

## (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 mars 2011 (24.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2011/033002 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
*C08F 4/28* (2006.01)      *C09J 4/00* (2006.01)

CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2010/063580

(22) Date de dépôt international :  
15 septembre 2010 (15.09.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0904428      16 septembre 2009 (16.09.2009) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
JACRET [FR/FR]; 17 route Nationale, F-95500 Le Thillay (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : CURET, Arnaud [FR/FR]; 23 rue Amyot d'Inville, F-60300 Senlis (FR).

(74) Mandataire : FLESELLLES, Bruno; BF IP, 4 rue Ribera, F-75016 Paris (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))

## Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avec revendications modifiées (art. 19.1))

(54) Title : COMPOSITION FOR A STRUCTURAL ADHESIVE

(54) Titre : COMPOSITION POUR ADHESIF STRUCTURAL

(57) Abstract : The present invention relates to a polymerization-initiating agent for acrylic adhesives containing an epoxidized silane.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un agent initiateur de polymérisation pour adhésifs acryliques contenant un silane époxydé.

## COMPOSITION POUR ADHÉSIF STRUCTURAL

La présente invention se rapporte au domaine des adhésifs structuraux, notamment acryliques (à base d'acrylate ou de méthacrylate) et à leurs applications.

Les adhésifs structuraux sont une bonne alternative aux autres techniques mécaniques pour lier entre eux deux matériaux, tels les métaux ou les plastiques. En effet, la répartition de force est meilleure par collage que lorsque l'on utilise des techniques alternatives telles que le rivetage ou la soudure. De plus, l'utilisation du collage permet souvent de travailler plus rapidement, et présente également l'avantage de proposer une meilleure isolation contre des éléments externes (poussière, humidité) que les technologies mécaniques.

Les adhésifs structuraux sont ainsi utilisés dans de nombreux domaines industriels, y compris pour le collage de composites.

Les adhésifs structuraux sont composés de deux éléments à savoir un élément catalyseur servant à mettre en œuvre la polymérisation de l'autre élément, une résine contenant des monomères. Il existe ainsi trois types d'adhésifs bi-composants (époxy, polyuréthanes et acryliques) en fonction de la nature du monomère présent dans la résine.

Les adhésifs acryliques sont particulièrement intéressants dans notamment en terme de profil de polymérisation, et de possibilité d'utilisation sur des surfaces non-préparées préalablement.

Toutefois, les résultats de collage de matériau composites avec ces adhésifs peuvent s'avérer présenter des performances inférieures à celles obtenues avec les adhésifs époxydes, notamment pour les composites fabriqués dans des moules fermés. On peut ainsi citer les RTM (*Resin Transfer Molded*), les SMC (*Sheet Molded Compounds*, pré-imprégnés à base de feuilles) ou les pultrudés (composite polyester/fibre de verre).

Les composites RTM sont obtenus par un procédé de moulage par injection de résine polyester sur un mat de fibres de verre, moule hermétiquement fermé. On vient faire le vide pour permettre à la résine de mieux fluer et ainsi de supprimer les défauts tels que bulles ou manques.

Certaines solutions ont été proposées pour améliorer les propriétés de collage des adhésifs acryliques (à base (méth)acrylate). On peut ainsi citer les étapes de préparation des surfaces, telles que décrites dans US 3,838,093. Ainsi,

il peut s'avérer nécessaire d'abréger puis de dégraisser à l'alcool isopropylique la surface de certains RTM afin d'éliminer d'éventuels agents, susceptibles de provoquer des défauts d'accroche importants par migration à la surface.

On peut également citer l'enseignement de WO 03/040248, qui rappelle  
5 très justement les difficultés pour réaliser une adhésion d'adhésifs à base (méth)acrylate sur les composites tels que les RTM, notamment en raison de la présence d'agents plastifiants (tels le phthalate de dibutyle, et/ou de diisobutyle et/ ou de benzyle) dans la composition catalytique (contenant les initiateurs de polymérisations). Ainsi, les agents plastifiants peuvent migrer dans le matériau à  
10 coller, ou en extraire certains composés tels que des inhibiteurs ou des agents de démoulage, qui pénètrent dans l'interface adhésive. La force de collage peut être donc fortement réduite.

WO 03/040248 propose de résoudre ce problème par la formulation d'une résine (méth)acrylate particulière.

15 Les demandes de brevets WO 2008/080913 et WO 2008/125521 proposent également l'ajout de composants dans les résines (méth)acrylates permettant d'obtenir une meilleure adhésion sur les composites.

La Demanderesse a maintenant mis au point une formulation de l'agent  
20 catalyseur permettant d'améliorer sensiblement les performances mécaniques des adhésifs (méth)acrylates sur des substrats composites. On améliore ainsi la résistance au cisaillement lors d'une adhésion sur composite et notamment sur tous les composites fabriqués dans les moules fermés.

25 La problématique du collage sur composite est de ne pas obtenir de rupture adhésive en cas de contrainte mécanique. Il s'agit donc plutôt d'obtenir au moins une rupture d'une des deux pièces.

Les propriétés de l'adhésif pour cette résistance au cisaillement par traction peuvent être déterminées par un test basé sur la norme ISO 4587, en utilisant  
30 deux éprouvettes en RTM. On recherche une résistance au cisaillement par traction supérieure à 2 MPa, de préférence supérieure à 2,5 MPa, de façon plus préférée supérieure à 3 MPa, sur le base de ce test.

De fait, une rupture adhésive révèle un défaut d'accroche de la colle structurale sur le RTM qui risque d'initier des décollements provoquée par des  
35 infiltrations d'eau, des chocs thermiques, des vibrations, etc. De nombreuses

pièces de carrosseries automobiles sont réalisées en RTM et doivent être collées structurellement sans aucun défaut d'accroche.

Cet agent catalyseur contient des initiateurs de polymérisation à radicaux libres, et est ajouté à la résine contenant les agents monomères, pour en initier la polymérisation, assurant ainsi la jonction cohésive de deux matériaux.

L'invention se rapporte ainsi à une composition utilisable dans un adhésif structural, comprenant un agent initiateur de polymérisation à radicaux libres ainsi qu'un silane époxydé.

Les silanes époxydés sont bien connus dans l'art. La demande WO 02/051899 cite ainsi une liste de silanes époxydés. Dans le cadre de la composition selon l'invention, on peut ainsi utiliser un silane époxydé choisi parmi le  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilane, le  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilane, le  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane, le  $\gamma$ Glycidoxy-propylmethyl-dimethoxysilane, le  $\gamma$ -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilane, le  $\gamma$ -Glycidoxypropyl-methyltriethoxysilane, le 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilane (GLYEO), et le 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GLYMO)

Le  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl-triethoxysilane, vendu notamment sous le nom de Coatosil 1770 (Momentive Performance Materials, Wilton, CT, États-Unis) est particulièrement adapté à une mise en œuvre dans une composition selon l'invention.

On peut également utiliser des oligomères époxy silane fonctionnels tels que le CoatOsil MP 200 cross linker (Momentive Performance Materials).

Le silane époxydé est généralement compris entre 1 à 30 %, de préférence entre 5 et 20 % (en poids) de la composition.

L'utilisation d'un silane époxydé (époxysilane) dans une composition selon la présente invention permet de diminuer de façon importante la présence d'agents plastifiants dans la composition.

De fait, on peut ainsi obtenir des compositions comprenant moins de 20 % d'agent plastifiant. Dans certains modes de réalisations, les compositions selon l'invention contiennent moins de 15 %, voire moins de 12 % ou moins de 10 % (en poids) d'un agent plastifiant. Le terme « moins de xxx % » est entendu comme comprenant la borne supérieure, et signifiant contenant « au plus xxx % ».

L'agent initiateur de polymérisation à radicaux libres est bien connu de l'homme du métier. Ainsi, il s'agit d'un agent oxydant, qui réagit avec les composés réducteurs (amines) présents dans la résine. Cet agent peut ainsi être un peroxyde, tel que le peroxyde de benzoyle et tout autre peroxyde de diacyle, un hydroperoxyde tel que l'hydroperoxyde de cumène, un perester tel que le P-butylperoxybenzoate ou le tertbutylperoxybenzoate, un hydroperoxyde cétonique tel que l'hydroperoxyde de méthyle-éthyle-cétone. Il peut aussi être un sel organique de métal de transition, tel que le naphthénate de cobalt, ou un composé contenant une chlorine labile, tel que chloride de sulfonyle.

- 10 De façon habituelle, la composition contient entre 0,5 et 50 % (en poids) de cet agent initiateur de polymérisation, de façon plus préférée entre 5 et 40 % de façon la plus préférée entre 10 % et 20 % en poids. Dans un mode de réalisation préféré, la composition contient environ 20 % en poids de l'agent initiateur de polymérisation. L'agent préféré est le peroxyde de benzoyle. Si l'on souhaite 15 ralentir la vitesse de polymérisation pour augmenter la durée d'application de l'adhésif, on peut utiliser de l'ordre de 10 % en poids d'agent initiateur de polymérisation. La composition selon l'invention peut contenir également des charges, notamment des charges minérales, telles que silice, carbonate de calcium ou titane.
- 20 Elle peut également contenir des agents stabilisants, des agents épaisseurs, des agents débullants ou des agents colorants.

Dans un mode de réalisation particulier, la composition contient en outre une résine époxyde (ou résine époxyde). De tels agents sont décrits dans l'art, et 25 notamment dans WO 2003/097756. Cette résine époxyde est présente dans une quantité comprise entre 10 et 60 % (en poids) dans la composition, de préférence entre 15 et 45 %, de façon plus préférée entre 20 et 30 %.

Le terme "résine époxyde" couvre un nombre important de composés, et notamment l'oxyde octadécylène, le glycidylméthacrylate, l'éther diglycidyl de 30 bisphénol A, le dioxyde de vinylcyclohexène le 4-époxyhexylméthyl-3, le 4-époxyhexane carboxylate, les époxy-cresol-novolacs, époxy-phénol-novolacs, les résines époxydes à base de bisphénol A.. D'autres composés utilisables dans la composition selon l'invention sont cités dans WO 2003/097756.

On préfère utiliser des résines époxydes liquides basées sur le bisphénol A, 35 qui sont relativement peu chères, notamment le diglycidyl éther de bisphénol A.

La composition selon l'invention est utilisée pour induire la polymérisation d'une résine (méth)acrylique, c'est-à-dire à base de monomères acrylates ou méthacrylates (pouvant être obtenus par estérification d'un alcool et d'un acide méthacrylique ou acrylique). On utilise généralement la composition selon 5 l'invention dans un ratio (en volume) de 1 : 1 à 1 : 30, de préférence de 1 : 5 à 1 : 30 de façon encore plus préférée environ 1 : 10 par rapport à ladite résine (1 part de la composition selon l'invention est mélangée à 10 parts de la résine).

Dans un mode de réalisation préféré, on utilise des cartouches comprenant un compartiment contenant la résine polymérisable et un autre compartiment 10 contenant la composition selon l'invention. Les deux parties sont mélangées au moment de l'utilisation, afin d'initier la polymérisation. Ce mélange est ainsi réalisé via un mélangeur statique dans la buse. Ce système permet de doser la quantité d'adhésif lors de l'application, ce qui est intéressant pour des applications à grande échelle. Ainsi, après mélange des deux produits, une ou les deux surfaces à 15 assembler sont enduites avec le système adhésif, et les surfaces sont placées en contact les unes avec les autres.

Un tel système de présentation et d'utilisation d'adhésifs (méth)acryliques est bien connu dans la technique. Il est notamment décrit dans WO 03/097756 (qui se réfère au composant B pour les compositions ayant le même rôle d'initiation de 20 polymérisation que la composition selon l'invention, et au composant A pour les résines (méth)acryliques).

La résine contient ainsi des monomères (méth)acryliques. Dans un mode de réalisation préféré, il s'agit d'un monomère méthacrylate. On choisit de 25 préférence un monomère méthacrylate dans lequel la partie alcool présente une chaîne linéaire courte (c'est-à-dire ayant un ou deux atomes de carbones). Ainsi, les monomères préférés sont le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

Dans un autre mode de réalisation, la partie alcool présente au moins un 30 cycle, qui peut être substitué ou non. Ainsi, dans ce mode de réalisation, les monomères peuvent notamment être choisis parmi le méthacrylate de tétrahydrofuryle, le méthacrylate de phenoxyéthyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de glycidylether, le méthacrylate de benzyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de triméthylcyclohéxyle.

35 Des mélanges de ces esters peuvent également être utilisés. Le pourcentage en poids de monomère (méth)acrylate dans la résine est

préférentiellement compris entre 20 et 80 %, de façon plus préférée entre 30 à 65 %, de façon encore plus préférée de 42 à 58 % soit environ autour de 50 %.

Dans un mode de réalisation particulier, la résine contient également au moins un monomère ester acrylate dans lequel la partie alcool présente une chaîne linéaire d'au moins 6 atomes de carbones (à chaîne longue). Ainsi, on utilise préférentiellement du méthacrylate de lauryle, du méthacrylate de 2-éthylhexyle, de l'acrylate de 2-éthylhexyle, des esters à base de polyéthylène-glycol, ou des mélanges de ces esters. Il est préférable que la résine contienne au plus 10 %, de façon plus préférée au plus 8%, voire au plus 5% en poids au total de ces monomères acryliques à chaîne longue. Dans un mode de réalisation particulier, la résine comprend un mélange de deux monomères esters acryliques à chaîne longue. De façon préférée, lorsque la résine ne contient qu'un seul monomère ester acrylique, il est préféré qu'il soit présent à une quantité inférieure ou égale à 8 % en poids, alors qu'il est acceptable qu'il y en ait à une quantité comprise entre 8 et 10 % lorsque la résine contient un mélange de ces esters. Dans ce cas, on préfère que chacun soit au plus présent à 5 %.

La résine peut également contenir d'autres monomères tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, ou le styrène.

La résine peut également contenir un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène (notamment un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et de l'isoprène, un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et du butadiène ou de l'éthylène) ou un mélange de différents copolymères bloc.

Ainsi, elle peut contenir un copolymère bloc styrène – isoprène – styrène (SIS), un copolymère styrène – butadiène – styrène (SBS), un copolymère styrène – isoprène – butadiène – styrène (SIBS), ou un copolymère styrène – éthylène – butylène– styrène (SEBS). Elle peut également contenir des mélanges de ces composés, et notamment des mélanges SIS / SBS, SIS / SIBS et SIS / SBS / SIBS.

De préférence, la composition selon l'invention comprend entre 5 et 30 % en poids, de préférence entre 12 et 25 %, de façon plus préférée entre 15 et 25 %, du ou des copolymère(s) bloc élastomérique(s).

La résine peut également contenir un élastomère. Si besoin est, il est fonctionnalisé (présentant une double liaison à ses extrémités, en particulier des fonctions méthacrylate pour améliorer les liaisons avec les monomères). Dans

certains cas, on choisit un élastomère liquide. On utilise de préférence au moins un élastomère fonctionnalisé, seul ou en mélange avec au moins un élastomère non-fonctionnalisé.

Lorsque la résine contient un ou plusieurs copolymères bloc 5 élastomériques (voir ci-dessous), l'élastomère est choisi de telle sorte qu'il soit compatible en solution avec les copolymères blocs utilisés. En particulier, on le choisit tel que son paramètre de solubilité d'Hildebrand soit compatible avec les paramètres de solubilité d'Hildebrand des copolymères blocs utilisés. En particulier, on le choisit de telle sorte que sa valeur ne diffère pas de plus de 10 % 10 de la moyenne des valeurs des paramètres de solubilité d'Hildebrand des copolymères bloc utilisés. Le paramètre de solubilité d'Hildebrand est bien connu et se calcule par la racine carrée de la densité d'énergie cohésive du composé. Le paramètre de solubilité d'Hildebrand est directement lié aux forces de dispersion (forces de Van der Waals) qui s'exercent entre les molécules d'une substance 15 chimique. On utilise ainsi de préférence des élastomères de type homopolymères polybutadiène (que l'on choisit alors préférentiellement liquide et fonctionnalisé), polyisoprène, ou polychloroprène. On peut également utiliser des élastomères copolymères butadiène-acrylonitrile notamment fonctionnalisés. Les fonctionnalités sont portées par les chaînes terminales et les groupements fonctionnels utilisables 20 sont des groupements carboxyle (COOH), amine (NH or NH<sub>2</sub>), méthacrylate vinyliques ou époxy. On peut ainsi utiliser un polybutadiène fonctionnalisé tel que le HYPROTM VTB 2000x168 (terminaisons vinyliques), seul ou en mélange avec un polychloroprène ou un polybutadiène non-fonctionnalisé tel que le HYPROTM CTB 2000x162 (terminaisons carboxyles) (Emerald Performance Materials (EPM), 25 Cuyahoga Falls, Ohio, USA). On peut également utiliser les HYPROTM VTBNX ou CTBNX (copolymères butadiène – acrylonitrile) ayant respectivement des fonctionnalités carboxyle et vinyliques, et plus particulièrement les HYPROTM VTBNX 1300x43 ou 1300x33.

Cet élastomère est favorablement présent à une quantité comprise entre 4 30 et 30 % en poids dans la composition selon l'invention, de préférence entre 6 et 15 %, de façon plus préférée entre 8 et 12 %. On utilise une quantité moindre d'élastomère lorsque la composition contient un ou plusieurs copolymères bloc.

Si la résine contient un ou plusieurs copolymères bloc, les proportions relatives du mélange copolymères bloc et de l'élastomère sont comprises entre 4 : 35 1 et 0,5 : 1 en poids dans la composition, de préférence d'environ 2 : 1. Toutefois, on peut également avoir des proportions relatives de l'ordre d'environ 0,5 : 1.

La composition selon l'invention peut également contenir des particules polymériques élastomériques, appelées « core-shell » en anglais, bien connues de l'homme du métier, (décrisées notamment dans US 3,985,703, US 4,304,709, US 5 6,433,091, EP 1256615 ou US 6,869,497) et formées d'une coquille thermoplastique « dure », préférentiellement à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), et d'un cœur élastomérique généralement à base de butadiène, souvent copolymérisé avec du styrène, ou à base acrylique.

On peut notamment citer, dans la mise en œuvre de l'invention, les 10 polymères acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), méthacrylate-butadiène-styrène (MBS), méthacrylate-acrylonitrile-butadiène-styrène (MABS), méthacrylate-acrylonitrile et les mélanges de ceux-ci.

On préfère notamment des particules modifiantes d'impact, et en particulier les MBS modificateurs d'impact (MBS impact modifiers). Dans un mode 15 de réalisation préféré, ces MBS présentent une faible réticulation du polymère formant le cœur. De plus, ces MBS, outre leur résistance à l'impact, présentent également de préférence une résistance au craquement induit par les chocs.

On utilise ainsi notamment les particules de type Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920, C859 ou Durastrength D300 ou D340 d'Arkema 20 (Paris, France), les MBS C301 et C303H étant préférés. On peut également utiliser les MBS développés par Rohm et Haas (Philadelphie, PA, Etats-Unis), notamment le ParaloidTM BTA 753.

Ces particules peuvent être utilisées seules ou en mélange. Ainsi, dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise un mélange de particules 25 MBS (en particulier les C303H, C301) et de particules présentant une enveloppe PMMA et un cœur acrylonitrile (notamment les particules D340).

De préférence, ces particules sont présentes dans la composition dans une quantité comprise entre 2 et 20 % en poids de la composition, de préférence entre 5 et 15 % en poids.

30

La résine peut également contenir un monomère acide tel qu'un monomère acide polymérisable par radicaux libres connu dans l'art du type acide carboxylique unsaturé, acide maléique, acide crotonique, acide isophthalique, acide fumarique et de préférence de l'acide méthacrylique.

35 On peut également ajouter de l'isobornyl acrylate (IBXA), du 2-hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA), du 2-hydroxypropylméthacrylate (HPMA), du 2-

(perfluorooctyl)éthyl acrylate (POA), du tétrahydrofurfuryl acrylate (THFA), de l'isobutoxyméthylacrylamide (IBMA). On peut ajouter des mélanges de ces composés, notamment un mélange de HEMA et HPMA.

5 De préférence, la résine contient de l'acide méthacrylique, de l'acide acrylique, et/ou de l'HEMA. On ajoute entre 2 et 10 % de chacun de ces composés, de préférence entre 3 et 7 %.

La résine selon l'invention peut également contenir au moins un composé  
10 supplémentaire tel qu'un agent de rhéologie, un accélérateur de polymérisation ou un promoteur d'adhésion.

L'agent rhéologique sert à garantir une bonne viscosité de la composition selon l'invention, afin qu'elle puisse être aisément appliquée sur les surfaces à coller. On peut utiliser des polyamides telles que le Disparlon 6500 (Kusumoto  
15 Chemicals Ltd, Japon) ou des éléments pulvérulents à base de silice ou équivalents (silice pyrogénée ou silice fumée non traitée).

L'accélérateur de polymérisation sert à favoriser la polymérisation et le durcissement de l'adhésif lorsque l'on rajoute le catalyseur. Il s'agit d'une amine tertiaire, préférentiellement aromatique, telle que la diméthyl para-toluidine, et/ou le  
20 2,2'-(p-tolylimino)diéthanol. On peut également utiliser le Leuco Crystal Violet (LCV).

Le promoteur d'adhésion est notamment un ester de phosphate méthacrylé, tel que l'ester phosphate 2-hydroxyéthyl de méthacrylate (Genorad 40 de Rahn AG, Zürich, Suisse).

25 D'autres éléments tels que des charges minérales (TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, phosphate de zinc), des agents résistants aux ultraviolets (tels que la 2-hydroxyphenyltriazine, Tinuin 400 de Ciba-Geigy), de la cire, peuvent également être ajoutés à la résine. De faibles quantités d'inhibiteurs de polymérisation à radicaux libres tels que le BHT, ou des benzoquinones comme la naphtoquinone,  
30 l'hydroquinone ou l'éthylhydroquinone peuvent aussi être ajoutés pour augmenter la durée de vie de la résine.

La résine peut également contenir des silanes. On choisit des silanes présentant des fonctionnalités vinyle, methacrylate/acrylate ou amine (silanes vinylés, acrylés ou aminés).

Des résines utilisables dans le cadre de la présente invention, ainsi que leurs applications sont décrites en détail dans les demandes WO 2008/080913 et WO 2008/125521.

5 La composition selon l'invention est utilisée avec une résine acrylique pour promouvoir l'adhésion de substrats les uns sur les autres, et est particulièrement intéressante lorsqu'il convient de coller un matériau sur un matériau composite.

On peut ainsi effectuer des collages de métaux, plastiques, matériaux composites sur des matériaux composites. Les applications sont donc notamment 10 dans le domaine de la construction de silos, d'éoliennes, de bateaux ou de remorques de camions. On peut également utiliser les systèmes décrits dans l'invention dans le domaine de la construction automobile, ou le domaine ferroviaire.

Ainsi, le système résine / composition selon l'invention permet l'adhésion 15 d'un matériau sur un autre matériau, l'un ou l'autre matériau étant notamment un métal, un plastique, du bois ou un matériau composite. On peut donc utiliser la composition dans l'une ou l'autre des applications suivantes : adhésion métal / métal, métal / composite, métal / plastique, métal / bois, bois / plastique, bois / composite, bois / bois, plastique / composite, plastique / plastique ou composite / composite.

On utilise en particulier les systèmes selon l'invention pour promouvoir l'adhésion de pièces sur les composites obtenus dans des moules fermés, et notamment sur les RTM (Resin Transfer Molded).

Afin d'améliorer les performances adhésives, on peut traiter ces composites 25 préalablement à l'adhésion. Ce traitement consiste en une étape de ponçage et/ou une étape de nettoyage pour supprimer les éléments susceptibles de s'opposer à la polymérisation, et qui sont présents à la surface des composites tels que les RTM (notamment les agents de démoulage). Le nettoyage peut être réalisé avec de l'alcool isopropylique.

30

### **Exemple**

La résistance au cisaillement par traction ( $R_c$ ) est mesurée selon un protocole dérivant de la norme ISO 4587. Brièvement, on utilise des éprouvettes en composite de dimensions 100 x 25 x 1,6 mm (L x l x e). Deux éprouvettes sont 35 collées l'une sur l'autre, la zone de recouvrement étant de 25 x 12 mm (300 mm<sup>2</sup>), avec une épaisseur du joint de colle d'environ 200 à 400 µm. On mesure ensuite la

force nécessaire pour rompre l'adhésion en tirant sur les deux éprouvettes. On recherche l'arrachement de la surface de contact d'une des deux éprouvettes.

L'allongement à la rupture est observé selon une méthode décrite notamment par la norme ISO 527, la vitesse d'étirement de l'adhésif étant constante et de 50 mm /

5 mn.

On prépare deux compositions contenant les initiateurs de polymérisation à radicaux libres.

Composition I :

Epon 828 (résine époxyde liquide)	22 %
Agent plastifiant (Diisobutyl phthalate)	12 %
Titane Millenium Chemicals	23 %
Agent débouillant (Byk 088)	1 %
Silice (Cab-O-Sil M5), agent épaisseur	2 %
Peroxyde de benzoyle à 50% en pâte	40 %

10

Composition II :

Epon 828 (résine époxyde liquide)	20 %
Silane epoxydé (Coatosil 1770)	5 %
Titane	20 %
Agent débouillant (Byk 088)	1 %
Silice (inerte et Cab-O-Sil M5)	14 %
Peroxyde de benzoyle à 50% en pâte	40 %

15

Le peroxyde de benzoyle en pâte utilisé contient environ 50 % de peroxyde de benzoyle, environ 25 % d'agent plastifiant, et environ 25 % de charges, de stabilisants, et d'agents rhéologiques.

Les deux compositions contiennent ainsi environ 20 % de peroxyde.

La composition I contient environ 22% d'agent plastifiant, alors que la composition II ne contient que 10 % d'agent plastifiant (provenant de la source de peroxyde).

L'agent plastifiant a été remplacé, dans la composition II, par des charges inertes

20

(silice) ainsi que par le silane epoxydé.

Ces agents initiateurs de polymérisation sont utilisés avec la résine :

Méthacrylate de méthyle	AtoFinaElf	42,3 %
Copolymère SIS	D1160, Kraton Polymers	16 %
Copolymère SIBS	MD6455, Kraton Polymers	5 %
Elastomère	VTB, Hans Chemie	7,5 %
monomère ester acrylate	A2EH, AtoFinaElf	4 %
monomère ester acrylate	HEMA, Cray Valley	4 %
Promoteur d'adhésion	Genorad 40, Rahn	2 %
Monomère acide	AMA, AtoFinaElf	4 %
accélérateur de polymérisation	DMPT, PTE, Pergan	1 %
Particules élastomériques	C303H, Arkema	10,7 %
Agent de rhéologie	Disparlon 6500, Kusumoto Chemicals	2,5 %
Autres Charges		1,1 %

- 5 On mélange la résine et l'agent initiateur de polymérisation (composition I ou composition II) dans un ration 10:1 (en volume), soit 10 parts de résine pour une part d'agent à base de peroxyde.

On mesure la résistance au cisaillement  $R_c$ , et l'allongement à la rupture de la  
10 résine.

Les éprouvettes en RTM sont préparées par ponçage au grain 80, et nettoyage à l'alcool isopropylique.

	Composition I + Résine	Composition II + Résine
$R_c$	rupture <u>adhésive</u> à 100% de la surface de collage à 1,1 MPa	rupture <u>du substrat</u> à 100% de la surface de collage à 3,4 MPa
Allongement à la rupture	137,3 %	130,3 %

- 15 On observe donc une meilleure résistance au cisaillement lorsque la composition catalytique contient un silane epoxydé, en maintenant les propriétés d'allongement de l'adhésif.

**Revendications**

1. Composition utilisable dans un adhésif structural, comprenant un agent initiateur de polymérisation à radicaux libres ainsi qu'un silane epoxydé.  
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas d'agent plastifiant, ou qu'elle comprend au plus 20 % (en poids) d'agent plastifiant.
- 10 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent initiateur de polymérisation à radicaux libres est un peroxyde.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit peroxyde est le peroxyde de benzoyle.  
15
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient entre 5 et 40 % en poids d'agent initiateur de polymérisation.
- 20 6. Composition l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient entre 10 et 20 % en poids d'agent initiateur de polymérisation.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient en outre une résine époxyde.  
25
8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient en outre des charges minérales.
9. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 pour initier la polymérisation d'une résine (méth)acrylique.  
30
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que ladite composition est utilisée dans un ratio de 1 : 1 à 1 : 30 (en volume) par rapport à ladite résine.  
35

11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que la composition est utilisée dans un ratio de 1 :10 en volume (une part de composition pour 10 parts de résine).
- 5      12. Utilisation selon l'une des revendication 9 à 11, caractérisée en ce que ladite résine contient en outre au moins un autre élément choisi parmi un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et de l'isoprène, un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et du butadiène ou de l'éthylène, un élastomère, un monomère ester acrylate dans lequel la partie alcool présente au moins une chaîne linéaire d'au moins 6 atomes de carbones, un accélérateur de polymérisation, un agent de rhéologie, un promoteur d'adhésion, un monomère acide, des particules formées d'une coquille thermoplastique et d'un cœur élastomérique (particules acrylonitrile-butadiène-styrène, méthacrylate-butadiène-styrène, méthacrylate-acrylonitrile-butadiène-styrène, méthacrylate-acrylonitrile et les mélanges de celles-ci).
- 10
- 15
13. Utilisation selon l'une des revendications 9 à 12, pour promouvoir l'adhésion de pièces sur des composites, et notamment les RTM (Resin Transfer Molded).
- 20

**REVENDICATIONS MODIFIÉES**  
reçues par le Bureau international le 13 décembre 2010 (13.12.2010)

1. Agent catalyseur de polymérisation, utilisable dans un adhésif structural et destiné à être ajouté à une résine contenant des agents monomères afin  
5 d'initier leur polymérisation, comprenant un agent initiateur de polymérisation à radicaux libres ainsi qu'un silane epoxydé.
2. Agent catalyseur selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il ne comprend pas d'agent plastifiant, ou qu'elle comprend au plus 20 % (en  
10 poids) d'agent plastifiant.
3. Agent catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent initiateur de polymérisation à radicaux libres est un peroxyde.  
15
4. Agent catalyseur selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit peroxyde est le peroxyde de benzoyle.
5. Agent catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient entre 5 et 40 % en poids d'agent initiateur de  
20 polymérisation.
6. Agent catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient entre 10 et 20 % en poids d'agent initiateur de polymérisation.  
25
7. Agent catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient en outre une résine époxyde.
8. Agent catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient en outre des charges minérales.  
30
9. Utilisation d'un agent catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 pour initier la polymérisation d'une résine (méth)acrylique.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit agent catalyseur est utilisé dans un ratio de 1 : 1 à 1 : 30 (en volume) par rapport à ladite résine.
- 5        11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit agent catalyseur est utilisé dans un ratio de 1 :10 en volume (une part de composition pour 10 parts de résine).
- 10      12. Utilisation selon l'une des revendication 9 à 11, caractérisée en ce que ladite résine contient en outre au moins un autre élément choisi parmi un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et de l'isoprène, un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et du butadiène ou de l'éthylène, un élastomère, un monomère ester acrylate dans lequel la partie alcool présente au moins une chaîne linéaire d'au moins 6 atomes de carbones, un accélérateur de polymérisation, un agent de rhéologie, un promoteur d'adhésion, un monomère acide, des particules formées d'une coquille thermoplastique et d'un cœur élastomérique (particules acrylonitrile-butadiène-styrène, méthacrylate-butadiène-styrène, méthacrylate-acrylonitrile-butadiène-styrène, méthacrylate-acrylonitrile et les mélanges de celles-ci).
- 15      13. Utilisation selon l'une des revendications 9 à 12, pour promouvoir l'adhésion de pièces sur des composites, et notamment les RTM (Resin Transfer Molded).
- 20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/063580

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08F4/28 C09J4/00  
ADD.

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**C08F C09J**

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

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

**EPO-Internal**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/187034 A1 (DUX ROLAND [CH] ET AL) 16 August 2007 (2007-08-16) paragraphs [0002], [0026] – [0051], [0052], [0062] table 1 -----	1-13
X	EP 1 932 882 A1 (HOYA CORP [JP]) 18 June 2008 (2008-06-18) paragraphs [0001], [0008], [0021], [0022], [0079] – [0089], [0129] – [0131], [0133] -----	1-12
X	EP 0 930 322 A2 (NITTO DENKO CORP [JP]) NITTO DENKO CORP 21 July 1999 (1999-07-21) paragraphs [0001], [0008], [0026] -----	1,2,5-7, 9-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2010

Date of mailing of the international search report

14/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Queste, Sébastien

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/063580

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2007187034	A1	16-08-2007	AT AU CA DE EP EP ES WO JP US	297953 T 1516502 A 2428434 A1 50106553 D1 1209177 A1 1347997 A1 2244669 T3 0242345 A1 2004514750 T 2004026003 A1		15-07-2005 03-06-2002 30-05-2002 21-07-2005 29-05-2002 01-10-2003 16-12-2005 30-05-2002 20-05-2004 12-02-2004
EP 1932882	A1	18-06-2008	AU JP WO US	2006290146 A1 2007077327 A 2007032127 A1 2009318581 A1		22-03-2007 29-03-2007 22-03-2007 24-12-2009
EP 0930322	A2	21-07-1999	DE DE JP JP US	69912861 D1 69912861 T2 4383531 B2 11199832 A 6299975 B1		24-12-2003 22-04-2004 16-12-2009 27-07-1999 09-10-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/063580

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 INV. C08F4/28 C09J4/00  
 ADD.

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

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 C08F C09J

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
 EP0-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/187034 A1 (DUX ROLAND [CH] ET AL) 16 août 2007 (2007-08-16) alinéas [0002], [0026] – [0051], [0052], [0062] tableau 1	1-13
X	EP 1 932 882 A1 (HOYA CORP [JP]) 18 juin 2008 (2008-06-18) alinéas [0001], [0008], [0021], [0022], [0079] – [0089], [0129] – [0131], [0133]	1-12
X	EP 0 930 322 A2 (NITTO DENKO CORP [JP] NITTO DENKO CORP) 21 juillet 1999 (1999-07-21) alinéas [0001], [0008], [0026]	1,2,5-7, 9-11

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

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

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 octobre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/10/2010

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

Fonctionnaire autorisé

Queste, Sébastien

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/063580

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007187034	A1 16-08-2007	AT 297953 T AU 1516502 A CA 2428434 A1 DE 50106553 D1 EP 1209177 A1 EP 1347997 A1 ES 2244669 T3 WO 0242345 A1 JP 2004514750 T US 2004026003 A1	15-07-2005 03-06-2002 30-05-2002 21-07-2005 29-05-2002 01-10-2003 16-12-2005 30-05-2002 20-05-2004 12-02-2004
EP 1932882	A1 18-06-2008	AU 2006290146 A1 JP 2007077327 A WO 2007032127 A1 US 2009318581 A1	22-03-2007 29-03-2007 22-03-2007 24-12-2009
EP 0930322	A2 21-07-1999	DE 69912861 D1 DE 69912861 T2 JP 4383531 B2 JP 11199832 A US 6299975 B1	24-12-2003 22-04-2004 16-12-2009 27-07-1999 09-10-2001