

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 531 969**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **83 13291**
⑤1 Int Cl³ : C 08 L 63/00; C 08 G 59/40; C 08 K 5/29,
5/50 // B 32 B 7/12; C 09 J 3/16.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 12 août 1983.

③0 Priorité US, 16 août 1982, n° 408.356.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 8 du 24 février 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : W. R. GRACE & CO. —*
US.

⑦2 Inventeur(s) : Shioh Ching Lin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Z. Weinstein.

⑤4 Composés de phosphine comme accélérateurs de traitement pour amides dans les systèmes de résine époxy.

⑤7 La présente invention a pour objet une composition trai-
table par la chaleur.

Selon l'invention, la composition comprend : 1. une résine
époxy; 2. 1 à 10 % du poids de 1 d'un amide; et 3. 1 à 15 %
du poids de 1 d'un composé de phosphine du groupe consis-
tant en *a*. R₃P dans lequel R est un alcoyle, un cycloalcoyle, un
aryle et un alcoylaryle dans lequel lesdits groupes alcoyles
contiennent 1 à 10 atomes de carbone, *b*. des sels d'acide
carboxylique de *a*, et *c*. des mélanges de *a* et *b*.

L'invention s'applique à l'industrie des matières plastiques et
analogues.

FR 2 531 969 - A1

D

La présente invention se rapporte aux formulations époxy à un seul composant. Ces formulations époxy traitables par la chaleur contiennent une amide en combinaison avec un composé de phosphine ce qui permet
5 des traitements plus rapides et également abaisse la température de traitement. La composition peut être utilisée comme adhésif, scellement ou revêtement.

Le traitement par la chaleur de résines époxy avec des amides est bien connu dans la technique. Des
10 amides comme la dicyandiamide et la mélamine sont employées commercialement pour traiter des résines époxy. L'emploi de ces matériaux, en lui-même, cependant, exige des températures de 200 à 300°C ou plus afin d'obtenir un produit entièrement traité.

15 L'un des objets de la présente invention est de produire une formulation d'époxy à un composant. Un autre objet de la présente invention est de produire une formulation d'époxy à un composant qui est traitable par la chaleur à une température plus basse que les formulations
20 commerciales actuelles. Un autre objet encore est de produire une formulation d'époxy à un composant qui est traitable par la chaleur à une température définie en une période de temps plus courte. D'autres objets deviendront apparents à partir de la lecture de ce qui suit.

25 La présente invention a pour objet une formulation d'époxy à un seul composant, traitable par la chaleur contenant un amide en combinaison avec un composé de phosphine. Une telle formulation permet des traitements plus rapides que les formulations époxy-amide et permet
30 également le traitement à des températures plus basses que lesdites formulations époxy-amide.

Les composés de phosphine utilisables ici pour accélérer la réaction de traitement ont pour formule :

R_3P ou des sels d'acide carboxylique de ce
35 produit dans lequel R est un alcoyle, un cycloalcoyle, un aryle ou un alcoylaryle dans lequel lesdits groupes aryles contiennent 1 à 10 atomes de carbone. Des exemples

spécifiques desdits composés de phosphine comprennent, mais ne sont pas limités à, la triphényl phosphine, la tricyclohexyl phosphine, la tris(orthotolyl) phosphine et le sel de l'acide 2,2-diméthylol propionique de la
5 tri-n-octyl phosphine.

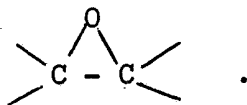
Les sels d'acide carboxylique des composés R_3P sont synthétisés par des méthodes bien connues dans la technique. L'une de ces méthodes consiste à faire réagir des quantités équimolaires du composé R_3P et un acide
10 carboxylique dans un solvant avec agitation à température ambiante, extraction du solvant sous pression réduite et récupération du sel.

Le composé de phosphine est ajouté à la composition dans une quantité variant de 1 à 15% en poids de la
15 résine époxy.

Il y a toute une variété de composés d'amide connus utilisés pour traiter une résine époxy. Lesdits composés d'amide comprennent les amido-polyamines. De telles substances comprennent, mais ne sont pas limitées à,
20 la mélamine, la N,N-diallylmélamine, la dicyandiamide, les alcoxyalcoyl mélamines, comme l'hexaméthoxyméthyl mélamine, les résines mélamine-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde comme la monométhylol urée et la diméthylol urée, le triallyl cyanurate, les guanamines,
25 les imidazoles comme la 2-éthyl-4-méthyl-imidazole, les hydrazides comme par exemple la carbohydrazide, le dihydrazide de l'acide adipique, les guanidines, les imines de polyalcoylènes comme l'éthylèneimine, les sulfonamides et les composés analogues. Ces matériaux sont
30 tous des agents de traitement contenant des amides bien connus pour les résines époxy.

Les amides sont ajoutés à la composition dans des quantités variant de 1 à 10% en poids par rapport au poids de la résine époxy.

35 La résine époxy à utiliser dans la composition de l'invention comprend les matériaux possédant plus d'une fonction époxy, c'est-à-dire le groupe



Ces composés peuvent être saturés ou insaturés, aliphatiques,
 5 cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques et
 peuvent être substitués avec des substituants comme le
 chlore, les groupes hydroxyles, des radicaux éthers et
 des groupements analogues.

Le terme "résine époxy" quand il est utilisé ici
 10 et dans les revendications jointes comprend l'un quelconque
 des matériaux époxy conventionnels monomériques, dimériques,
 oligomériques ou polymériques contenant un certain nombre,
 supérieur à 1, par exemple 1,1, groupes fonctionnels
 époxy. De préférence, ils feront partie de classes
 15 décrites chimiquement comme (a) un ester époxydique ayant
 deux groupes époxycycloalcoyle ; (b) une résine pré-
 polymère époxy se composant d'une manière prédominante
 de l'éther diglycidyle monomérique du bisphénol-A ; (c)
 une novolaque de phénol polyépoxydisée ou une novolaque
 20 de crésol; (d) un éther de polyglycidyle d'un alcool
 polyhydrique; (e) un diépoxyde d'un cycloalcoyle ou d'un
 hydrocarbure ou d'un éther d'alcoylcycloalcoyle ; ou (f)
 un mélange de n'importe lesquels des produits cités
 auparavant. Pour épargner une description détaillée sans
 25 nécessité, on fait référence à l'Encyclopedia of Polymer
 Science and Technology (Encyclopédie de la Science et de
 la Technologie des Polymères), Vol. 6, 1967, Interscience
 Editeurs, New York, pages 209-271, incluse ici par
 référence.

30 Des esters époxydiques convenables disponibles
 commercialement sont de préférence le 3,4-époxycyclohexyl-
 méthyl-3,4-époxycyclohexanecarboxylate (l'ERL 4221
 d'Union Carbide , le CY- 179 de Ciba Geigy); aussi bien
 que l'adipate de bis(3,4-époxy-6-méthylcyclohexylméthyle)
 35 (l'ERL 4289 d'Union Carbide); et l'adipate de bis(3,4-
 époxycyclohexylméthyle) (l'ERL 4299 d'Union Carbide).

Des éthers de diglycidyle de bisphénol-A convenables disponibles commercialement sont l'Araldite 6010 de Ciba Geigy, le DER 331 de Dow Chemical, et l'Epon 828 et 826 de Shell Chemical.

- 5 Un prépolymère de novolaque phénol-formaldéhyde polyépoxydisée est disponible à partir du DEN 431 et 438 de Dow Chemical, et un prépolymère de novolaque crésol-formaldéhyde polyépoxydisée est disponible à partir de l'Araldite 538 de Ciba-Geigy.

- 10 Un éther polyglycidyle d'un alcool polyhydrique est disponible à partir de l'Araldite RD-2 de Ciba Geigy, à base de butane-1,4-diol; et à partir de l'Epon 812 de Shell Chemical Corp., à base de glycérine.

- 15 Un diépoxyde convenable d'hydrocarbure d'alcoyl-cycloalcoyle est le dioxyde de vinyl cyclohexène, l'ERL 4206 d'Union Carbide; et un diépoxyde convenable d'un éther de cycloalcoyle et l'éther de bis(2,3-époxydicyclopentyle), l'ERL 0400 d'Union Carbide.

- D'autres exemples comprennent les esters époxydisés des acides monocarboxyliques polyéthyléniquement insaturés, comme par exemple l'huile de graine de lin, de soja, de noix de périlla, d'oiticica, d'abrasin, de noix et l'huile de ricin déshydratée époxydisées, le linoléate de méthyle, le linoléate de butyle, le 9,12-octadécadienoate d'éthyle, le 9,12,15-octadécatrienoate de butyle, l'éléostéarate de butyle époxydisés, les monoglycérides d'acides gras d'huile d'abrasin, les monoglycérides d'huile de soja, de tournesol, de graine de colza, de chènevis, de sardine, d'huile de graine de coton et
- 30 d'autres du même type.

- En mettant en pratique la présente invention il est également possible, bien que non obligatoire, d'ajouter un matériau plastique à la composition. Ces matériaux thermoplastiques sont composés de matériaux non-volatils
- 35 à 100%, c'est-à-dire ne contenant pas d'eau, de solvant ou d'autres supports volatils. Ils sont solides ou liquides à température ambiante mais deviennent plus fluides aux

températures élevées, permettant ainsi une application aisée. Les matériaux thermoplastiques utilisables ici comprennent, d'une manière non limitative, les polyamides, le chlorure de polyvinyle, les résines d'acétals de polyvinyle et de polyester, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), les copolymères d'éthylène et d'acrylate d'éthyle (EEA), les copolymères butadiène-acrylonitrile et les copolymères styrène-éthylène-butylène. Quelques-uns des matériaux plus récents de la variété "caoutchouc" plus conventionnelle sont les copolymères en bloc styrène-butadiène ou styrène-isoprène vendus sous le nom commercial de "Kraton".

Un matériau thermoplastique utile dans les compositions de la présente invention comprend les copolyesters segmentés thermoplastiques révélés dans le brevet américain N° 4 059 715, inclus ici comme référence. Ce sont des polymères thermoplastiques sans solvant, à forte cohésion, non collants, solides, qui ne sont pas eux-mêmes sujets à l'écoulement à froid et ne bloquent pas en dessous de leurs températures de fusion mais qui deviennent agressivement collants et liables quand on les mélange. Il se composent essentiellement d'environ 5 à 75% en poids d'unités d'ester amorphe et de 95 à 25% en poids d'unités cristallisables jointes à travers les liaisons esters. D'autres matériaux thermoplastiques qui sont utiles dans les compositions de la présente invention comprennent d'autres polyesters thermoplastiques (par exemple, celui disponible sous la dénomination commerciale "5096" auprès de Cooper Polymers, Inc.), des polyuréthanes thermoplastiques (par exemple, celui disponible sous la dénomination commerciale "Q-thane PH 56" auprès de K. J. Quinn Co., Inc.), des polyamides thermoplastiques (par exemple, celui disponible sous la dénomination commerciale "Coramid 2430" auprès de Cooper Polymers, Inc.), les produits "Elvamides" disponibles auprès de DuPont et "Macromelt" disponible auprès de Henkel; des caoutchoucs thermoplastiques (par exemple, ceux disponibles sous la

dénomination commerciale "Kraton 1101" et "Kraton 1107" auprès de la Shell Chemical Co.) et le vinylacétate d'éthylène (par exemple, celui disponible sous la dénomination commerciale "Elvax 40" auprès de E. I. DuPont de Nemours Co., Inc. et "Ultrathene" disponible auprès de USI).
5 D'autres matériaux thermoplastiques encore utilisables comme composant dans la composition comprennent, d'une manière non limitative, les copolymères butydiène-acrylonitrile disponibles sous la dénomination commerciale
10 " Hycar" auprès de B. F. Goodrich, des uréthane-acrylates, des uréthane-époxydes et des uréthane-polyènes. De plus, d'autres matériaux thermoplastiques sont les acétals de polyvinyle comme le polyvinyl formol et les polyvinyl butyrals. Le matériau thermoplastique, quand il est
15 présent, est présent dans la composition dans des quantités variant de 1 à 95% en poids, le reste étant la résine époxy.

Les composants de la composition peuvent être mélangés dans n'importe quel ordre, de préférence à
20 température ambiante jusqu'à 100°C. Après mélange en une masse homogène, le traitement peut être réalisé en élevant la température. La réaction de traitement est effectuée à des températures s'étageant de 115°C environ à 285°C selon la combinaison d'amide et de composés de phosphine
25 employés.

Le chauffage peut être effectué par des moyens conventionnels, c'est-à-dire, un four à air, aussi bien que par des techniques de fréquence radio (RF). Le
30 chauffage par RF peut être utilisé comme un moyen de traitement plus rapide et plus efficace que le chauffage par four à air conventionnel. En plus de la formation de liaisons de forte intensité, les techniques de liaison RF aident dans (a) les temps d'établissement de liaisons
rapides, et (b) l'assemblage et le maniement de la partie
35 automatisée.

Dans la présente invention, quand la composition est utilisée comme adhésif, le chauffage RF peut être

utilisé avec la présente composition adhésive pour faire adhérer (1) du plastique sur du plastique, (2) du plastique sur du métal et (3) du métal sur du métal. Par exemple, le chauffage diélectrique peut être utilisé pour relier (1) et (2) ci-dessus si un membre de la composition adhésive, c'est-à-dire la résine, l'amide ou le composé de phosphine contient suffisamment de groupes polaires pour chauffer la composition rapidement et lui permettre de relier les parties à faire adhérer. Le chauffage par induction peut également être utilisé pour relier (1), (2) et (3). C'est-à-dire, quand au moins l'une des parties à faire adhérer est un métal électriquement conducteur ou ferromagnétique, la chaleur produite à l'intérieur est transportée par conductivité à la composition adhésive, amorçant ainsi le traitement pour former un adhésif thermodurcissable. Dans le cas où les deux parties à faire adhérer sont plastiques, il est nécessaire d'ajouter un matériau absorbant l'énergie, c'est-à-dire un matériau électriquement conducteur ou ferromagnétique, de préférence sous forme fibreuse ou particulaire (10-400 mesh. soit environ 1,651 à 0,037mm) soit en lui-même soit encapsulé dans la composition adhésive. Le matériau absorbant l'énergie est habituellement ajouté dans des quantités s'échelonnant de 0,1 à 2 parts en poids, pour une part en poids de la composition.

Le matériau absorbant l'énergie particulaire RF utilisé dans la composition quand le chauffage par induction est utilisé peut être des métaux aimantables comprenant le fer, le cobalt et le nickel ou des alliages ou oxydes aimantables de nickel et de fer et de nickel et de chrome et d'oxyde de fer. Ces métaux et alliages ont des points de Curie élevés (730°-2.040 °F ou 388°-1115° C).

Les matériaux électriquement conducteurs utilisables ici quand le chauffage par induction est employé comprennent, mais non limitativement, les métaux nobles, le cuivre, l'aluminium, le nickel, le zinc aussi bien que le noir de carbone, le graphite et les oxydes inorganiques.

Il y a deux formes de chauffage par fréquence radio utilisables ici, dont le choix est déterminé par le matériau à faire adhérer. La distinction majeure réside en ce que le matériau est conducteur ou non-conducteur de courant électrique. Si le matériau est un conducteur, comme le fer ou l'acier, alors la méthode par induction est utilisée. Si le matériau est un isolant, comme le bois, le papier, les textiles, les résines synthétiques, le caoutchouc, etc, alors le chauffage diélectrique peut également être utilisé.

Les polymères se rencontrant le plus souvent à l'état naturel et les polymères synthétiques sont des non-conducteurs, et, par conséquent, sont convenables pour le chauffage diélectrique. Ces polymères peuvent contenir une certaine variété de dipôles et d'ions qui s'orientent dans un champ électrique et tournent pour maintenir leur alignement avec le champ quand le champ oscille. Les groupes polaires peuvent être incorporés dans le squelette du polymère ou peuvent être des groupes latéraux pendants des additifs, des charges, des pigments, etc. Par exemple, en tant qu'additifs, des matériaux de remplissage qui donnent lieu à des pertes comme le noir de carbone à un niveau de 1% peuvent être utilisés pour augmenter la réponse diélectrique de l'adhésif. Quand la polarité du champ électrique est inversée des millions de fois par seconde, la haute fréquence des unités polaires qui en résulte produit de la chaleur à l'intérieur du matériau.

Le caractère unique du chauffage diélectrique réside dans son uniformité, sa rapidité, sa spécificité et son efficacité. La plupart des processus de chauffage du plastique comme le chauffage par conduction, par convection ou infrarouge sont des processus de chauffage de surface qui afin d'établir une certaine température à l'intérieur du plastique doivent ultérieurement transmettre la chaleur à la masse du plastique par conduction. De là, le chauffage des plastiques par ces méthodes est un processus relativement lent avec une température non

- uniforme ayant pour résultat un surchauffage des surfaces. Par contraste, le chauffage diélectrique produit la chaleur à l'intérieur du matériau et est par conséquent uniforme et rapide, éliminant le besoin d'un transfert
- 5 de chaleur par conduction. Dans le présent système de chauffage diélectrique la fréquence électrique du champ électromagnétique se trouve dans le domaine de 1 à 3 000 Megahertz, ledit champ étant produit à partir d'une source d'énergie de 0,5 à 1 000 kilowatts.
- 10 Le chauffage par induction est semblable, mais non identique, au chauffage diélectrique. Les différences suivantes existent : (a) les propriétés magnétiques sont substituées aux propriétés diélectriques; (b) un fil enroulé est utilisé pour transmettre la charge plutôt
- 15 que des électrodes ou des plaques; et (c) des dispositifs de chauffage par induction transmettent un courant maximum à la charge. La production de chaleur par induction s'opère à travers l'accroissement et la chute d'un champ magnétique autour d'un conducteur avec chaque inversion
- 20 d'une source de courant alternatif. Le déploiement pratique d'un tel champ est généralement réalisé par un placement convenable d'un fil enroulé conducteur. Quand un autre matériau électriquement conducteur est exposé au champ, un courant induit peut être créé. Ces courants induits
- 25 peuvent être sous forme de courants aléatoires ou courants "de Foucault" qui ont pour résultat la production de chaleur. Les matériaux qui sont à la fois aimantables et conducteurs produisent de la chaleur plus facilement que les matériaux qui sont uniquement conducteurs. La chaleur
- 30 produite comme conséquence de la composante magnétique est la conséquence de l'hystérésis ou travail effectué dans la rotation des molécules aimantables et est une conséquence du flux de courant de Foucault. Les polyoléfines et les autres plastiques ne sont ni magnétiques ni conduc-
- 35 trices dans leurs états naturels. Par conséquent, elles ne créent pas, en elles-mêmes, la chaleur comme conséquence de l'induction.

L'emploi du procédé de chauffage par induction RF pour la liaison par adhérence de structures plastiques s'est avéré praticable en interposant des matériaux absorbant l'énergie RF choisie dans une couche de composition adhésive indépendante ou joint se conformant aux surfaces à rattacher, l'énergie RF passant à travers les structures plastiques adjacentes (libres de tels matériaux absorbant l'énergie) est facilement concentrée et absorbée dans la composition adhésive par de tels matériaux absorbant l'énergie amorçant ainsi rapidement le traitement de la composition adhésive en un adhésif thermodurci.

Des matériaux absorbant l'énergie RF de types variés ont été utilisés dans la technique de chauffage par induction RF pendant un certain temps. Par exemple, des oxydes inorganiques et des métaux en poudre ont été incorporés dans les couches de liaison et soumis à la radiation RF. Dans chaque cas, le type de source d'énergie influence le choix du matériau absorbant l'énergie. Là où le matériau absorbant l'énergie se compose de particules finement divisées ayant des propriétés ferromagnétiques et où de telles particules sont effectivement isolées l'une de l'autre par un matériau de matrice non-conductrice contenant la particule, l'effet de chauffage est sensiblement confiné à celui résultant des effets de l'hystérésis. Par conséquent, le chauffage est limité à la température "de Curie" du matériau ferromagnétique ou température à laquelle les propriétés magnétiques d'un tel matériau cessent d'exister.

La composition adhésive RF de la présente invention peut prendre la forme d'un ruban ou d'une bande extrudé, d'un joint moulé ou d'une feuille coulée ou d'un film. Sous la forme liquide elle peut être appliquée avec une brosse aux surfaces à rattacher ou peut être pulvérisée sur elles, pompée ou utilisée comme revêtement par immersion pour de telles surfaces.

La composition adhésive déjà citée, quand elle est utilisée convenablement comme décrit ci-après, a pour

résultat un système de liaison sans solvant qui permet de rattacher des éléments métalliques ou de plastique sans prétraitement de surface coûteux. La réaction de liaison induite par RF se produit rapidement et peut
5 s'adapter aux techniques et à l'équipement de fabrication automatisée.

Pour réaliser la mise en place d'une zone de chaleur concentrée et spécifiquement localisée par chauffage par induction dans le contexte de rattacher
10 selon la présente invention, on a trouvé que les compositions adhésives RF décrites ci-dessus peuvent être activées et une liaison créée par un système de chauffage par induction fonctionnant avec une fréquence électrique du champ RF d'environ 0,1 à environ 30 mégacycles et de
15 préférence d'environ 0,3 à 30 mégacycles, ledit champ étant produit à partir d'une source d'énergie d'environ 1 à environ 30 kilowatts, et de préférence d'environ 2 à environ 5 kilowatts. Le champ RF est appliqué aux articles à rattacher pendant une durée de moins de 2 minutes
20 environ.

Comme mentionné jusqu'ici, le système de liaison par induction RF et les compositions adhésives RF améliorées de la présente invention sont applicables à la liaison de métaux, de matériau thermoplastique et thermodurci,
25 incluant le matériau thermodurci renforcé de fibre.

La composition de la présente invention peut, si désiré, inclure des additifs conventionnels comme des anti-oxydants, des inhibiteurs, des matériaux de remplissage, des agents antistatiques, des agents retardateurs
30 de flamme, des épaisseurs, des agents thixotropiques, des agents actifs en surface, des modificateurs de viscosité, des plastifiants, des produits qui rendent collant et des produits analogues dans le cadre de la présente invention. De tels additifs sont habituellement
35 prémélangés avec la résine époxy avant ou pendant l'étape de composition. Des matériaux de remplissage utilisables qui peuvent être ajoutés au système pour réduire le coût

comprennent des résines naturelles et synthétiques,
des fibres de verre, de la poudre de bois, de l'argile,
de la silice, de l'alumine, des carbonates, des oxydes,
des hydroxydes, des silicates, des paillettes de verre,
5 des borates, des phosphates, de la terre à diatomées,
du talc, du kaolin, du sulfate de baryum, du sulfate de
calcium, du carbonate de calcium, de la wollastonite, des
fibres de carbone et des composés analogues. Les additifs
cités ci-dessus peuvent être présents dans des quantités
10 s'élevant jusqu'à 500 parties ou plus pour 100 parties
de la résine époxy en poids et de préférence de 0,005
partie environ à 300 parties environ sur la même base.

Les exemples suivants sont donnés afin
d'expliquer la présente invention, mais n'en limitent en
15 aucun cas le cadre.

Sauf spécification contraire, toutes les parties
et pourcentages sont des parties et pourcentages en poids.

La température de traitement de départ des
formulations a été obtenue par calorimétrie de balayage
20 différentielle.

EXEMPLE 1

Des quantités variées de triphényl phosphine
furent ajoutées à 100 g d'éther diglycidyle de bisphénol-A,
commerciallement disponible auprès de la Shell Chemical Co.
25 sous le nom commercial d'EPON-828, à 100°C pour obtenir
une solution homogène. Après refroidissement à température
ambiante, 6 g de dicyandiamide furent ajoutés au mélange
de résine époxy. Des échantillons du mélange résine époxy-
dicyandiamide contenant des quantités variées de triphényl
30 phosphine furent placés dans un calorimètre à balayage
différentiel Perkin-Elmer. Les températures de traitement
de départ des divers échantillons sont indiquées dans le
tableau I :

Tableau I

35	Triphényl phosphine (g)	0	2	4	6	9
	Température de traitement de départ	191	161	155	147	131

EXEMPLE 2

Une formulation fut réalisée comme dans l'exemple 1 avec des quantités variables de triphényl phosphine. Des échantillons des diverses formulations furent chargés dans un calorimètre à balayage différentiel Perkin-Elmer. Le calorimètre fut chauffé à 170°C et des mesures de temps furent effectuées pour se rendre compte du temps nécessaire pour que la résine époxy soit traitée (90% de traitement) à cette température. Les résultats sont montrés dans le tableau II :

Tableau II

Triphényl phosphine (g)	0	2	4	6	8
Temps (min) pour atteindre 90% de traitement à 170°C	24	13	13	13	13

15 EXEMPLE 3

120 g d'une résine époxy disponible commercialement auprès de la Shell Chemical Co. sous le nom commercial d'EPON-828, furent mélangés avec 80 g d'un matériau thermoplastique, c'est-à-dire, un copolymère acrylonitrile-butadiène avec des groupes terminaux carboxylates, commercialement disponible auprès de B. F. Goodrich sous le nom commercial d'HYCAR-1300, et 0,5 g de triphényl phosphine. On fit réagir le mélange à 110-120°C pendant 3 heures pour former un prépolymère à terminaison époxy, auquel on se référera par la suite sous le nom de prépolymère A.

EXEMPLE 4

100 parties du prépolymère A de l'exemple 3 furent mélangées avec 2 parties de mélamine. Un échantillon du mélange fut chargé dans un calorimètre à balayage différentiel. La température de traitement de départ fut de 344°C.

EXEMPLE 5

100 parties du prépolymère A de l'exemple 3 furent mélangées avec 6 parties de mélamine et 5 parties de triphényl phosphine. Un échantillon du mélange fut chargé dans un calorimètre à balayage différentiel. La

température de traitement de départ fut de 250°C. Un matériau solide complètement traité fut obtenu en 20 minutes à 285°C.

EXEMPLE 6

5 100 parties du prépolymère A de l'exemple 3 furent mélangées avec 6 parties de mélamine et 5 parties de tricyclohexyl phosphine. Un échantillon du mélange fut chargé dans un calorimètre à balayage différentiel. La température de traitement de départ fut 238°C.

EXEMPLE 7

10 Des quantités variables de tricyclohexyl phosphine furent ajoutées à 100 g d'éther diglycidyle du bisphénol-A contenant 6 g de dicyandiamide à 60°C pour obtenir un mélange de couleur orange. Des échantillons du mélange
15 contenant des quantités variées de tricyclohexyl phosphine furent placés dans un calorimètre à balayage différentiel Perkin-Elmer. Les températures de traitement de départ des divers échantillons sont montrées dans le tableau III :

Tableau III

20	Tricyclohexyl phosphine (g)	0	1	3	5	7
	Température de traitement de départ (°C)	193	164	158	132	132

EXEMPLE 8

25 A 0,01 mole de tricyclohexyl phosphine dissoute dans 20 ml de chlorure de méthylène fut ajoutée 0,01 mole d'acide 2,2-diméthylolpropionique (DMPA) dans 20 ml de méthanol. Après agitation pendant 30 minutes, le solvant dans le mélange réactionnel fut extrait sous pression réduite. Du 2,2-diméthylolpropionate de tricyclohexyl
30 phosphinium sous forme cristalline blanche fut obtenu.

EXEMPLE 9

Des quantités variables du sel de l'exemple 8 furent ajoutées à 100 g d'éther de diglycidyle de bisphénol-A contenant 6 g de dicyandiamide à température
35 ambiante. Des échantillons contenant des quantités variées de ce sel furent placés dans un calorimètre à balayage différentiel Perkin-Elmer. Les températures de traitement

de départ des divers échantillons sont montrées dans le tableau IV :

Tableau IV

Tricyclohexyl phosphine						
5	(DMPA)	0	2	4	6	8
Température de traitement de départ		(°C)	193	181	174	172 146

EXEMPLE 10

- 10 5 g d'une résine époxy, disponible commercialement auprès de la Shell Chemical Co. sous le nom commercial "EPON-828", furent mélangés avec 0,3 g de dicyandiamide et 0,3 g de tri-o-tolyl phosphine. Un échantillon du mélange fut chargé dans un calorimètre à balayage différentiel. La température de traitement de départ était de 188°C. Un matériau solide, complètement traité, fut obtenu en 20 minutes à 170°C.

EXEMPLE 11

- 20 7,5 g d'EPON-828 et 2,5 g de polyvinyl butyryle ayant un poids moléculaire moyen en poids dans le domaine de 180 000 à 270 000 est disponible commercialement auprès de Monsanto Co. sous le nom commercial de Butvar B-72 furent mélangés avec 0,5 g de dicyandiamide et 0,4 g de triphényl phosphine. Le mélange fut dissous dans un mélange de 90 ml de méthanol et 90 ml de chlorure de méthylène après quoi les solvants furent expulsés sous vide dans un four à vide à 50°C. Un échantillon du matériau dissous fut chargé dans un calorimètre à balayage différentiel. La température de traitement de départ fut de 143°C. Un matériau solide, complètement traité, fut obtenu en 20 minutes à 170°C.

EXEMPLE 12

- 35 0,1 mole de tri-n-octyl phosphine fut ajoutée à 0,1 mole d'acide 2,2-diméthylolpropionique dans 300 ml de méthanol. La solution fut agitée toute une nuit et devint claire. Le solvant fut extrait sous une pression réduite et du 2,2-diméthylolpropionate de

tri-n-octyl phosphinium sous forme cristalline fut obtenu.

EXEMPLE 13

5,0 g d'EPON-828, 0,3 g de dicyandiamide et
0,3 g du matériau de sel cristallin de l'exemple 12
5 furent mélangés ensemble. Un échantillon du mélange
fut chargé dans un calorimètre à balayage différentiel.
La température de traitement de départ fut de 164°C.
Un matériau complètement solide fut obtenu en 20 minutes
à 170°C.

EXEMPLE 14

10 6 g de triphényl phosphine furent ajoutés à
100 g d'éther de diglycidyle de bisphénol-A, commerciale-
ment disponible auprès de la Shell Chemical Co. sous le
nom commercial d'"EPON-828", à 100°C pour obtenir une
15 solution homogène. Après refroidissement à température
ambiante 6 g de dicyandiamide furent ajoutés au mélange
de résine époxy. Le mélange fut appliqué entre des cales
d'acier au carbone à une épaisseur d'environ 2 millièmes de pou-
ce (50,84) et les cales furent posées à recouvrement.
20 L'échantillon de cale fut placé dans un dispositif de
chauffage par induction et à une fréquence de 350 kilo-
cycles fut chauffé pendant 4 secondes à 250°C. Une
liaison adhésive solide en résulta.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition traitable par la chaleur,
caractérisée en ce qu'elle comprend

- (1) une résine époxy;
5 (2) 1 à 10% du poids de (1) d'un amide et
(3) 1 à 15% du poids de (1) d'un composé de
phosphine du groupe consistant en (a) R_3P dans lequel R
est un alcoyle, un cycloalcoyle, un aryle et un alcoylaryle
dans lequel lesdits groupes alcoyles contiennent 1 à
10 10 atomes de carbone (b) des sels d'acide carboxylique
de (a) et (c) des mélanges de (a) et (b).

2.- Composition selon la revendication 1,
caractérisée en ce qu'elle contient de plus un matériau
thermoplastique.

- 15 3.- Composition selon l'une des revendications 1
ou 2, caractérisée en ce que l'amide est la dicyandiamide
et le composé de phosphine est la triphényl phosphine.

- 4.- Composition selon l'une des revendications
1 ou 2, caractérisée en ce que l'amide est la mélamine
20 et le composé de phosphine est la tricyclohexyl phosphine.

5.- Procédé pour faire adhérer deux substrats,
caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact desdits
substrats avec une composition traitable par la chaleur
comprenant

- 25 (1) une résine époxy,
(2) 1 à 10% du poids de (1) d'un amide et
(3) 1 à 15% du poids de (1) d'un composé de
phosphine du groupe consistant en (a) R_3P dans lequel R
est un alcoyle, un cycloalcoyle, un aryle et un alcoylaryle
30 dans lequel lesdits groupes alcoyles contiennent 1 à
10 atomes de carbone (b) des sels d'acide carboxylique
de (a) et (c) des mélanges de (a) et (b) et l'application
de chaleur à ces produits.

- 6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé
35 en ce que l'étape de chauffage est une étape de chauffage

par des moyens de fréquence radio.

7.- Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que les moyens de fréquence radio sont des moyens par chauffage diélectrique.

5 8.- Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que les moyens de fréquence radio sont des moyens de chauffage par induction, et que des particules ferromagnétiques et/ou électriquement conductrices sont ajoutées à la composition.