyle-1,2, sur la base du poids total dudit bloc polybutadiène.

Selon une variante préférée, le bloc A1 est un bloc styrénique (ou, plus précisément, un bloc polystyrène). De préférence, le copolymère à blocs (A) comprend 2 blocs A1. La teneur des blocs A1 varie de 10 à 50 % en poids, de préférence de 12 à 35 %, 15 sur la base du poids total du copolymère (A).

Le bloc polybutadiène A2 comprend dans sa chaîne un motif de répétition appelé vinyle-1,2 et de formule :



La teneur en poids du motif vinyle-1,2 dans le bloc polybutadiène A2 est d'au 20 moins 25 % en poids sur la base du poids total dudit bloc polybutadiène, et est de préférence comprise dans un intervalle allant de 30 à 70 % en poids, et encore plus préférentiellement de 35 à 65 % en poids.

Le copolymère bloc (A) peut être linéaire ou radial et typiquement a la structure :

A1-A2-A1 ; ou A1-A2 ; ou bien

25 $(A1-A2)_n Y$ où n est un entier de 2 à 100, de préférence de 2 à 20, plus préférentiellement de 2 à 6 et Y est le résidu d'un agent de couplage.

Il est fait référence, pour de amples informations relatives à la description et à la préparation du copolymère bloc (A), à la demande de brevet EP 1123362B1 de KRATON et au brevet US 5804663 de SHELL.

Un copolymère bloc (A) préféré est également disponible commercialement sous la dénomination KRATON[®] D-KX222 qui est un copolymère dont la teneur en bloc styrénique A1 est d'environ 18 % en poids et la teneur en bloc polybutadiène A2 est d'environ 82 % en poids, sur la base du poids total du copolymère (A). Ledit bloc A2
5 comprend environ 57 % en poids de motif vinyl-1,2.

La composition HMPSA selon l'invention comprend un ou plusieurs copolymères à blocs (A) tel que défini ci-dessus. Selon un mode de réalisation, la composition HMPSA selon l'invention ne comprend pas de polymère thermoplastique autre que le ou les copolymères (A), et notamment pas d'autre copolymère à bloc styrénique que ledit (ou
10 lesdits) copolymère à blocs (A).

Selon un mode de réalisation préféré, la teneur du copolymère bloc (A) dans la composition HMPSA selon l'invention est comprise dans un domaine allant de 12 à 19 % en poids, plus préférentiellement de 15 à 19 %, et encore plus préférentiellement de 15 à 18
15 %.

Résine tackifiante (B) :

La composition HMPSA selon l'invention comprend de 43 à 65 % en poids d'une résine tackifiante (B) obtenue par polymérisation, puis hydrogénation totale ou partielle d'une coupe d'origine pétrolière d'hydrocarbures insaturés ou aromatiques de type C9, ladite résine (B) ayant un point de ramollissement allant de 80 à 150°C.
20

Selon une variante préférée, la ou les résines tackifiantes (B) mises en œuvre ont une température de ramollissement comprise entre 90 et 120°C, encore plus préférentiellement entre 95 et 105°C.

La température de ramollissement est déterminée conformément au test normalisé ASTM E 28 dont le principe est le suivant. Un anneau en laiton de diamètre environ 2 cm est rempli de la résine à tester à l'état fondu. Après refroidissement à température ambiante, l'anneau et la résine solide sont placés horizontalement dans un bain de glycérine thermostaté dont la température peut varier de 5° C par minute. Une bille d'acier de diamètre environ 9,5 mm est centrée sur le disque de résine solide. La température de ramollissement est –durant la phase de montée en température du bain à raison de 5°C par
25 30 minute- la température à laquelle le disque de résine flue d'une hauteur de 25,4 mm sous le poids de la bille.

Des résines tackifiantes (B) sont disponibles commercialement, et on peut citer par exemple les produits suivants :

- la Regalite[®] S1100 disponible auprès de la société EASTMAN, qui est une résine totalement hydrogénée, dont la température de ramollissement est de 100°C et la masse moléculaire moyenne en poids est de 830 g/mole ;

- la Regalite[®] S5100 disponible auprès de la même société EASTMAN, qui est une résine partiellement hydrogénée, dont la température de ramollissement est de 100°C et la masse moléculaire moyenne en poids est de 900 g/mole ; ou encore

- la Regalite[®] S7100 disponible toujours auprès de la société EASTMAN, qui est une résine partiellement hydrogénée, dont la température de ramollissement est de 102°C et la masse moléculaire moyenne en poids est de 900 g/mole.

Selon une variante préférée, la composition HMPSA selon l'invention comprend de 50 à 65 % de résines tackifiantes, encore plus préférentiellement de 55 à 65 % en poids.

Plastifiant liquide (C) :

La composition HMPSA selon l'invention comprend de 10 à 25 % en poids d'un plastifiant liquide (C) constitué d'une huile hydrocarbonée totalement ou partiellement saturée d'origine pétrolière.

Ces huiles sont généralement obtenues à partir du pétrole par différentes étapes de raffinage, incluant comme dernière étape de purification, une hydrogénation catalytique. Elles ont généralement une teneur en carbone aromatique très basse (par exemple inférieure à 10 % en poids, de préférence à 5 %), une teneur en carbone paraffinique élevée (par exemple supérieure à 50 % en poids, de préférence à 60 %), et une teneur en carbone naphthénique moyenne (par exemple comprise entre 25 et 50 % en poids).

Selon une variante préférée, le plastifiant liquide (C) est constitué d'une huile dont la masse moléculaire moyenne, mesuré selon la méthode ASTM D 2502, est inférieure ou égale à 2000 g/mole, de préférence inférieure ou égale à 1000 g/mole et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 500 g/mole.

Selon une autre variante préférée, le plastifiant liquide (C) mis en œuvre est tel que sa viscosité cinématique à 100°C est comprise dans un domaine allant de 7 à 11 mm²/s.

Les huiles utilisables comme plastifiant liquide (C) sont disponibles couramment industriellement ; on peut notamment citer le Primo[®] 352, de EXXONMOBIL, dont les

teneurs en carbone de types paraffinique, naphénique et aromatique, sont respectivement d'environ 68 %, 32 % et 0% en poids. La masse moléculaire moyenne, mesurée selon la méthode ASTM D 2502, du Primol[®] 352 est de 480 g/mole, et la viscosité cinématique mesurée à 100°C est de 8,5 mm²/s.

- 5 Selon une variante préférée, la composition HMPSA selon l'invention comprend de 14 à 23 % en poids du plastifiant liquide (C).

Photoinitiateur (D) :

10 La composition HMPSA selon l'invention comprend un photoinitiateur (D), qui est utilisé pour amorcer la réaction de polymérisation radicalaire qui survient lors de l'exposition de la composition à des radiations, notamment aux UV. Tout photoinitiateur connu à cette fin peut être mis en œuvre comme composé (D), tel qu'un dérivé de benzophénone.

15 On peut citer notamment la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, qui est commercialisée par exemple par la société IGM RESINS sous la dénomination OMNIRAD[®] BDK.

De tels photoinitiateurs peuvent être compris dans la composition selon l'invention à une teneur allant de 0,05 à 3 % en poids, de préférence de 1 % à 2,5 %.

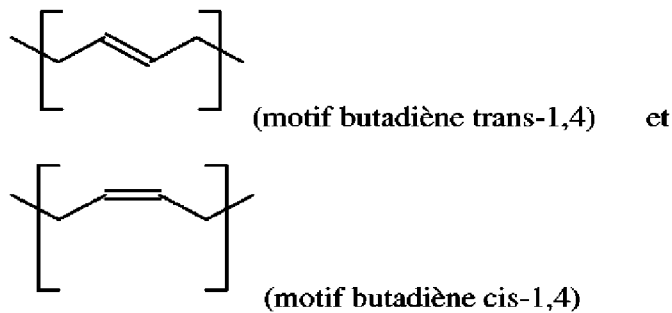
20 **Résine polybutadiène liquide (E) :**

Selon un mode de réalisation, la composition HMPSA selon l'invention peut en outre comprendre jusqu'à 25 % en poids d'un polybutadiène liquide (E) de faible masse moléculaire.

25 Selon une variante préférée, la masse moléculaire moyenne en nombre Mn du polybutadiène liquide (E) est comprise dans un domaine allant de 1500 à 5500 g/mole, de préférence de 2000 à 4500 g/mole.

Selon une autre variante préférée, le polybutadiène liquide (E) est tel que sa viscosité Brookfield mesurée à 45°C va de 6 à 60 Pa.s, de préférence de 10 à 40 Pa.s.

30 La polymérisation du 1,3-butadiène peut s'effectuer selon une trans-addition-1,4 ou une cis-addition-1,4, résultant en un motif de répétition dans la chaîne du copolymère (désigné respectivement par motif butadiène trans-1,4 et cis-1,4), qui se présente sous la forme des 2 isomères géométriques de formule respective :



La polymérisation du 1,3-butadiène peut également s'effectuer selon une addition-1,2, résultant en un motif de répétition dans la chaîne du copolymère (désigné par motif

5 butadiène vinyl-1,2) qui a pour formule :



Ainsi, le polybutadiène comprend généralement dans sa chaîne les 3 motifs de répétition ci-dessus, désignés ci-après de façon générique par "motifs dérivés du butadiène".

10 Selon une variante préférée, le polybutadiène liquide (E) comprend dans sa chaîne principale les 3 motifs ci-dessus, la teneur en motifs butadiène vinyl-1,2 étant supérieure ou égale à 60 % en poids (sur la base du poids total des 3 motifs constitutifs de la chaîne), de préférence supérieure ou égale à 70 %, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 80 %.

15 Des polybutadiènes liquides (E) sont disponibles industriellement, comme par exemple la résine Ricon[®] 152 auprès de la société CRAY VALLEY. La masse moléculaire moyenne en nombre Mn de la résine Ricon[®] 152 est de 2900 g/mole, sa viscosité Brookfield mesurée à 45°C est de 20 Pa.s, et sa teneur en motifs butadiène vinyl-1,2 est d'environ 80 % en poids, sur la base du poids total des 3 motifs constitutifs de la chaîne.

20 Selon un mode de réalisation davantage préféré, la composition HMPSA selon l'invention peut comprendre jusqu'à 17 % en poids du polybutadiène liquide (E).

Stabilisants (F) :

Une quantité de 0,1 à 5 % d'un ou plusieurs stabilisants (F) (ou anti-oxydant) est en outre de préférence incluse dans la composition HMPSA selon l'invention. Ces composés sont introduits pour protéger la composition d'une dégradation résultant d'une réaction avec de l'oxygène qui est susceptible de se former par action de la chaleur, de la lumière ou de catalyseurs résiduels sur certaines matières premières telles que les résines tackifiantes. Ces composés peuvent inclure des anti-oxydants primaires qui piègent les radicaux libres et sont généralement des phénols substitués comme l'Irganox[®] 1010 de CIBA ou le SUMILIZER[®] GS de SUMITOMO. Les anti-oxydants primaires peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres anti-oxydants tels que des phosphites comme l'Irgafos[®] 168 également de CIBA, ou encore avec des stabilisants UV tels que des amines.

Une quantité de (F) allant de 0,5 à 2 % est préférée, et encore plus particulièrement allant de 0,5 à 1,5% préférée.

Teneur en ingrédients de la composition :

Selon une variante préférée, la composition HMPSA selon l'invention comprend, et, de façon plus particulièrement préférée, est constituée essentiellement :

- de 12 à 19 % en poids du copolymère à blocs (A) ;
- de 50 à 65 % en poids de la (ou des) résine tackifiante (B) ; et
- de 14 à 23 % en poids du plastifiant liquide (C).

Selon une variante davantage préférée, la composition HMPSA selon l'invention comprend, et, de façon encore plus particulièrement préférée, est constituée essentiellement de :

- de 15 à 19 % en poids du copolymère à blocs (A) ;
- de 55 à 65 % en poids de la (ou des) résine tackifiante (B) ; et
- de 14 à 23 % en poids du plastifiant liquide (C).

La viscosité de la composition HMPSA, mesurée par un viscosimètre Brookfield[®] RVT à 163°C, est comprise entre 0,5 et 20 Pa.s, de préférence entre 0,5 et 5 Pa.s. Une telle viscosité est tout à fait adaptée aux buses mises en œuvre dans les unités industrielles des enducteurs pour son enduction sur une couche support.

La composition HMPSA selon l'invention est préparée par simple mélange de ses composants à une température comprise entre 130 et 200 °C, jusqu'à obtention d'un

mélange homogène ; de préférence le photoinitiateur (D) est introduit en dernier dans le mélange.

Les techniques de mélange requises sont bien connues de l'homme du métier.

5 **Article auto-adhésif :**

La présente invention a également pour objet un article auto-adhésif comprenant une couche support (b) revêtue d'une couche auto-adhésive (a), caractérisé en ce que ladite couche auto-adhésive (a) est constituée de la composition adhésive selon l'invention, à l'état réticulé.

10 Au sens de la présente invention, le terme « article auto-adhésif » inclut tout article qui peut être collé sur une surface (ou substrat) seulement par l'action d'une pression avec la main ou un équipement, sans l'utilisation de colles ou adhésifs supplémentaires. Ainsi, l'article auto-adhésif est également désigné par les termes "article auto-adhésif sensible à la pression".

15 La couche support (b) revêtue d'une couche auto-adhésive (a) est également désignée par les termes de "support auto-adhésif". Ledit support auto-adhésif possède le pouvoir adhésif et le tack désirables. En outre le joint adhésif formé après application sur un substrat dudit support auto-adhésif assure la fixation de la couche support (b) dans un domaine de température allant jusqu'à 200°C et parfois au-delà.

20 Ces articles auto-adhésifs ont notamment pour but d'être appliqués sur une surface à coller afin de rapprocher, de maintenir, de fixer, ou simplement d'immobiliser, d'exposer des formes, logos, images ou informations. Ces articles peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, tels que le domaine médical, l'habillement, l'emballage, l'automobile (par exemple pour la pose de logos, le lettrage, l'insonorisation intérieure, l'habillage intérieur, les collages dans l'habitacle) ou la construction (par exemple pour 25 l'isolation phonique et thermique, l'assemblage de fenêtres). Ils peuvent être façonnés en fonction de leur application finale, par exemple sous la forme de rubans, tels que les rubans à usage industriel, les rubans de bricolage ou à usage de fixation sur chantiers, les rubans à simple ou double face, ou sous la forme d'étiquettes, de bandages, de pansements, de 30 patches ou de films graphiques.

Selon un mode de réalisation, l'article auto-adhésif est un système multicouche auto-adhésif, et en particulier un ruban auto-adhésif, pouvant être à simple ou double face ou encore une étiquette.

Le matériau utilisable pour la couche support (b) peut par exemple être tout type de support rigide ou souple. On peut par exemple citer les supports de type mousses, feutrines, supports non tissés, plastiques, membranes, les papiers ou un film d'un matériau polymère à une ou plusieurs couches, notamment un papier ou film plastique protecteur anti-adhérent.

La couche support est en matériau par exemple choisi parmi les polyoléfinés, telles que le polyéthylène, dont le polyéthylène haute densité, le polyéthylène faible densité, le polyéthylène faible densité linéaire et le polyéthylène ultra faible densité linéaire, le polypropylène et les polybutylènes ; le polystyrène ; le caoutchouc naturel ou synthétique ; les copolymères vinyliques, tels que le polychlorure de vinyle, plastifié ou non plastifié, et les poly(acétate de vinyle) ; les copolymères oléfiniques, tels que les copolymères éthylène/méthacrylate, les copolymères éthylène/acétate de vinyle, les copolymères acrylonitrile/butadiène/styrène, et les copolymères éthylène/propylène ; les polymères et les copolymères acryliques ; les polyuréthanes ; les polyéthers ; les polyesters ; et les mélanges de ceux-ci. De préférence, la couche support est à base de polymères acryliques, de Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP) orienté, non orienté ou bi-orienté, Polyimide, Polyuréthane, Polyester tel que le Polyéthylène téréphtalate (PET), ou de papier.

Selon un mode de réalisation préféré, l'article auto-adhésif comprend en outre une couche anti-adhérente protectrice (c) (« release liner » en anglais), adjacente à la couche adhésive (a). La couche anti-adhérente protectrice (c) peut être facilement enlevée sans modification de la couche adhésive (a) qui reste fixée sur la couche support (b).

Selon une variante préférée, ladite couche (c) comprend un matériau à base de silicone, ledit matériau étant soit constitutif de ladite couche (c), soit présent sous la forme d'un revêtement de surface de ladite couche (c), ledit revêtement étant destiné à être en contact avec la couche adhésive (a).

Selon une variante préférée de l'article auto-adhésif selon l'invention, ledit article est conditionné sous la forme d'un enroulement autour d'une bobine (ou rouleau) dont les dimensions peuvent varier dans un large domaine. Ainsi, le diamètre d'un tel rouleau peut aller de 0,25 à 1 m et sa largeur de 0,25 à 2 m.

Conformément à cette dernière variante préférée, la couche anti-adhérente protectrice (c) est constituée par la couche support (b) comprise dans l'article auto-adhésif, dans laquelle la face qui est opposée à la face en contact avec la couche adhésive (a) est

revêtue d'un matériau à base de silicone. Un tel système multicouche dans lequel la couche anti-adhérente protectrice (c) n'est pas distincte de la couche (b) est parfois désignée sous la dénomination anglaise de "linerless". Ledit conditionnement est particulièrement avantageux, en raison de sa simplicité et de l'économie qui en résulte, pour les

5 transformateurs qui convertissent ces roll stocks en rubans auto-adhésifs.

Selon un mode de réalisation, l'article auto-adhésif obtenu à partir de la composition adhésive selon l'invention comprend une couche support permanente (b) revêtue d'une couche adhésive (a).

Selon une variante préférée de ce dernier mode, la couche support permanente (b)

10 est revêtue sur ses deux faces par une composition adhésive, qui peut être identique ou différente, au moins une des deux compositions adhésives étant selon l'invention, conduisant avantageusement à la fabrication de rubans dits double face

Selon encore un autre mode de réalisation, l'article auto-adhésif obtenu à partir de la composition adhésive selon l'invention comprend une couche support (b) non

15 permanente, qui est constituée d'un premier film plastique ou papier protecteur anti-adhérent (identique à la couche (c) définie précédemment), ladite couche (b) étant revêtue d'une couche adhésive (a), elle-même pouvant également être revêtue d'un second film plastique ou papier protecteur anti-adhérent, également identique à la couche (c) définie précédemment. Ce mode de réalisation est particulièrement adapté à l'assemblage par

20 collage de fenêtres, plus particulièrement à l'assemblage du panneau rigide constitué du double ou triple vitrage avec le châssis de la fenêtre. Selon ce mode de réalisation, ladite couche support non permanente (b) est destinée à être enlevée par l'utilisateur au moment de la mise en œuvre de l'article auto-adhésif en vue de l'assemblage de la fenêtre.

L'article auto-adhésif selon l'invention peut coller deux substrats. Le substrat sur

25 lequel l'article auto-adhésif est destiné à être appliqué (désigné par « substrat à coller ») peut être flexible ou rigide. En particulier, il peut présenter les mêmes propriétés de flexibilité que la couche support (b) décrite ci-dessus, de manière à être enroulé et conditionné sous la forme d'une bobine, par exemple telle que décrite précédemment.

Alternativement, le substrat à coller peut être rigide. Dans ce cas, le substrat ne

30 peut être enroulé et conditionné sous la forme d'une bobine, par exemple telle que décrite précédemment. Le substrat à coller peut par exemple être choisi parmi le béton, le papier, les substrats de type polyoléfines, le verre, la céramique et les métaux, notamment l'aluminium.

La couche auto-adhésive (a) est constituée par la composition adhésive selon l'invention à l'état réticulé, et recouvre la couche support (b), dans l'article auto-adhésif selon l'invention. Cette couche (a) peut avoir une épaisseur très variable, allant de 5 μm à 2000 μm , de préférence de 10 μm à 1000 μm .

5 Une épaisseur comprise dans un domaine large de de 50 à 1000 μm est notamment préférée pour les rubans auto-adhésifs, tandis qu'une épaisseur allant de 10 μm à 100 μm , de préférence de 10 à 50 μm est plus particulièrement appropriée dans le cas des étiquettes auto-adhésives.

La couche support (b) quant à elle présente une épaisseur allant de 10 microns à 10
10 50 mm, de préférence encore allant de 10 microns à 20 mm, de préférence allant de 20 microns à 10 mm, de préférence encore allant de 20 microns à 1 mm.

Procédé de fabrication de l'article auto-adhésif :

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de l'article
15 auto-adhésif tel que défini précédemment, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes séquentielles:

- (i) de préchauffage de la composition HMPSA selon l'invention, à une température comprise entre 70 et 180°C, de préférence entre 110 et 140°C ;
- (ii) d'application de ladite composition par enduction sur une surface porteuse ;
- 20 - (iii) de réticulation de ladite composition par irradiation UV pour former la couche (a) de composition adhésive réticulée ; puis
- (iv) de contre collage ou de transfert de la couche (a) sur une couche support ou sur un film protecteur anti-adhérent.

Les étapes (i), (ii), (iii) et (iv) sont mises en œuvre séquentiellement dans le
25 procédé selon l'invention, toutefois il n'est pas non plus exclu que les étapes (iii) et (iv) soient interverties.

Par « surface porteuse » au sens de la présente invention, il faut comprendre soit un convoyeur à bande recouvert d'une couche anti-adhérente, soit un film protecteur anti-adhérent (c) (« release liner » en anglais), soit une couche support (b).

30 Dans le cas où la surface porteuse est un film protecteur anti-adhérent (c), le procédé de fabrication de l'article auto-adhésif selon l'invention peut comprendre l'étape (iv) de transfert de la couche adhésive réticulée (a) sur une couche support (b).

Dans le cas où la surface porteuse est une couche support (b) ou un film protecteur anti-adhérent (c), le procédé de fabrication de l'article auto-adhésif selon l'invention peut encore comprendre l'étape (iv) de contre collage de la couche adhésive sur un film protecteur anti-adhérent.

5 Selon une variante préférée de l'invention, l'étape (iv) du procédé sus-décrit consiste en un transfert de la couche adhésive réticulée sur une couche support souple (pouvant être un film plastique) après refroidissement de la couche adhésive réticulée à une température inférieure à la température de dégradation ou de ramollissement du matériau composant la couche support.

10 Selon un mode de réalisation, le procédé de fabrication de l'article auto-adhésif selon l'invention comprend en outre une étape (v) d'enduction d'une seconde couche de composition adhésive selon l'invention sur la couche support suivie d'une étape (vi) de réticulation de la composition adhésive enduite à l'étape (v) par irradiation UV. Selon ce mode de réalisation, un article auto-adhésif double face est obtenu.

15 L'étape (ii) d'enduction peut être réalisée au moyen de dispositifs d'enduction connus, comme par exemple une buse à lèvres ou de type rideau, ou encore au rouleau. Elle met en œuvre un grammage de composition HMPSA selon l'invention allant de 5 g/m^2 à 2000 g/m^2 , de préférence de 10 g/m^2 à 1000 g/m^2 .

20 Le grammage de composition adhésive nécessaire pour la fabrication d'étiquettes auto-adhésives peut aller de 10 à 100 g/m^2 , de préférence de 10 à 50 g/m^2 . Celui nécessaire pour la fabrication de rubans auto-adhésifs peut de préférence varier dans un domaine allant de 50 à 1000 g/m^2 , par face.

25 L'étape (iii) d'irradiation UV a pour effet la création - via notamment le groupe vinyl-1,2 pendant des chaînes polymériques du copolymère à blocs (A)- de liaisons simples carbone-carbone, qui conduisent à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel dans la couche adhésive (a).

30 Cette étape d'irradiation UV est réalisée en exposant, en présence d'air, la surface porteuse enduite de la composition HMPSA selon l'invention, à une source UV qui peut être une lampe UV à arc ou à micro-ondes, dopée ou non, ou encore une LED UV. La source UV est adaptée à l'émission d'une radiation de longueur d'onde allant de 200 nm à 500 nm . La dose de radiation nécessaire pour réticuler la composition dépend de divers facteurs, tels que la puissance de la source, la quantité (ou grammage) de composition enduite et de la nature et de la quantité du photoinitiateur.

Le temps nécessaire à la réticulation de l'étape (iii) peut varier dans de larges limites, selon la puissance de la source et du grammage de composition enduite, par exemple de moins de 100 milliseconde à 10 minutes.

Ces divers paramètres sont ajustés sans difficulté par l'homme du métier.

5

La présente invention a enfin pour objet une méthode de collage mettant en œuvre l'article auto-adhésif tel que défini précédemment, caractérisée en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :

10 A) le retrait de la couche protectrice anti-adhérente, lorsqu'une telle couche est présente ;

B) l'application de l'article auto-adhésif sur une surface d'un produit; et

C) l'application d'une pression sur ledit article.

A l'étape B), l'article auto-adhésif est appliqué de manière à ce que la partie auto-adhésive de l'article (formée par la couche auto-adhésive) soit face à la surface du produit.

15

Selon un mode de réalisation dans lequel l'article auto-adhésif est un article double face, la méthode de collage comprend en outre une étape dans laquelle soit une seconde surface d'un produit est appliquée sur l'article collé sur la première surface d'un produit, soit l'article collé sur la première surface d'un produit est appliqué sur une seconde surface d'un produit.

20

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient être interprétés de manière à en limiter la portée.

Exemple 1 :

25

1. Préparation d'une composition HMPSA réticulable sous irradiation :

La composition figurant dans le tableau 1 suivant est préparée par simple mélange à chaud à 165°C des ingrédients indiqués, le photoinitiateur (D) étant ajouté en dernier. La viscosité Brookfield de cette composition a été mesurée à la température de 163°C. Le

30 résultat est indiqué dans le Tableau 2 en mPa.s.

2. Préparation d'un système multicouche auto-adhésif comprenant une couche support PET (b) revêtue d'une couche (a) constituée de la composition HMPSA réticulée et d'épaisseur 60 μm :

On utilise un enducteur de laboratoire fonctionnant en continu à une vitesse de
5 ligne d'environ 15 m/minute, ledit enducteur étant disponible auprès de ACUMETER
Laboratory Inc. Cet enducteur est notamment équipé d'une buse d'enduction à lèvres et d'un
bac fondoir.

La couche support (b) est un film de PET d'épaisseur 50 μm , sous la forme d'une
bande de 10 cm de large conditionnée en bobine.

10 Le film protecteur anti-adhérent (c) mis en œuvre est un papier siliconé (obtenu
auprès de la société LAUFENBERG), sous la forme d'une bande de 10 cm de large
conditionnée en bobine.

La composition HMPSA obtenue ci-dessus en 1. est chauffée dans le bac fondoir
à une température de 120°C. Elle est ensuite enduite à raison d'un grammage de 60 g/m^2
15 sur le film protecteur (c), de manière à former une couche de 60 μm d'épaisseur et 6 cm de
large, centrée sur la bande correspondante dudit film (c). Enfin, le film protecteur anti-
adhérent enduit ainsi obtenu est contrecollé sur le film de PET.

Des feuilles rectangulaires de dimension 10 cm x 20 cm sont ensuite découpées
dans le film tricouche ainsi obtenu, en vue d'être exposées à une source UV. La lampe UV
20 utilisée est une lampe UV à mercure de type Delolux 03S de puissance 400 W qui est
placée à environ 20 cm des feuilles tricouches.

L'irradiation UV est réalisée en plaçant les feuilles tricouches à une distance
d'environ 20 cm de la lampe (couche PET face à la lampe) et en les exposant pendant une
durée de 5 à 30 secondes.

25 L'article (ou système multicouche) auto-adhésif ainsi obtenu est soumis aux tests
décrits ci-après.

Test de pelage à 180° sur plaque d'acier inoxydable :

Le pouvoir adhésif est évalué par le test de pelage (ou peel) à 180°C sur plaque
30 d'acier inoxydable tel que décrit dans la méthode FINAT n° 1, publiée dans le Manuel
Technique FINAT 6ème édition, 2001. FINAT est la fédération internationale des
fabricants et transformateurs d'étiquettes auto-adhésives. Le principe de ce test est le
suivant.

Une éprouvette sous forme de bande rectangulaire (25 mm x 175 mm) est découpée dans le système multicouche auto-adhésif préparé au point 2. Cette éprouvette est fixée sur la moitié de sa longueur (après enlèvement de la portion de couche anti-adhérente protectrice correspondante), sur un substrat constitué d'une plaque d'acier inoxydable. L'assemblage obtenu est laissé 20 minutes à température ambiante. Il est alors placé dans un appareil de traction capable, à partir de l'extrémité restée libre de la bande rectangulaire, d'effectuer le pelage ou décollement de la bande sous un angle de 180° et avec une vitesse de séparation de 300 mm par minute. L'appareil mesure la force requise pour décoller la bande dans ces conditions.

Le résultat correspondant est exprimé en N/2,54 cm et indiqué dans le tableau 2.

Test d'adhésion instantanée (également dénommé test de la boucle) :

Le pouvoir collant immédiat ou tack est évalué par le test d'adhésion instantanée dit de la boucle, décrit dans la méthode FINAT n° 9, dont le principe est le suivant.

Une éprouvette sous forme de bande rectangulaire (25 mm x 175 mm) est découpée dans le système multicouche auto-adhésif préparé au point 2. Après enlèvement de la totalité de la couche anti-adhérente protectrice, les 2 extrémités de cette bande sont jointes de manière à former une boucle dont la couche adhésive est orientée vers l'extérieur. Les 2 extrémités jointes sont placées dans la mâchoire mobile d'un appareil de traction capable d'imposer une vitesse de déplacement de 300 mm/minute selon un axe vertical avec possibilité d'aller et retour. La partie inférieure de la boucle placée en position verticale est d'abord mise en contact avec une plaque d'acier inoxydable horizontale de 25 mm sur 30 mm sur une zone carrée d'environ 25 mm de côté. Dès cette mise en contact, le sens de déplacement de la mâchoire est inversé. Le pouvoir collant immédiat est la valeur maximale de la force nécessaire pour que la boucle se décolle complètement de la plaque.

Le résultat correspondant est exprimé en $N/(2,54 \text{ cm})^2$ et est indiqué dans le tableau 2.

Température entraînant la rupture du joint de colle au cisaillement statique :

Le maintien à température élevée du pouvoir adhésif du système multicouche auto-adhésif préparé au point 2 est évalué par un test qui détermine la température entraînant la rupture du joint de colle au cisaillement statique. Ce test est également connu sous sa dénomination anglaise de Shear Adhesion Failure Temperature (SAFT).

Il est fait référence pour ce test à la méthode FINAT n° 8. Le principe est le suivant.

Une éprouvette sous forme de bande rectangulaire (25 mm x 75 mm) est découpée dans le système multicouche auto-adhésif préparé au point 2. Après enlèvement de la totalité de la couche anti-adhérente protectrice, une portion carrée de 25 mm de côté située à l'extrémité de la bande adhésive est fixée sur une plaque d'acier inoxydable.

La plaque d'essai ainsi obtenue est introduite, au moyen d'un support approprié, en position sensiblement verticale dans une étuve dont la température est de 20 °C, la partie non collée de la bande de longueur 50 mm se situant en dessous de la plaque. Après équilibrage thermique, la partie restée libre de la bande est reliée à une masse de 500 g, l'ensemble du dispositif restant toujours durant la durée du test maintenu dans ladite étuve.

Sous l'effet de cette masse, le joint de colle qui assure la fixation de la bande sur la plaque est soumis à une contrainte de cisaillement. Pour mieux contrôler cette contrainte, la plaque d'essai est en fait placée de sorte à faire un angle de 2° par rapport à la verticale.

Cette étuve est soumise à une montée en température programmée à raison de 0,4°C par minute jusqu'à une température maximale de 200°C.

On relève la température, reportée dans le tableau 2, à laquelle la bande se décroche de la plaque à la suite de la rupture du joint de colle sous l'effet de cette contrainte.

On n'observe pas de rupture du joint adhésif jusqu'à 200°C, qui est la température maximale permise par la programmation de montée en température de l'étuve, de sorte que le résultat obtenu est reporté dans le tableau 2 sous le libellé : "> 200°C"

Exemples 2 à 8 :

On répète l'exemple 1 avec les compositions indiquées dans le tableau 1.

Les résultats des tests concernant les systèmes multicouches auto-adhésifs obtenus sont également indiqués dans le tableau 2.

Tableau 1

Ingrédient		Teneur en % poids/poids							
		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
(A)	KRATON® D-KX222	15	15	15	17,6	14,8	19,1	23,3	19,1
(B)	Regalite® S1100	25,7	27,75	31,90	30,6	29,4	27,8	27,75	21,6
	Regalite® S5100	25,7	27,75	31,90	30,6	29,4	27,8	27,75	21,6
(C)	Primol® 352	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6
(D)	OMNIRAD® BDK	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
(E)	Ricon® 152	12,4	8,3	0	0	5,2	4,1	0	16,5
(F)	SUMILIZER® GS	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Irgafos® 168	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

5

Tableau 2

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Viscosité Brookfield à 163°C (mPa.s)	703	810	830	1355	847	1545	3287	1327
Pelage à 180° (N/2,54 cm)	25,2	33,1	41,2	38,6	38,4	26,2	22,4	19,5
Tack (en N/(2,54 cm) ²)	35,6	47,6	14	43,2	44,5	28,3	34,1	22,7
SAFT (en °C)	>200	168	176	>200	>200	175	>200	164

10

REVENDICATIONS

5

1. Composition auto-adhésive thermofusible (HMPSA) réticulable sous irradiation UV, comprenant, sur la base du poids total de ladite composition :

- de 10 à 24 % en poids d'un copolymère à blocs (A) qui comprend au moins :

10 - un bloc A1 constitué d'un motif de répétition hydrocarboné aromatique substitué par un groupe vinyle, et

- un bloc polybutadiène A2 comprenant au moins 25 % en poids du motif vinyle-1,2, sur la base du poids total dudit bloc polybutadiène ;

15 - de 43 à 65 % en poids d'une résine tackifiante (B) obtenue par polymérisation, puis hydrogénation totale ou partielle d'une coupe d'origine pétrolière d'hydrocarbures insaturés ou aromatiques de type C₉, ladite résine (B) ayant un point de ramollissement allant de 80 à 150°C ;

- de 10 à 25 % en poids d'un plastifiant liquide (C) constitué d'une huile hydrocarbonée totalement ou partiellement saturée d'origine pétrolière ; et

- d'une teneur appropriée d'un photoinitiateur (D).

20

2. Composition HMPSA selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère à blocs (A) comprend 2 blocs styréniques A1 et la teneur en poids du motif vinyle-1,2 dans le bloc polybutadiène A2 est comprise dans un intervalle allant de 30 à 70 % en poids.

25

3. Composition HMPSA selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la résine tackifiante (B) a une température de ramollissement comprise entre 90 et 120°C.

30

4. Composition HMPSA selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le plastifiant liquide (C) est constitué d'une huile dont la masse moléculaire moyenne, mesuré selon la méthode ASTM D 2502, est inférieure ou égale à 2000 g/mole.

5. Composition HMPSA selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle peut comprendre en outre jusqu'à 25 % en poids d'un polybutadiène liquide (E) de faible masse moléculaire.

5 **6.** Composition HMPSA selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 12 à 19 % en poids du copolymère à blocs (A) ;
- de 50 à 65 % en poids de la (ou des) résine tackifiante (B) ; et
- de 14 à 23 % en poids du plastifiant liquide (C).

10

7. Article auto-adhésif comprenant une couche support (b) revêtue d'une couche auto-adhésive (a), caractérisé en ce que ladite couche auto-adhésive (a) est constituée de la composition adhésive, telle que définie dans l'une des revendications 1 à 6, à l'état réticulé.

15 **8.** Article auto-adhésif selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un ruban auto-adhésif pouvant être à simple ou double face.

9. Article auto-adhésif selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche anti-adhérente protectrice (c), adjacente à la couche adhésive (a).

20

10. Article auto-adhésif selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche (a) va de 5 μm à 2000 μm , de préférence de 10 μm à 1000 μm .

25 **11.** Procédé de fabrication de l'article auto-adhésif tel que défini dans l'une des revendications 7 à 10, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes séquentielles:

- (i) de préchauffage de la composition HMPSA à une température comprise entre 70 et 180°C ;
- 30 - (ii) d'application de ladite composition par enduction sur une surface porteuse ;
- (iii) de réticulation de ladite composition par irradiation UV pour former la couche de composition adhésive réticulée (a) ; puis

- (iv) de contre collage ou de transfert de la couche (a) sur une couche support ou sur un film protecteur anti-adhérent.

12. Méthode de collage mettant en œuvre l'article auto-adhésif tel que défini dans
5 **l'une des revendications 7 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :**

A) le retrait de la couche protectrice anti-adhérente, lorsqu'une telle couche est présente ;

B) l'application de l'article auto-adhésif sur une surface d'un produit; et

C) l'application d'une pression sur ledit article.

10