

(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
23 octobre 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/125521 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09J 4/00 (2006.01) *C09J 125/08* (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01) *C09J 133/12* (2006.01)
C09J 109/00 (2006.01) *C09J 5/00* (2006.01)
C09J 111/00 (2006.01) *C08F 290/04* (2006.01)
C09J 123/20 (2006.01)

(74) Mandataire : **FLESSELLES, 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, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2008/054097

(22) Date de dépôt international : 4 avril 2008 (04.04.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

07/02485 5 avril 2007 (05.04.2007) FR
07/05492 26 juillet 2007 (26.07.2007) FR

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

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **CURET, Arnaud** [FR/FR]; 1, rue du château, F-60300 Fontaine Chaalis (FR). **DAVID, Régis** [FR/FR]; 403, avenue Roger Salengro, F-92370 Chaville (FR).

Déclaration 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*

(54) Title: COMPOSITION FOR STRUCTURAL ADHESIVE

(54) Titre : COMPOSITION POUR ADHESIF STRUCTURAL

(57) Abstract: The invention relates to a composition for an acrylic structural adhesive containing a mixture of block copolymers, of elastomer and of elastomeric polymer particles.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une composition pour adhésif structural acrylique contenant un mélange de copolymères blocs, d'élastomère, et de particules polymériques élastomériques.



WO 2008/125521 A1

COMPOSITION POUR ADHESIF STRUCTURAL

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

5

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
10 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, même s'ils présentent certains désavantages. De fait, le lien créé lors de
15 la polymérisation de l'adhésif (prise) est souvent rigide lorsqu'une bonne résistance mécanique est nécessaire. Ainsi, si l'élasticité de l'adhésif est insuffisante, une rupture peut être constatée lorsque les deux pièces liées l'une à l'autre sont amenées à subir des forces les éloignant l'une de l'autre. Il existe des adhésifs présentant une bonne élasticité, mais ils ont souvent une faible résistance
20 mécanique.

Il est donc nécessaire d'identifier des adhésifs structuraux présentant à la fois une bonne résistance mécanique (notamment une résistance au cisaillement) et une élasticité satisfaisante. Par ailleurs, il est important que ces qualités soient observées sur différents types de matériaux, et notamment sur le métal et sur les
25 matériaux composites. Enfin, il est important que ces adhésifs présentent une viscosité importante, afin de pouvoir être appliqués sur de grandes longueurs sur des surfaces verticales ou surplombantes sans glisser ou couler avant l'application de la seconde surface à faire adhérer. Ce phénomène est particulièrement ennuyeux quand un long temps de travail est nécessaire.

30 Ce phénomène de glissement réduit par exemple l'utilisation d'adhésifs à base acrylique pour les applications d'adhésion de longs objets sur des panneaux. Le fait d'essayer d'utiliser ces adhésifs peut augmenter le temps de construction, ou compliquer le procédé de fabrication.

La mise au point d'adhésifs permettant une telle utilisation permettrait de simplifier les procédés demandant une adhésion de deux grandes surfaces, de varier les matériaux de construction et d'accélérer ces procédés.

5 La présente invention se propose de résoudre les problèmes énoncés ci-dessus en fournissant une composition adhésive utilisable dans un adhésif structural présentant un allongement à la rupture supérieur ou égal à 80 %, ainsi qu'une résistance au cisaillement par traction supérieure ou égale à 10 MPa sur aluminium. De plus, les adhésifs selon l'invention possèdent une rhéologie telle qu'il est
10 possible d'appliquer une épaisseur d'au moins 3 à 5 mm, de préférence d'au moins 6 à 8 mm, des adhésifs selon l'invention sur une surface verticale métallique lisse sans qu'elle ne coule sous l'effet de la gravité, avant la fin de la polymérisation.

Les adhésifs selon l'invention sont constitués d'une composition selon l'invention et d'un second composant contenant un initiateur de polymérisation
15 (catalyseur). La composition selon l'invention est mélangée avec le second composant sur la surface verticale et l'on observe l'épaisseur maximale pour laquelle la gravité ne fait pas s'effondrer l'adhésif avant polymérisation.

D'une façon générale, la présente invention permet d'ajuster la rhéologie d'adhésifs structuraux, en maintenant un allongement de 80 % minimum.

20

Les adhésifs structuraux sont composés de deux éléments à savoir un élément catalyseur servant à mettre en œuvre la polymérisation de l'autre élément qui contient des monomères.

L'invention se rapporte ainsi à une composition utilisable dans un adhésif
25 structural, comprenant :

- (a) au moins un monomère ester méthacrylate
- (b) au moins un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et au moins un second monomère
- (c) au moins un élastomère choisi de telle sorte que son paramètre de
30 solubilité d'Hildebrand soit compatible avec les paramètres de solubilité d'Hildebrand du copolymère bloc utilisé,
- (d) des particules formées d'une coquille thermoplastique et d'un cœur élastomérique.

La composition selon l'invention est ainsi utilisée avec un catalyseur de polymérisation.

De préférence, le copolymère bloc (b) est choisi parmi un copolymère bloc
5 contenant du styrène et de l'isoprène, un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et du butadiène ou de l'éthylène, et les mélanges de ceux-ci.

Dans un mode de réalisation préféré, le monomère ester (a) est un monomère méthacrylate. On choisit de préférence un monomère méthacrylate dans
10 lequel la partie alcool présente une chaîne linéaire courte (c'est-à-dire ayant un ou deux atomes de carbones). Ainsi, les monomères préférés selon l'invention sont le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

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

Des mélanges de ces esters peuvent également être utilisés. Le pourcentage
20 en poids de méthacrylate dans la composition 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 composition contient également au moins un monomère ester acrylique (e) dans lequel la partie alcool présente une
25 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 composition contienne au plus 10 %, de façon plus préférée au plus 8%, voire au plus 5% en poids au total de ces
30 monomères acryliques à chaîne longue. Dans un mode de réalisation particulier, la composition comprend un mélange de deux monomères esters acryliques à chaîne longue. De façon préférée, lorsque la composition ne contient qu'un seul monomère ester acrylique (e), 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 composition contient un mélange de ces esters (e). Dans ce cas, on préfère que chacun soit au plus présent à 5 %.

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

La composition selon l'invention comprend également un ou plusieurs différents copolymères bloc. Ainsi, elle peut contenir un copolymère bloc styrène – isoprène – styrène (SIS), un copolymère bloc contenant du styrène et du butadiène ou de l'éthylène, ou des mélanges de ceux-ci.

10 Lorsque la composition contient un copolymère bloc contenant du styrène et du butadiène, il peut être un copolymère styrène – butadiène – styrène (SBS) ou un copolymère styrène – isoprène – butadiène – styrène (SIBS) tel le Kraton MD6455 (entreprise Kraton Polymers) décrit par Dr. Donn DuBois et al., au congrès Adhesives & Sealants Council Meeting, Louisville, KY, 9-12 octobre 2005.

15 Lorsque la composition contient un copolymère bloc contenant du styrène et de l'éthylène, il peut être un SEBS (copolymère styrène-éthylène/butylène-styrène) ou un SEPS (copolymère styrène-éthylène/propylène-styrène). Ces composés sont disponibles dans la gamme Kraton G (Kraton Polymers).

De manière préférée, le styrène est présent dans une proportion comprise
20 entre 15 et 50 %, de façon plus préférée entre 22 et 40 %, de façon encore plus préférée environ 28-33 % en poids du copolymère SBS. Il est présent dans une proportion comprise entre 12 et 24 %, de manière plus préférée à environ 18-19 % en poids dans les copolymères SIS ou SIBS.

Lorsque la composition contient un mélange de deux copolymères blocs (par
25 exemple un SIS et un SIBS), la proportion relative SIS / SIBS varie de préférence dans un rapport de 4 : 1 (en poids dans la composition) à 1,5 : 1. La proportion préférée de SIS par rapport au second copolymère bloc est d'environ 3 : 1 ou 3,3 : 1. On peut toutefois également utiliser un mélange de SIS et de SBS dans les mêmes proportions relatives que le mélange SIS / SIBS. On peut également utiliser
30 un mélange de SIS, SIBS et SBS. On peut également rajouter un autre copolymère bloc à l'un de ces mélanges.

Les copolymères blocs SIS, SBS ou SIBS utilisables selon l'invention sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont notamment produits par l'entreprise

Kraton Polymers (Houston, Texas, USA). Ainsi, on peut utiliser le SIS Kraton D1160 décrit dans US 20050238603 ou le Kraton D1161, le SBS Kraton D1102 décrit dans US 5,106,917 et le SIBS Kraton MD6455 ou Kraton MD 6460.

L'homme du métier sait sélectionner d'autres copolymères blocs SIS, SIBS, 5 SBS utilisables dans la composition selon l'invention, parmi ceux existants, en fonction notamment de leur facilité de dissolution dans les monomères utilisés, ou de leur résistance mécanique en traction.

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 10 ou des copolymère(s) bloc élastomérique(s).

Dans un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention contient un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et de l'isoprène et au moins un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et du butadiène, soit un mélange SIS / SIBS, un mélange SIS / SBS, ou un mélange SIS / SIBS / 15 SBS.

Dans un autre mode de réalisation, la composition selon l'invention contient un seul copolymère bloc élastomérique, contenant du styrène et de l'isoprène, soit un SIS.

Dans un autre mode de réalisation, la composition selon l'invention contient 20 un seul copolymère bloc élastomérique, contenant du styrène et du butadiène, choisi parmi un SIBS ou un SBS.

La composition selon l'invention contient également au moins un élastomère choisi de telle sorte qu'il soit compatible en solution avec le ou les 25 copolymères blocs utilisés. 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). De préférence, 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.

30 En particulier, il est choisi de telle sorte que son paramètre de solubilité d'Hildebrand soit compatible avec les paramètres de solubilité d'Hildebrand des copolymères blocs 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. En

particulier, le paramètre de solubilité d'Hildebrand de l'élastomère est compris entre 8 et 9. On utilise ainsi de préférence des élastomères de type polybutadiène (que l'on choisit alors préférentiellement liquide et fonctionnalisé, par exemple à terminaison vinylique, contenant un group ester, tel le polybutadiène Hycar VTB 5 2000x168 de Emerald Performance Materials (EPM) (Cuyahoga Falls, Ohio, USA), ou le Ricacryl 3801 de Sartomer), ou polyisoprène. On peut également utiliser du polychloroprène (Neoprène AD10, DuPont, USA). Ces élastomères peuvent être utilisés seuls, ou en tant que mélanges (on peut ainsi notamment utiliser un mélange de polybutadiène fonctionnalisé et de polychloroprène, ou un mélange de 10 polybutadiène fonctionnalisé et de polybutadiène non-fonctionnalisé tel le Hycar CTB 2000x162 (EPM)).

Cet élément (c) est favorablement présent à une quantité comprise entre 4 et 20 %, de préférence entre 6 et 15 % en poids dans la composition selon l'invention, de façon plus préférée entre environ 8 et 12 %.

15 Les proportions relatives du mélange copolymères blocs et de l'élastomère sont comprises entre 4 : 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.

20 La composition selon l'invention contient également des particules polymériques élastomériques. Ces particules sont appelées « core-shell » en anglais, sont bien connues de l'homme du métier, et sont 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 25 copolymérisé avec du styrène, ou à base acrylique. On peut notamment citer, dans la mise en œuvre de l'invention, les polymères acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), méthacrylate-butadiène-styrène (MBS), méthacrylate-acrylonitrile-butadiène-styrène (MABS) et les mélanges de ceux-ci.

Ces particules contiennent un cœur élastomérique réticulé, entouré d'une 30 coquille thermoplastique, souvent un polymère de méthacrylate de méthyle (PMMA). Les brevets US 3,985,703, US 4,304,709, US 6,433,091, EP 1256615 ou US 6,869,497 décrivent notamment de telles particules, qui sont ainsi bien connues de l'homme du métier.

On préfère notamment des particules modificatrices d'impact, et en particulier les MBS modificateurs d'impact (MBS impact modifiers). Dans un mode 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
5 également de préférence une résistance au craquement induit par les chocs.

Les polymères core-shell sont disponibles auprès de multiples entreprises. On peut ainsi citer GE Plastics ou Arkema (Paris, France). Les particules préférées sont notamment de type Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920 ou C859 d'Arkema, les MBS C301 et C303H étant préféré. On peut aussi utiliser le
10 Durastrength D300 ou D340 d'Arkema, présentant un cœur acrylique entouré d'une enveloppe PMMA. De même, 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
15 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
20 et 15 % en poids.

La composition selon l'invention peut également contenir un monomère acide tel qu'un monomère acide polymérisable par radicaux libres connu dans l'art du type acide carboxylique insaturé, acide maléique, acide crotonique, acide
25 isophtalique, acide fumarique. On peut également ajouter de l'isobornyl acrylate (IBXA), du 2-hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA), du 2-hydroxypropyl-méthacrylate (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
30 HPMA. On préfère l'acide méthacrylique ou l'acide acrylique. On ajoute entre 2 et 10 % de ce composé, de préférence entre 3 et 5 %.

Ainsi que vu plus haut, la composition selon l'invention peut également contenir d'autres élastomères tels un polychloroprène, tel que le Néoprène AD10 (Dupont, Etats-Unis).

La composition selon l'invention peut également contenir, dans ses modes
5 de réalisations préférés, au moins un composé supplémentaire choisi parmi un accélérateur de polymérisation, un agent de rhéologie, un promoteur d'adhésion.

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
10 2,2'-(p-tolylimino)diéthanol.

L'agent de rhéologie sert à améliorer 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 6200 ou le Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals Ltd, Japon). Cet agent de rhéologie est typiquement
15 utilisé dans une quantité ne dépassant pas 2 ou 3 % en poids de la composition.

Dans le cadre de la composition selon l'invention, on préfère que le promoteur d'adhésion à base d'ester de phosphate soit méthacrylé. En particulier, on utilise un promoteur d'adhésion à base d'ester de phosphate qui est l'ester phosphate 2-hydroxyéthyl de méthacrylate. Il peut notamment être obtenu sous le
20 nom de Genorad 40 (Rahn AG, Zürich, Suisse). De tels promoteurs d'adhésion sont bien connus dans l'art, et sont notamment décrits dans US 4,223,115. On peut ainsi citer le 2-méthacryloyloxyethyl phosphate, le bis-(2-méthacryloyloxyethyl phosphate), le 2-acryloyloxyethyl phosphate, le bis-(2-acryloyloxyethyl phosphate), le méthyl-(2-méthacryloyloxyethyl phosphate), l'éthyl-(2-méthacryloyloxyethyl
25 phosphate), un mélange d'esters mono and di-phosphate de 2-hydroxyéthyl de méthacrylate (notamment celui connu sous le nom de T-Mulz 1228 (Harcros Organics, Kansas City, US)) et les composés apparentés ou dérivés.

D'autres éléments tels que des charges minérales (TiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , phosphate de zinc), des agents résistants aux ultraviolets (tels que la 2-
30 hydroxyphenyltriazine, Tinuvin 400 de Ciba-Geigy), de la paraffine, des microbilles de verre peuvent également être ajoutés à la composition selon l'invention. Des inhibiteurs de polymérisation à radicaux libres tels que le BHT, ou des

benzoquinones comme la naphthoquinone, l'hydroquinone ou l'éthylhydroquinone peuvent aussi être ajoutés pour augmenter la durée de vie de la composition.

Il est connu que les adhésifs structuraux sont formés de deux éléments qui sont une composition selon l'invention et un agent catalyseur permettant la polymérisation et la prise de l'adhésif. Ces deux éléments sont stockés dans deux
5 compartiments différents et sont mélangés lors de l'application de l'adhésif. De tels adhésifs sont également objets de l'invention.

Cet agent catalyseur est un initiateur de polymérisation à radicaux libres, en particulier à base de peroxyde, et est bien connu dans l'art. On peut notamment
10 choisir le peroxyde de benzoyle, le tertbutylperoxybenzoate, l'hydroperoxyde de cumène. On préfère lorsque l'agent catalyseur contient entre 5 et 40 % en poids de peroxyde, en particulier environ 20 % en poids de peroxyde. On utilise notamment une pâte contenant environ 20 % de peroxyde de benzoyle.

On utilise l'agent catalyseur dans un ratio de 1 : 1 à 1 : 30, de préférence de
15 1 : 5 à 1 : 30 de façon encore plus préférée environ 1 : 10 par rapport au second élément qui est la composition selon l'invention.

L'invention est donc basée sur le fait que l'utilisation combinée d'un copolymère bloc élastomérique choisi parmi un copolymère bloc contenant du
20 styrène et de l'isoprène, un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et du butadiène ou de l'éthylène, et les mélanges de ceux-ci, d'un élastomère liquide fonctionnalisé choisi de telle sorte que son paramètre de solubilité d'Hildebrand soit compatible avec les paramètres de solubilité d'Hildebrand desdits copolymères blocs élastomériques et des particules polymériques élastomériques à base de
25 butadiène et styrène permet d'obtenir une composition pour un adhésif structural qui présente un allongement à la rupture supérieur ou égal à 80%, de façon plus préférée à 100 % et une résistance au cisaillement par traction supérieure ou égale à 10, 15, voire à 17 MPa (sur aluminium), ainsi qu'une viscosité importante. Cette résistance au cisaillement peut être ajustée par la quantité ajoutée de promoteurs
30 d'adhésion ou de monomères acides, tels que mentionnés ci-dessus.

Ce résultat est totalement inattendu, car cet adhésif présente ainsi des propriétés bien supérieures à celles décrites dans l'art. Ainsi, le brevet US 6,433,091 suggère d'utiliser des polymères « core shell » dans des adhésifs structuraux et cite

les MABS, MBS, et ABS. Toutefois, aucune des compositions décrites dans ce brevet ne comprend tous les éléments de la composition selon l'invention.

De même, EP 1256615 est silencieux sur la résistance au cisaillement des adhésifs décrits, la seule donnée étant bien inférieure aux propriétés des
5 compositions selon l'invention.

Par ailleurs, cet adhésif présente également une excellente résistance mécanique lorsqu'il est utilisé sur un matériau composite. De fait, il est courant que les résistances mécaniques observées sur métal ne soient pas toujours répétées sur
10 matériau composite.

L'utilisation d'une composition selon l'invention permet donc d'effectuer des collages de métaux, plastiques, matériaux composites sur du composite et trouve ainsi son application notamment dans le domaine de la construction de silos, de bateaux ou de remorques de camions. On peut également l'utiliser dans le
15 domaine de la construction automobile, ou le domaine ferroviaire.

Ainsi, la composition permet l'adhésion 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
20 / plastique, métal / bois, bois / plastique, bois / composite, bois / bois, plastique / composite, plastique / plastique ou composite / composite.

La composition selon l'invention est ainsi particulièrement intéressante lorsqu'il convient de coller un matériau sur un matériau composite.

25 Les adhésifs structuraux méthacrylates souples à hautes performances mécaniques obtenus avec la composition selon l'invention sont résilients, résistent aux chocs et aux vibrations. Ils permettent de réaliser des assemblages par collage entre matériaux d'une même nature chimique ou différents par exemple : bétons, bois, céramiques, verres, ferrites, aluminium, aluminium anodisé, acier, acier
30 galvanisé, acier inoxydable, métaux peints, acier, cuivre, zinc, abs, pvc, polyester, acryliques, polystyrène, Gel Coat polyester ou époxydes, matériaux composites, composites renforcés de fibres de verre, stratifiés, nids d'abeilles, et de tout matériau peint ou laqué.

Ils peuvent également combler des jeux importants entre les substrats, d'épaisseurs, de rugosités, de planéités différentes et variables avec une meilleure répartition des contraintes. Cette propriété est augmentée du fait de la rhéologie de la composition selon l'invention.

5 En utilisant un principe dérivé du principe des cônes d'Abrams, avec des cônes de 4,5 cm de diamètre, on a mesuré la fermeté de compositions selon l'invention. La méthode des cônes d'Abrams est notamment utilisée dans le domaine des ciments et mortiers, et permet de mesurer l'affaissement d'un cône de béton sous l'effet de son propre poids. Plus cet affaissement est grand et plus le
10 béton est réputé fluide.

 On a observé que l'affaissement des formulations selon l'invention est faible, c'est-à-dire qu'elle se maintiennent sous l'effet de leur propre poids. Ainsi, on peut considérer que les adhésifs obtenus à partir des compositions selon l'invention se comportent comme des mortiers, car ils s'avèrent consistants et
15 pâteux. Du fait de leur nature pâteuse, on peut utiliser ces adhésifs comme des ciments ou mortiers afin de combler le jeu entre deux pièces, et de permettre l'adhésion entre deux pièces qui ne sont pas en contact direct, tout en gardant les propriétés des adhésifs thermoplastiques, c'est à dire notamment l'élasticité que n'a pas un mortier.

20 Ceci permet donc de réaliser des assemblages de grandes surfaces avec des jeux particulièrement élevés qui se maintiennent sans s'affaisser après l'assemblage avec des temps de prise plus ou moins long allant de quelques minutes à plus d'une heure. Ceci est notamment très intéressant dans la construction nautique, avec la réalisation d'assemblage de pont sur coque ou de joints congés pour le collage de
25 cloisons.

 Les compositions selon l'invention possèdent également un faible retrait, en particulier après assemblage d'un plastique thermoplastique sur un composite polyester. Le retrait observé avec les compositions selon l'invention est ainsi inférieur à 2% alors que les compositions de l'art antérieur présentent généralement
30 un retrait compris entre 5 et 7%.

 La consistance des compositions selon l'invention, conjuguée à leur faible retrait permet donc de les utiliser aisément pour obtenir des joints de colle particulièrement importants.

Par ailleurs, la souplesse de cette composition permet ainsi de reprendre les efforts des dilatations différentielles entre les substrats sur des longueurs importantes de plusieurs mètres, en diminuant et en annulant les défauts de géométrie (angle, rugosité, planéité).

- 5 De plus, les compositions selon l'invention présentent une faible exothermie lors de la polymérisation. Ceci est également favorable car une trop forte exothermie, notamment lors d'un collage d'un thermoplastique ABS (utilisable comme renfort) sur une carrosserie composite à base de polyester peut « stresser » l'ABS et créer des contraintes de collage sur le composite qui sont visibles après le
10 cycle de peinture.

Les applications et secteurs d'activités concernés comprennent :

- Collage de renforts, rails, charpentes, poutres, raidisseurs, panneaux, cloisons, fixations, supports, éléments de carrosserie, équerres de renfort, inserts, éléments cylindriques et coniques, charnières, cadres, etc. Collage avec reprise de
15 stratification sur cloison, collage avec remplissage nécessitant une tenue mécanique élevée.

- Notamment collage de tout élément de structure ou mécanique collés dans la construction navale, automobile, ferroviaire (et infrastructures), aéronautique, aérospatiale, d'équipements électroniques, électro-mécaniques, d'électroménagers,
20 de structures militaires, d'enseignes, de panneaux de signalisation (et publicitaires), de mobiliers urbains, de menuiseries extérieures (fenêtres, baies vitrées, portes-fenêtres, portes d'entrée et de garages), d'éoliennes, containers, d'ouvrages d'art et d'infrastructure (ponts suspendus, plates-formes pétrolières offshore, aéroports, etc.), construction et fixation et de façade d'immeuble et de panneaux solaires.

25

Les enseignements apportés par la présente invention permettent à un homme du métier de jouer sur la viscosité de la composition selon l'invention, en maintenant les performances mécaniques telles que l'allongement à la rupture (supérieur à 80 %) ou la résistance au cisaillement.

- 30 A titre d'exemple, les deux types de compositions suivantes entrent dans le champ de l'invention, les proportions relatives des différents composants pouvant être ajustées par l'homme du métier.

Ainsi, on peut ainsi mettre en œuvre la formulation de composition suivante :

- (a) monomère ester méthacrylate (MAM) : supérieur ou égal à 40%
- (b) copolymère bloc élastomérique (seul ou en mélange) : entre 15 et 21 %
- 5 (c) un élastomère (polybutadiène fonctionnalisé (VTB)) : entre 8 et 10 %
- (d) des particules « core shell » : entre 2 et 15 %

On ajoute aussi des monomères (e) dans une quantité comprise entre 5 et 10%, du Disparlon entre 0 et 3%, des monomères acides entre 1 et 4%, et du Genorad entre 0 et 3%.

10

On peut aussi utiliser une formulation de composition :

- (a) monomère ester méthacrylate (MAM) : supérieur ou égal à 40%
- (b) copolymère bloc élastomérique (seul ou en mélange) : entre 2 et 15 %
- 15 (c) un polybutadiène fonctionnalisé (VTB) entre 8 et 10 %, éventuellement mélangé avec du polychloroprène entre 3 et 10 %, ou du copolymère butadiène – acrylonitrile.
- (d) des particules « core shell » : entre 10 et 25 %

On ajoute aussi des monomères (e) dans une quantité comprise entre 5 et 10%, du Disparlon entre 0 et 3%, des monomères acides entre 1 et 4%, et du

20 Genorad entre 0 et 3%.

Exemples

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans en restreindre la portée.

25 Exemple 1 : matières premières utilisées et méthodologie

On utilise les éléments suivants :

monomère ester méthacrylate (a) : méthacrylate de méthyle (MAM)

monomère ester acrylate (e) : méthacrylate de lauryle (LauMA) et/ou acrylate de 2-éthylhexyle (AE2H)

30 copolymère SIS (b) : Kraton D1160 (Kraton Polymers)

copolymère SBS (b) : Kraton D1102 (Kraton Polymers) ou

copolymère SIBS (b) : Kraton MD6455 (Kraton Polymers)

élastomère liquide fonctionnalisé (c) : Hycar® VTB 2000x168 (Noveon, USA)
(polybutadiène fonctionnalisé)

particules polymériques élastomériques (d) : Clearstrength C301 (Arkema),
Clearstrength C303H, Durastrength D340 (Arkema), Paraloid BTA 753 (Rohm et
5 Haas)

monomère acide : acide méthacrylique (AMA)

promoteur d'adhésion : méthacrylate phosphate Genorad 40 (Rahn AG)

accélérateurs de polymérisation : diméthyl-para-toluidine (DMPT) et / ou
dihydroxyéthyle-para-toluidine (PTE)

10 agent de rhéologie : Disparlon 6200, Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals)

catalyseur : peroxyde de benzoyle à 20 % ADERIS 1003 (Jacret, France)

élastomère nitrile/butadiène : Chemigum P83 (Eliokem, France)

On effectue les tests selon les protocoles suivants :

15 On utilise la norme ISO 527 pour effectuer les tests permettant de mesurer la
résistance en traction R_T , l'allongement à la rupture AR , le module d'élasticité
(Module de Young, MY).

L'allongement est observé selon une méthode bien connue de l'homme du métier
décrite notamment par la norme ISO 527, la vitesse d'étirement de l'adhésif étant

20 constante et de 50 mm / mn.

La résistance au cisaillement par traction (R_C) est mesurée selon la norme ISO
4587. Brièvement, on utilise des éprouvettes en aluminium 2024T3 de dimensions
100 x 25 x 1,6 mm ($L \times l \times e$). Deux éprouvettes sont collées l'une sur l'autre, la
zone de recouvrement étant de 25 x 12 mm (300 mm²), avec une épaisseur du joint

25 de colle d'environ 200 à 400 μ m. On mesure ensuite la force nécessaire pour
rompre l'adhésion en tirant sur les deux éprouvettes.

La résistance au pelage en T (R_P) est évaluée selon la norme ISO 14173. On utilise
des éprouvettes en aluminium 100 x 25 x 1,5 mm ou en acier galvanisé 100 x 25 x
0,8 mm que l'on colle avec un recouvrement de 75 x 25 mm et un joint de colle

30 épais d'environ 500 μ m.

La viscosité des adhésifs est évalué par l'épaisseur d'adhésif qu'il est possible
d'appliquer sur une surface verticale sans observer de glissement vers le bas.

Adhésion sur matériau composite : Le test de collage a été effectué par adhésion d'acier galvanisé sur gelcoat polyester. La qualité d'adhésion est notée selon la convention suivante :

++ = très bonne ; + = bonne ; - = mauvaise

5

Résultats

On teste des échantillons contenant un mélange de deux copolymères bloc élastomériques (b), un élastomère (c) avec présence ou absence des particules (d).

Echantillon	1	2	3	6	5	4
MAM	50,2	46,2	51	46	54	50
Kraton D1160	16	16	16	15	16	16
Kraton MD6455	5	5	5	5	5	5
VTB 2000x168	10	10	10	10	10	10
C301	-	5	-	5	-	4
AE2H	8,8	8,8	8	9	5	5
AMA	5	4	4	4	4	4
Genorad 40	3	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	1	1	2	2	2	2
Total (poids)	100	100	100	100	100	100

10 Les résultats obtenus sont les suivants :

Echantillon	1	2	3	6	5	4
R _C (MPa) Aluminium	20,5	18,7	19,2	18,3	n.e.	20,5
R _P (N/mm) Aluminium	17,3	15,4	14,3	13	n.e.	15,5
R _P (N/mm) acier galvanisé	17,5	16,7	19,6	15	n.e.	15,3
R _T (MPa)	9,6	10,1	9,8	9,6	11,1	10,5

AR (%)	251	189,8	156,3	202	84,6	151,1
MY (MPa)	95,7	118,5	150	104,6	201,8	164,4
Epaisseur (mm)	1-2	3-5	2-4	6-9	2-4	8-11
Adhésion gelcoat	+	++	n.e.	++	++	+

n.e. : non effectué

Ces résultats démontrent que la présence de particules élastomériques (d) permet d'augmenter la viscosité d'adhésifs (mesurée par l'épaisseur de la couche pouvant être appliquée sans coulage) sans diminution notable de la résistance au cisaillement ou de l'allongement à la rupture.

5

Des résultats similaires sont observés lorsque l'on mélange d'autres copolymères blocs (SIS + SBS).

On teste également des composés, contenant un seul copolymère bloc (b) :

Echantillon	8	9	10	11	12	13	14
MAM	54	50	50	54	50	54	50
Kraton D1102	-	-	-	21	21	-	-
Kraton D1160	-	-	-	-	-	21	21
Kraton MD6455	21	21	21	-	-	-	-
VTB 2000x168	10	10	10	10	10	10	10
C301	-	5	4	-	4	-	4
AE2H	5	5	5	5	5	5	5
AMA	4	4	4	5	4	5	4
Genorad 40	3	3	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	2	1	2	1	2	1	2
Total (poids)	100	100	100	100	100	100	100

10

Les résultats obtenus sont les suivants :

Echantillon	8	9	10	11	12	13	14
R _C (MPa)	22	20	22,2	22	21,4	21,1	n.e.

aluminium							
R _P (N/mm) aluminium	16,7	13	16,6	12,4	14,9	20,5	n.e.
R _P (N/mm) acier galvanisé	13,1	13,5	16,8	8,9	18,7	17,2	n.e.
R _T (MPa)	10,5	10,9	11	12,4	12,4	9,4	11,5
AR (%)	86,5	128,8	140,4	43,2	146,3	50,2	87,3
MY (MPa)	178,6	175,6	177,8	268	228,3	173,8	210,2
Epaisseur (mm)	2-4	3-5	6-9	1-2	6-9	1-2	6-9
Adhésion gelcoat	++	++	++	+	++	+	n.e.

Il apparaît clairement que la présence conjointe des éléments (b), (c), (d) permet de maintenir une excellente résistance au cisaillement par traction, d'améliorer l'allongement à la rupture (élasticité), et d'augmenter la viscosité. On note également que l'on maintient les résultats observés pour la résistance au pelage ou à la traction.

On teste également différentes particules élastomériques « core-shell » :

Echantillon	15	16	17
MAM	46	46	45,1
Kraton MD6455	21	21	18,9
Kraton D1160	-	-	-
VTB 2000x168	10	10	9
Néoprène AD10	-	-	-
C303H	-	10	-
D340	10	-	14
BTA 753	-	-	-
AE2H	5	5	5
LauMA	-	-	-
AMA	4	4	4

Genorad 40	3	3	3
DMPT	1	1	1
Disparlon 6500	0	0	0
Total (poids)	100	100	100

Les résultats obtenus sont les suivants :

Echantillon	15	16	17
R _C (MPa) aluminium	22,1	23,5	20,0
R _T (MPa)	9,7	10	9,9
AR (%)	127,9	97,0	97,2
MY (MPa)	200,1	165,6	170,2
Epaisseur (mm)	8-11	14-18	18-20
Adhésion gelcoat	++	++	++

D'autres formulations sont également testées, contenant un mélange de
5 copolymères blocs (b).

Echantillon	19	20	21	22	23	24	25
MAM	53,72	55	43,3	40,3	40,3	44,3	44,3
Kraton D1160	-	5	15	15	15	16	16
Kraton MD6455	7,14	15	5	5	5	5	5
VTB 2000x168	8,2	10	10	10	10	10	10
AE2H	4,1	-	5	5	5	5	5
LauMA	5,1	1	5	5	5	5	5
C303H	15.3	10	-	15	-	-	-
D340	-	-	15	-	-	10	-
BTA 753	-	-	-	-	15	-	-
AMA	2	1	1	1	1	1	1
PTE	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DMPT	0,3	1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Néoprène AD10	4,14	-	-	-	-	-	-
Chemigum P83	-	-	-	-	-	-	10

Disparlon 6500	-	2	-	3	3	3	3
Total (poids)	100	100	100	100	100	100	100

On obtient les résultats suivants :

Echantillon	19	20	21	22	23	24	25
R _T (MPa)	7,2	5,5	6,4	7	6,1	6,2	3,2
AR (%)	132,8	103,5	180,2	291	210,3	199,8	130,3
MY (MPa)	108,1	54,3	111,6	102,3	78,9	116,9	35,5
Epaisseur (mm)	15-20	12-16	20-25	20-25	20-25	20-25	10-15

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un NBR n'est pas aussi efficace
5 que les particules (d) utilisées dans le cadre de l'invention.

L'ensemble de ces résultats démontre que le mélange des éléments (a), (b), (c), (d) permet d'obtenir un adhésif présentant une rhéologie importante en maintenant un bon allongement à la rupture.

Revendications

1. Composition utilisable dans un adhésif structural, comprenant :
 - (a) au moins un monomère ester méthacrylate
 - 5 (b) au moins un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et au moins un second monomère
 - (c) au moins un élastomère choisi de telle sorte que son paramètre de solubilité d'Hildebrand soit compatible avec les paramètres de solubilité d'Hildebrand des copolymères blocs utilisés,
 - 10 (d) des particules formées d'une coquille thermoplastique et d'un cœur élastomérique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit second monomère du copolymère bloc élastomérique (b) est choisi parmi l'isoprène,
15 le butadiène et l'éthylène.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit copolymère bloc élastomérique est choisi parmi les copolymères styrène – isoprène – styrène (SIS), styrène – butadiène – styrène (SBS), styrène – isoprène –
20 butadiène – styrène (SIBS), et les mélanges de ceux-ci.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 5 et 30 % en poids dudit copolymère bloc élastomérique (b), ou du mélange de copolymères bloc élastomériques (b).
25
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit élastomère (c) est choisi parmi le polybutadiène fonctionnalisé ou non, le polyisoprène, et les mélanges de ces éléments.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 4 et 20 % en poids dudit élastomère (c).

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que lesdites particules (d) sont choisies parmi les particules acrylonitrile-butadiène-styrène, méthacrylate-butadiène-styrène, méthacrylate- acrylonitrile-butadiène-styrène, méthacrylate-acrylonitrile et les mélanges de celles-ci.
- 5
8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 2 et 20 % en poids desdites particules (d).
- 10
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un monomère ester acrylate dans lequel la partie alcool présente au moins une chaîne linéaire d'au moins 6 atomes de carbones (e).
- 15
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit un monomère ester acrylate (e) est un monomère méthacrylate ou acrylate.
- 20
11. Composition selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce qu'elle contient un mélange de deux monomères acrylate (e).
- 25
12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 10 % en poids de monomère acrylate (e).
- 30
13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle contient également du polychloroprène.
14. Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle contient également au moins un composé supplémentaire choisi parmi un accélérateur de polymérisation, un agent de rhéologie, un promoteur d'adhésion, un monomère acide.
15. Utilisation combinée d'un copolymère bloc élastomérique choisi parmi un copolymère bloc contenant du styrène et de l'isoprène, un copolymère bloc élastomérique contenant du styrène et un second monomère, d'un élastomère

- liquide fonctionnalisé choisi de telle sorte que son paramètre de solubilité d'Hildebrand soit compatible avec les paramètres de solubilité d'Hildebrand dudit copolymère bloc élastomérique et de particules polymériques élastomériques, pour la préparation d'une composition utilisable en tant
- 5 qu'adhésif structural présentant un allongement à la rupture supérieur ou égal à 80 % et une rhéologie permettant d'appliquer une épaisseur d'au moins 3 à 5 mm de ladite composition sur une surface verticale sans qu'elle ne coule sous l'effet de la gravité.
- 10 16. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 14 pour permettre l'adhésion d'un matériau sur un autre matériau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/054097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J4/00 C09J153/02 C09J109/00 C09J111/00 C09J123/20
C09J125/08 C09J133/12 C09J5/00 C08F290/04

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)

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 431 365 A1 (ILLINOIS TOOL WORKS [US]) 23 June 2004 (2004-06-23) paragraph [0044]; claims 1,2 ADHESIVES L-Example 3; table V ADHESIVES U-Example 4; table VI -----	1-16

☐

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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 juin 2008

Date of mailing of the international search report

24/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, Kathryn

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/054097

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1431365	A1	23-06-2004	CA 2449590 A1	19-06-2004
			CN 1629243 A	22-06-2005
			DE 60306875 T2	06-09-2007
			JP 2004197102 A	15-07-2004
			US 2004118514 A1	24-06-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/054097

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C09J4/00 C09J153/02 C09J109/00 C09J111/00 C09J123/20
C09J125/08 C09J133/12 C09J5/00 C08F290/04

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)

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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 431 365 A1 (ILLINOIS TOOL WORKS [US]) 23 juin 2004 (2004-06-23) alinéa [0044]; revendications 1,2 ADHESIVES L-Exemple 3; tableau V ADHESIVES U-Wexemple 4; tableau VI -----	1-16

☐ 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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juin 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/07/2008

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Miao, Kathryn

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2008/054097

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1431365	A1	23-06-2004	CA 2449590 A1 19-06-2004
			CN 1629243 A 22-06-2005
			DE 60306875 T2 06-09-2007
			JP 2004197102 A 15-07-2004
			US 2004118514 A1 24-06-2004