

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 072 965**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **17 71132**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 09 J 177/06** (2018.01), C 09 J 5/04, C 09 J 5/06,
C 09 J 7/35, C 09 J 11/00, C 09 J 177/02

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 COMPOSITION ET STRUCTURE D'UN ADHESIF MULTIPHASIQUE RETICULABLE.

②2 Date de dépôt : 31.10.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 03.05.19 Bulletin 19/18.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.11.21 Bulletin 21/44.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *PROTECHNIC Société anonyme* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : CONZATTI FRANCIELE.

⑦3 Titulaire(s) : *PROTECHNIC Société anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *HIRSCH & PARTNERS Sarl.*

FR 3 072 965 - B1



COMPOSITION ET STRUCTURE D'UN ADHESIF MULTIPHASIQUE RETICULABLE

[Domaine de l'invention]

- 5 La présente invention concerne les compositions et les structures multiphasiques d'un adhésif thermo-réticulable destiné au collage de deux matériaux. Plus précisément les structures de tels adhésifs sont constituées de deux ou plusieurs phases superposées et (ou) interpénétrées, dont les composants respectifs A et B peuvent réagir ensemble par contact lors d'un procédé d'assemblage en présence de chaleur et d'une éventuelle
- 10 pression pour former un joint de colle réticulé ou très visqueux à chaud.
- Dans leur utilisation la plus avantageuse les compositions de cet adhésif se présentent sous forme de films (par superposition) , de mailles (superposées et (ou) interpénétrées) ou de non tissés appelés également web (superposées et (ou) interpénétrées).
- Dans le cas de la superposition de plusieurs phases , la position de celles-ci dépendra
- 15 de la nature des matériaux à coller.

[L'art antérieur et le problème technique]

- La plupart des colles thermofusibles sont composées de matériaux thermoplastiques
- 20 solides à une température inférieure à leur température de fusion et qui se ramollissent sous l'action de la chaleur et durcissent en se refroidissant, de manière réversible.
- Ces colles exemptes de solvants sont désignées communément par l'abréviation HMA (Hot Melt Adhesives) et sont généralement utilisés pour assembler une variété de matériaux tel que le bois, les métaux, le cuir, les imitations cuir, les tissés et non tissés,
- 25 le papier , le verre et différents supports plastiques etc.. Il est connu d'utiliser des copolyamides, copolyester, des polymères à base de polyoléfines, l'acétate de vinyle, les acrylates et analogues, comme des adhésifs thermofusibles à chaud.
- Le collage peut être réalisé par enduction à chaud entre deux substrats, suivie d'un refroidissement. Un autre procédé consiste à apposer, à l'état solide, la colle sous la
- 30 forme d'un film, d'un web ou d'une maille entre les deux substrats puis à chauffer l'ensemble jusqu'à l'obtention de la fusion de celle-ci. Les supports sont ainsi collés après refroidissement.
- Cependant par leur caractère réversible, les adhésifs thermofusibles sont généralement utilisés dans des domaines d'application où les niveaux de température d'utilisation sont
- 35 inférieurs à leurs points de fusion. Proche ou au dessus de leurs points de fusion l'adhésion diminue et les risques de décollement deviennent importants. Cet

inconvenient peut imposer certaines limitations dans l'application de ces compositions adhésives dans certains secteurs.

5 On peut remédier à cet inconvenient en procédant à une réaction de réticulation ou à une réaction d'allongement de chaines de l'adhésif lors de la phase de collage. Ainsi l'adhésif reste à l'état solide ou très visqueux quand la température augmente et se rapproche ou dépasse la température de fusion initiale de l'adhésif avant réaction. De façon à diminuer le temps de collage et augmenter le taux final de réticulation ou le degré d'allongement de chaines, une préréticulation ou préréaction est envisageable. L'art
10 antérieur a décrit de nombreuses solutions de ce type.

Les brevets DE 3725486, EP940461, WO2002026887, JP1249873 décrivent une réticulations par des isocyanates bloqués ou non bloqués.

15 Le brevet US 6515048 décrit une formulation poudre composée de résine époxy et polyamine

Le brevet GB 2135673 décrit un tissus de verre dont les fibres sont enduites d'une résine liquide epoxy, puis d'une enduction polyamide qui réagissent ensemble sous l'effet de la pression et de la température.

20 Le brevet US 3409497 décrit un procédé identique au brevet GB 2135673 mais en faisant réagir une résine bisphénol à terminaisons hydroxylées avec une résine époxy

Le brevet 326444 décrit un textile recouvert sur l'une de ses faces d'un adhésif HMA dans lequel est dispersé un agent de réticulation encapsulé. On pose ce textile sur un matériau de telle sorte que l'adhésif soit du côté du matériau. Sous les actions conjuguées de la pression et de la température on obtient simultanément un collage et
25 une réticulation.

Le brevet US 6111030 décrit un système latent à base de polyamide pour la réticulation des époxy, des polysulfures ou des cyanoacrylates.

30 Le brevet **EP 1685204A1** décrit un système bicomposants solides dont le premier réactif est à base d'un Copolyamide, et le deuxième réactif est composé de copolymères de l'éthylène du méthacrylate de glycidyle (GMA) et éventuellement d'un (meth)acrylate d'alkyle et les copolymères à base d'épichloridine ou des polymères portant des fonctions anhydrides d'acide carboxylique tels que les copolymères de l'éthylène de l'anhydride maleique (MAH) et éventuellement d'un (meth)acrylate d'alkyle, les
35 polymères portant des fonctions acide carboxylique tels que les copolymères de l'éthylène de l'acide acrylique et éventuellement d'un (meth)acrylate d'alkyle.

L'inconvénient de ce système réside au fait que l'un des réactifs est à base de polyoléfines fonctionnelles dont la viscosité de fusion très élevée rend difficile sa transformation en non tissés ou sous forme de mailles. La viscosité de fusion très élevées de ces produits rendent difficile l'homogénéité de la colle par contact avec l'autre
 5 l'élément réactif. Les fonctions réactives sont greffées le long de la chaîne principale, ce qui limite leur taux et en conséquence leur réactivité vis à vis du premier composant.

Le brevet **EP 940461** décrit un HMA constitué de polyéthylène dans lequel sont dispersés une poudre réactive et un agent de réticulation et tels qu'ils ne réagissent pas
 10 tant que le polyéthylène n'est pas fondu. Le brevet **EP 373878** décrit un adhésif sous la forme d'une résine acrylique modifiée par un aminoamide mélangée avec un polyol et un initiateur radicalaire. On provoque la réticulation par chauffage.

Le brevet EP 20050290820 concernent des polyamides branchés à extrémités insaturées qui peuvent être réticulés sous l'action de rayonnement UV , par irradiation
 15 gamma ou bêta ou l'action de peroxydes .

L'inconvénient de ces techniques est qu'il faut soit : Bien séparer les composants de l'adhésif pour éviter une réticulation avant le collage des deux matériaux soit : Bien choisir les composants de l'adhésif pour qu'il n'y ait pas de réaction de réticulation ou
 20 d'allongement de chaînes avant une température déterminée et/ou que les matériaux ne soient bien disposés l'un contre l'autre pour constituer un assemblage définitif.

Certains composants de l'adhésif peuvent également à cause de leur instabilité thermique se décomposer et disparaître progressivement de la composition de l'adhésif (cas des peroxydes), ou par leur sensibilité à l'humidité par exemple (isocyanates) ne
 25 plus assurer leur fonction d'agent de réticulation ou d'allongement de chaînes moléculaires.

Les conditions de stockage de transport ou de manipulations sont rendues d'autant plus difficiles par l'instabilité de ces composants réactifs.

Nous nommerons "phases" les parties de l'adhésif sous formes de voiles , grilles, ou de
 30 films.

En fonction de ces critères il nous est apparu plus aisé à travers plusieurs compositions d'adhésifs d'adapter la réactivité chimique afin de contrôler les taux de réticulation ou d'allongement de chaînes d'un système composé de deux phases superposées ou
 35 interpénétrées.

Ainsi nous avons pu développer des adhésifs réactifs avec des taux de réticulation ou des allongement de chaines plus ou moins importants et qui ont permis d'augmenter les tenues en température et chimiques des joints de colle.

5 Nous désignerons par compositions (A) les compositions de la phase (A) de l'adhésif sous forme de web, film, nets ou d'un réseau interpénétré avec la phase (B).

Les compositions (A) sont essentiellement constituées de polymères du type COPA (copolyamides) possédant des fins de chaines réactives aminés.

Nous désignerons par compositions (B) les compositions de la phase (B) de l'adhésif sous forme de web, film, nets ou d'un réseau interpénétré avec la phase (A).

10 La composition (B) est constituée d'une phase majoritaire en poids (B1) de la composition (B) de polymères tels, les copolyamides, les polyesters, les phénoxy ne possédant pas de fonctions réactives avec une phase minoritaire en poids (B2) constituée de résines époxydiques comportant des sites réactifs oxirane. Les phases (B1) et (B2) peuvent être associées par simple mélange mécanique à froid, ou sous forme
15 de compound à chaud. Ces deux mélanges étant ensuite transformés par extrusion sous forme de webs, de nets, ou de films.

Lors du contact à froid des deux phases (A) et (B) aucune réaction chimique ne se produit. Lors du collage à chaud et sous pression les deux phases se mélangent et peuvent réagir ensemble soit en créant des allongements de chaines moléculaires soit
20 en formant un réseau réticulé plus ou moins dense en fonction des compositions des phases (A) et (B). Ces réactions chimiques sont contrôlées en fonction de la proportion de fins de chaines aminés de la phase (A) et de la proportion de sites réactifs oxirane contenus dans la phase (B).

25 Compositions de la phase (A) :

Il s'agit des copolyamides connus comme adhésifs du type "hot melt adhesives" (ou HMA). Le point de fusion de ces CoPA (HMA) est généralement compris dans la gamme de 80 à 190°C, de préférence de 90 à 160°C. La composition en monomères et le ratio
30 en poids entre les monomères déterminent notamment les propriétés d'adhérence sur différents supports et la résistance chimique de ces CoPA. Ces propriétés des CoPA (HMA) sont déjà exploitées dans le textile, dans la fabrication de films, filaments, voiles ou grilles, de vernis, de peintures, d'encre et le revêtement de matériaux, notamment sous la forme de poudres fines de CoPA.

35 En fonction de la réactivité désirée les CoPA constituant la phase (A) comporteront des extrémités aminées (NH₂) ou acides (COOH). Une forte réactivité vis à vis de la phase (B) contenant par exemple des résines types époxydiques impliquera un nombre

important d'extrémités aminés (NH₂). Inversement une plus faible réactivité fera appel à un nombre d'extrémités acides plus important par rapport au nombre total d'extrémités acides et aminées.

5 Un mélange de plusieurs CoPA à différents taux de terminaisons acides et (ou) amines est envisageable.

De préférence la phase (A) sera composée majoritairement de CoPA (HMA) à terminaisons type aminées, les dits copolyamides comportant plus de 50% molaire d'extrémités aminées sur le nombre total d'extrémités aminées et acides du copolyamide.

10 Il est également possible d'adapter les extrémités des CoPA (HMA) par l'utilisation de composés polyfonctionnels au cours de la synthèse.

Par composé polyfonctionnel, on entend un composé ayant plus de 2 fonctions acide(s) et/ou amine(s). On peut citer à titre d'exemples, la diéthylène triamine (DETA); une polyéthertriamine, telle que la Jeffamine T403 ; la Bis(Hexaméthylène)Triamine ; l'EDTA

15 ; l'acide mellitique.

On utilise de préférence les composés monoamines et/ou diamines, pour obtenir des (co)polyamides conformes à l'invention qui possèdent des extrémités de chaîne majoritairement aminées. Lors de la synthèse de ces (co)polyamides, les réactions de condensation peuvent être effectuées avec un excès de fonctions aminées.

20 Par CoPA on entend les produits de polymérisation d'au moins deux monomères différents choisis parmi :

- les monomères de type aminoacides ou acides aminocarboxyliques, et de préférence

les acides alpha,oméga-aminoacides;

25 - les monomères de type lactames ayant de 3 à 18 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués ;

- les monomères de type « diamine. diacide » issus de la réaction entre une diamine aliphatique ayant de 4 et 36 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone et un diacide carboxylique ayant de 4 et 36 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone ; et

30 - leurs mélanges, avec des monomères à nombre de carbone différent dans le cas de mélanges entre un monomère de type aminoacide et un monomère de type lactame.
Monomères de type aminoacides :

A titre d'exemples d'alpha,oméga-aminoacides, on peut citer ceux ayant de 4 à 18

atomes de carbone, tels que les acides aminocaproïque, 7-aminoheptanoïque, 11-aminoundécanoïque, N-heptyl-11-aminoundécanoïque et 12-aminododécanoïque.

Monomères de type lactames :

A titre d'exemples de lactames, on peut citer ceux ayant de 3 à 18 atomes de carbone

- 5 sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -diméthylpropiolactame, l'amylo lactame, le caprolactame aussi appelé lactame 6, le capryllactame aussi appelé lactame 8, l'oenantholactame et le lauryllactame aussi appelé lactame 12.

Monomères de type « diamine. diacide » :

- 10 A titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer les acides ayant de 4 et 36 atomes de carbone de carbone. On peut citer par exemple, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphoisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides
- 15 gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$, et l'acide tétradécanedioïque.

- On entend plus particulièrement par dimères d'acides gras ou acides gras dimérisés, le produit de la réaction de dimérisation d'acides gras (contenant généralement 18 atomes
- 20 de carbone, souvent un mélange d'acide oléique et/ou linoléique). Il s'agit de préférence d'un mélange comprenant de 0 à 15% de monoacides en C18, de 60 à 99% de diacides en C36, et de 0,2 à 35% de triacides ou polyacides en C54 ou plus.

- A titre d'exemple de diamine, on peut citer les diamines aliphatiques ayant de 4 à 36 atomes, de préférence de 4 à 18 atomes, pouvant être aryliques et/ou cycliques
- 25 saturées. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine (abrégée « Pip »), l'aminoéthylènepiperazine, la tétraméthylène diamine, roctaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPMD), la bis(aminocyclohexyl)
- 30 méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM), la méthaxylyènediamine, et le bis-p aminocyclohexylméthane.

A titre d'exemples de monomères de type « diamine. diacide », on peut citer ceux résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine avec un diacide C6 à C36, notamment les monomères : 6.6, 6.10, 6.11, 6.12, 6.14, 6.18. On peut citer les monomères résultant de la condensation de la décanediamine avec un diacide C6 à C36, notamment les monomères : 10.10, 10.12, 10.14, 10.18.

A titre d'exemples de copolyamides formés à partir des différents types de monomères décrits ci-dessus, on peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux acides alpha,oméga-aminocarboxyliques ou de deux lactames ou d'un lactame et d'un acide alpha,oméga-aminocarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha,oméga-aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et d'au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent.

A titre d'exemples de copolyamides, on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryllactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique (PA 6/6.6), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique (PA 6/12/6.6), des copolymères de caprolactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide azélaïque, d'acide 11-aminoundécanoïque, et de lauryllactame, (PA 6/6.9/11/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine, d'acide 11-aminoundécanoïque, de lauryllactame (PA 6/6.6/11/12), des copolymères d'hexaméthylène diamine, d'acide azélaïque, et de lauryllactame (PA 6.9/12), des copolymères de caprolactame et d'acide 11-aminoundécanoïque (PA 6/11), des copolymères de lauryllactame et de capryllactame (PA 12/8), des copolymères de capryllactame et de caprolactame (PA 8/6), des copolymères de lauryllactame et de capryllactame (PA 12/8), des copolymères de lauryllactame et d'acide 11-aminoundécanoïque (PA 12/11).

30 COMPOSITIONS DE LA PHASE (B) :

La composition de la Phase (B) comprend une partie majoritaire (B1) représentant 51 à 99% en poids et préférentiellement 70 à 95% en poids et d'une phase minoritaire (B2) représentant 1% à 49% en poids et préférentiellement 5% à 30% en poids de la composition totale.

35 La partie (B1) est constituée de polymères types (Hot Melt Adhesive) parmi lesquels

on nommera les polymères du type Polyester et (ou) Copolyester, les CoPA (Copolyamide Hotmelt), et les résines du type Phénoxy.

Les polymères constituant la partie majoritaire (B1) sont utilisés séparément, cependant la demanderesse n'exclut pas la possibilité d'utiliser un mélange de deux ou plusieurs polymères en fonction des caractéristiques de collage à atteindre. Exemple un mélange d'un polymère Copolyamide avec une résine du type phénoxy pour l'amélioration de l'adhérence sur un support métallique.

PARTIES MAJORITAIRES (B1) DE LA PHASE (B) :

Les polymères polyester et/ou Copolyester

10 Les polymères polyester et/ou Copolyester sont connus selon l'homme de l'art et décrits dans les brevet US. N ° 3,932,326. 3,505,293; 3,502,620; 3,668,277; 3,669,921; 3,682,863; 3,699,187, 3,423,281; Publication défensive T925,005; et Hill et al Journal of Polymer Science, Vol. 3 (5), (1948), pages 609-629. Les polyesters utilisés par exemple comme adhésifs thermofusibles sont préparés à partir d'acides dicarboxyliques et de diols .Les polyester sont formulés par exemple à partir d'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique, de 1,4-butanediol.

Les Copolyamides (HMA)

Les Copolyamides (HMA) constituant la partie majoritaire de la phase (B) sont identiques à ceux décrits pour la composition de la phase (A). De manière à ne pas réagir avec la partie minoritaire (B2) comportant des sites réactifs du type époxydique, les fins de chaines sont de préférence du type acide COOH et /ou les groupements d'extrémités amine seront neutralisées par un acide de Brønsted à base de phosphore (« acide P »).

Par acide de Brønsted à base de phosphore, on entend tout acide comprenant du phosphore et susceptible de céder un proton c'est-à-dire un ion H⁺ en milieu aqueux. L'acide de Brønsted à base de phosphore comprend notamment au moins un des acides suivants : acide hypophosphoreux H₃P₀₂, acide phosphoreux H₃P₀₃, acide phosphorique H₃P₀₄, acide perphosphorique H₃P₀₅ et leurs dérivés tels que l'hypophosphite de sodium NaH₂P₀₂, l'hypophosphite de potassium KH₂P₀₂, et leurs mélanges.

30 De même et de façon à limiter toute réaction de la phase (B1) avec la phase (B2) constituée de résines époxydiques, il est également possible d'adapter lors de la

synthèse les extrémités des chaînes COPA (HMA) par des limitateurs de chaînes. Par composés limitateurs de chaînes, on entend des composés monofonctionnels ayant une fonction réactive acide tels à titre d'exemples, l'acide acétique, l'acide laurique, l'acide stéarique, les monoacides insaturés tels les acides acrylique, méthacrylique, cinnamique, crotonique, citraconique, itaconique, vinylacétique, undécylénique, maléique, fumarique, 5-norbornène-2 acrylique, 3-furan-2 acrylique, 3-pyrrole-2 acrylique, N-allyl aminobenzoïque N-acryloyl aminobenzoïque, N-méthacryloyl aminobenzoïque, acryloyloxybenzoïque, méthacryloyloxybenzoïque, N-acryloyl ou N-méthacryloyl p- aminophénylacétique, N-allyl amino-11-undécanoïque. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de deux ou plusieurs de ces acides. On peut aussi utiliser les sels et les esters de ces acides.

La partie acide de ces composés monofonctionnels réagit avec les fins de chaînes aminées, empêchant ainsi toute réactivité avec des résines époxydiques.

Les résines phénoxy :

Les résines phénoxy sont des polyéthers hydroxylés linéaires possédant des terminaisons alpha glycol. Les résines phénoxy ont des masses moléculaires moyennes en poids élevées de l'ordre de 25000 à 60000.

La formule chimique générale est décrite figure 2.

Figure 2 :



20

Où "n" représente le nombre de motifs répétitifs

Ces résines sont par exemple commercialisées par les sociétés Inchem Gabriel chemistry) et Mitsubishi respectivement sous les noms commerciaux : Résines Phénoxy – PKHA,PKHB,PKHC,PKHH,PKHJ,PKFE (Inchem) et résines Phénoxy 1256,4250,4275,1256B40,YX8100BH30,YX6954BH30(Mitsubishi). Sans exclure l'ensemble de ces références et pour des raisons de facilité de transformation particulièrement sous formes de voiles (webs) les résines et/ou les mélanges de résines comportant des basses moléculaires en poids seront préférées.

25

PARTIE MINORITAIRE B2 DE LA PHASE B

- 5 La partie (B2) est constituée d'un polymère ou d'un mélange de plusieurs polymères époxydes encore appelés d'une manière générale "résines époxy ou polyépoxydiques ou époxydiques"

On désignera par "résine époxydique" tout composé organique possédant au moins deux fonctions du type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle.

- 10 Dans la structure chimique générale décrites (Figure 1) , n représente le nombre de sous unités polymérisées, pouvant varier entre 0 à environ 25. En fonction de n les résines époxydiques se présentent sous forme d'un liquide très visqueux ($n < 2$) ou sous forme solide $n > 2$ (figure 2)

Figure 1

- 15 Fonction oxirane

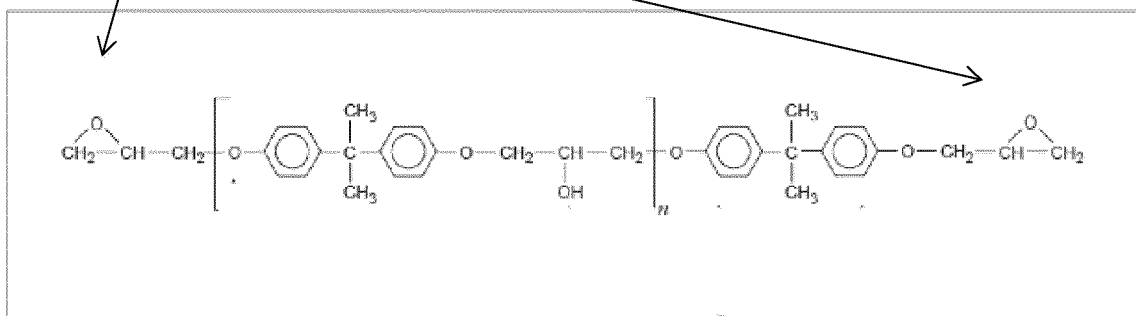


Figure 2

Physical State	Liquids	Semisolids	Solids			
n Average Value	0	0.3	0.8	1.8	4.9	10.9
Average Molecular Weight	340	440	610	955	2,010	4,050

Sans exclure les résines époxydiques liquides, on préférera les résines époxydiques qui sont solides à température ambiante et de préférence des produits de réaction de l'épichlorhydrine avec du bisphénol A et / ou produits de réaction de l'épichlorhydrine avec du bisphénol F. Il est également possible d'utiliser des résines époxydiques polyfonctionnelles contenant plusieurs fonctions oxirane telles les résines novolac. (exemples :TGAP : TriGlycidyle p-amino phenol et TGDDM Tetraglycidylether of 4,4'diaminodiphenyl methane).

La chimie et les structures des différentes familles de résines époxydiques sont décrites dans " Epoxy Resin adhesive" (chapitre 19-Handbook 1990) – Allan.R.MEATH- Dow Chemical (USA)-Freeport ;Texas.

Il n'est pas exclu d'introduire des catalyseurs pour accélérer la réaction entre la partie (A) et la partie (B), en exemple des amines de faibles masses moléculaires dans la partie (A) et de catalyseurs acide (acide salicylique) dans la partie (B)

EXEMPLES :

Dans tous les exemples une éprouvette témoin ne contenant pas la partie résine époxydique minoritaire est testée en parallèle.

Exemple 1 :

Composition de la partie (A) :

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 160°C DIN EN 1133 : 195

Composition de la partie (B) :

Mélange à chaud des parties majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

5 **Partie majoritaire (B1) :**

Composée à 60% en poids d'un copolyester de caractéristiques suivantes :
Point de fusion (DSC): 120-130°C

10 Melt Flow Index (MFI) :160°C/21.2N :110-120g/10mn

Partie minoritaire (B2) : composée à 40% en poids d'une résine époxydique

de caractéristiques suivantes :

15

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

20 **Conditions expérimentales et complexe de collage**

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m²

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m²

25

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

30

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

Exemple 2 :

35

Composition de la partie (A) :

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/

40

kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

45

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 160°C DIN EN 1133 : 195

Composition de la partie (B) :

Mélange à chaud des parties majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

50

Partie majoritaire (B1) :

Constitué à 90% en poids d'un copolyamide dont les extrémités
de chaînes sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques
5 sont les suivantes :

10 Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125 °C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 130 °C DIN EN 1133 :10-15

15 **Partie minoritaire (B2)** Constitué à 10 % d'une résine époxydique de
caractéristiques suivantes :

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

20 Viscosité à 25 °C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

Conditions expérimentales et complexe de collage

25 La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m²

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m²

30 Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm
d'épaisseur

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150 °C, puis
refroidies à température ambiante (20 °C).

35 **Exemple 3 :**

Composition de la partie (A) :

40 Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/
kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130 °C

45 Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 160 °C DIN EN 1133 : 195

Composition de la partie (B) :

50 Mélange à chaud des parties Majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et
(B2)

Partie majoritaire (B1) :

Constitué à 85 % en poids d'un copolyamide dont les extrémités

de chaines sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques sont les suivantes :

5

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 130°C DIN EN 1133 :10-15

10

Partie minoritaire (B2) Constitué à 15 % en poids d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

15

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

Conditions expérimentales et complexe de collage

20

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m²

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m²

25

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis

30

refroidies à température ambiante (20°C).

Exemple 4 :

35

Composition de la partie (A) :

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/

kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

40

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 160°C DIN EN 1133 : 195

45

Composition de la partie (B) :

Mélange à chaud des parties Majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

50

Partie majoritaire (B1) :

Constitué à 70 % en poids d'un copolyamide dont les extrémités

de chaines sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques

sont les suivantes :

- 5 Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125°C
 Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 130 °C DIN EN 1133 :10-15

10

Partie minoritaire (B2)

Constitué à 30 % d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

- 15 Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 1700-2300
 Viscosité à 25 °C Cp : ASTM D445 : 50-100
 Point de fusion °C ASTM D3461 : 120 - 130

20

Conditions expérimentales et complexe de collage

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m²

- 25 La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m²

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

- 30 Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

Exemple 5 :

35

Composition de la partie (A) :

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/

- 40 kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

45

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 160 °C DIN EN 1133 : 195

Composition de la partie (B) :

Mélange à chaud des parties Majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

50

Partie majoritaire (B1) :

Constitué à 70 % en poids d'un copolyamide dont les extrémités

de chaînes sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques sont les suivantes :

5

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm³/10mn à 130°C DIN EN 1133 :10-15

10

Partie minoritaire (B2)

Composée d'un mélange de deux résines époxydiques respectivement

15

de 5 % en poids d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

20

et de 25% en poids d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 1700-2300

25

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 50-100

Point de fusion °C ASTM D3461 : 120 - 130

30

Conditions expérimentales et complexe de collage

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m²

35

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m²

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

40

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

Exemple 6 :

45

Idem exemples 1 à 5 avec les conditions expérimentales et complexe de collage suivants :

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m²

50

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m²

Les deux parties sont mises en contact et placées **entre deux tissus de polyester 0.3 mm d'épaisseur**

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

5

10

Exemple 7 :

Idem exemples 1 à 6 avec les conditions expérimentales et complexe de collage suivants :

15

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m²

La partie (B) est transformée sous forme de web de grammage 20g /m²

20

Les deux parties sont mises en contact et placées **entre deux tissus de polyester et/ou coton**

0.3 mm d'épaisseur

25

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

30

Tests de pelage à chaud

Tests de pelage à chaud effectué sur les exemples 1 à 7

35

Ce test est effectué 24heures après collage

Les deux bras des éprouvettes sont mises sous tension avec un poids de 20g et placées verticalement dans une étuve.

40

On augmente progressivement la température de l'étuve de 0.5 degrés par minute dans un intervalle de 70°C à 180°C.

45

Résultats :

On ne constate aucune séparation des bras d'éprouvettes jusqu'à une température de 180°C , contrairement au témoin ne contenant pas de parties minoritaire (B1) et pour

50

lesquelles on observe une séparation complète des supports

REVENDEICATIONS

REVENDEICATIONS

1. **Structures multiphasiques d'adhésifs thermo-réticulables** destinés au collage de deux matériaux, lesdites structures étant constituées de deux ou plusieurs phases superposées ou interpénétrées et dont les compositions respectives (A) et (B) peuvent **réagir ensemble par contact lors d'un procédé d'assemblage** en présence de chaleur et d'une éventuelle pression pour former un joint de colle réticulé ou très visqueux à chaud, caractérisées en ce que :
 - ladite composition (A) est majoritairement composée de copolyamides (CoPA) comportant des fins de chaînes aminées ou acides de type COOH, et
 - **ladite composition (B) est constituée d'une partie majoritaire (B1) en poids constituée de polymères tels que les copolyamides, les polyesters, les phénoxy ne possédant pas ou peu de fonctions réactives ; et d'une partie réactive minoritaire (B2) en poids choisie parmi les résines époxy ou polyépoxydiques ou époxydiques.**
2. Structures selon la revendication 1 caractérisées en ce que les phases de compositions (A) et (B) se présentent sous forme de films, de mailles (nets) ou de non tissés (webs).
3. Structures selon la revendication 2 caractérisées en ce que les phases de compositions (A) et (B) qui se présentent sous forme de films, de mailles (nets) ou de non tissés (webs) peuvent, indépendamment de leurs structures, être associées en systèmes biphasiques ou multiphasiques.
4. Structures selon la revendication 3 dans lesquelles les phases de compositions (A) et (B) qui se présentent sous forme de non tissés (webs), sont caractérisées en ce que ces structures peuvent être constituées de réseaux interpénétrés (A) et (B).
5. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles les fins de chaînes aminées des copolyamides de la composition (A) comprennent plus de 50% molaire d'extrémités aminées sur le nombre total d'extrémités aminées et acides du copolyamide.**
6. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles les fins de chaînes aminées des copolyamides de la composition (A) ont été modifiées par l'utilisation de composés polyfonctionnels aminés au cours de la synthèse.**
7. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est constituée d'une partie majoritaire (B1) représentant 70% à 95% de la composition totale (B) et d'une partie réactive minoritaire en poids (B2) représentant 5% à 30% de la composition totale (B).**
8. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la partie majoritaire (B1) est du type copolyamides (CoPA HMA), les dits copolyamides possédant des fins de chaînes acides.
9. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la partie majoritaire (B1) est de type copolyamides (CoPA HMA), les dits copolyamides possédant des fins de chaînes neutralisées par un acide de Brønsted, et /ou par des limitateurs de chaînes composés d'acides monofonctionnels et/ou de mono acides insaturés.**

10. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la partie majoritaire (B1) est constituée d'un mélange de résines polyester et/ou phénoxy et/ou copolyamide.**
11. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la partie minoritaire (B2) est constituée de résines époxydiques : composés organiques possédant au moins deux fonctions du type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle.**
12. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est obtenue par mélange mécanique et/ou compoundage des parties majoritaires (B1) et minoritaires (B2).**
13. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles est incorporé un catalyseur type amine dans la composition (A).**
14. **Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles est incorporé un catalyseur type acide dans la composition (B).**

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2005/061640 A1 (ARKEMA [FR]) 7 juillet 2005 (2005-07-07)

US 5 952 071 A (RIJSDIJK HENK [BE] ET AL) 14 septembre 1999 (1999-09-14)

WO 00/71343 A1 (REICHHOLD INC [US]; ILKKA JOHN ROBERT [US]; YU HAIBIN [US]) 30
novembre 2000 (2000-11-30)

GB 2 135 673 A (RAYCHEM LTD) 5 septembre 1984 (1984-09-05)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT