

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 684 387

(21) N° d'enregistrement national :

91 14770

(51) Int Cl⁵ : C 09 J 123/08, 5/06(C 09 J 123/08, 177:02, 163:00)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.11.91.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : BOSTIK (SA), société anonyme — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 04.06.93 Bulletin 93/22.

(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 :

(72) Inventeur(s) : Moustamsik Billah Mohamed et Chiarabini Dominique.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Dubost Thierry Cray Valley SA Service Propriété Industrielle.

(54) Systèmes pour adhésifs thermofusibles réticulables, leur préparation et procédé d'assemblage les utilisant.

(57) Système pour adhésif thermofusible réticulable. Il comporte:

une première composition ne renfermant pas de groupes époxy et comportant:

(a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse;

(b) au moins un composé renfermant au moins un groupement susceptible de réagir avec des groupes époxy;

(c) au moins une résine tackifiante; et

(d) le cas échéant, au moins un plastifiant ou une cire; une seconde composition comportant:

(a) le cas échéant au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse;

(b) au moins un composé renfermant au moins un groupe époxy;

(c) au moins une résine tackifiante; et

(d) le cas échéant, au moins un plastifiant ou une cire; et

(c) le cas échéant au moins un activateur de la réaction entre les groupements réactifs du constituant (Ab) et les fonctions époxy du constituant (Bb).

Application à l'assemblage de deux objets.

FR 2 684 387 - A1



SYSTEMES POUR ADHESIFS THERMOFUSIBLES RETICULABLES, LEUR
PREPARATION ET PROCEDE D'ASSEMBLAGE LES UTILISANT

La présente invention concerne des systèmes pour adhésifs thermofusibles qui ont la particularité de conduire, 5 après application sur les surfaces à assembler, à un produit réticulé de manière sensiblement irréversible le rendant infusible ou difficilement fusible. Elle concerne également la préparation de ces systèmes, ainsi qu'un procédé d'assemblage les utilisant.

10 Les systèmes pour adhésifs thermofusibles réticulables conformes à la présente invention possèdent le double avantage de pouvoir être mis en œuvre de façon très aisée dans des installations industrielles, notamment des installations automatisées (robots), telles que celles de l'industrie 15 automobile, et de pouvoir être appliqués à de nombreux types d'objets réalisés à partir de matériaux très divers, tels que le bois, les métaux, les textiles tissés ou non-tissés, le verre, la porcelaine, les céramiques, le carton, le papier, la pierre, le béton et les matières plastiques. Ils présentent notamment un excellent pouvoir d'adhésion vis-à-vis des substrats fermés non poreux, tels que le polystyrène, le polyéthylène non traité, le poly(chlorure de vinyle) non traité, les caoutchoucs acrylonitrile-butadiène-styrène, le poly(méthacrylate de méthyle), le verre, et l'aluminium.

20

25 On connaît par la demande de brevet EP-A-252 795 un système pour adhésif thermofusible comportant :

- (A) une première composition ne renfermant pas de groupes anhydride et comportant :
- 30 a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ;
b) au moins un composé renfermant au moins un groupe susceptible de réagir avec des groupes anhydride ;
c) au moins une résine tackifiante ;
35 d) le cas échéant, au moins un plastifiant ;

(B) une seconde composition comportant :

- a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ;
- b) au moins un composé renfermant au moins un groupe anhydride ;
- c) au moins une résine tackifiante ; et
- d) le cas échéant, au moins un plastifiant ; et

(C) au moins un activateur de la réaction entre les groupements réactifs du constituant (Ab) et les fonctions anhydride du constituant (Bb).

10 Ce système trouve une application particulièrement avantageuse dans le domaine du brochage des livres. Toutefois dans cette application on recherche en permanence, tout en conservant un adhésif thermofusible de température de 15 ramollissement au moins égale à 120°C et de température de fragilisation à froid au plus égale à -10°C, à améliorer la force d'arrachage pour les diverses qualités de papier. Dans ce domaine donc, le problème à résoudre par la présente invention consiste, toutes autres propriétés étant égales par 20 ailleurs, à procurer un adhésif thermofusible possédant une force d'arrachage supérieure à celle de l'adhésif du document EP-A-252 795.

Dans d'autres applications telles que celle du collage de polyester sur polyester ou bien de polyester sur 25 aluminium dans le secteur de l'industrie automobile, le système adhésif décrit par le document EP-A-252 795 est difficilement utilisable car il possède une contrainte à la rupture généralement inférieure aux exigences requises par les constructeurs automobiles. Un second problème à résoudre 30 par la présente invention consiste donc à procurer un adhésif thermofusible possédant une contrainte à la rupture au moins égale à 4 MPa de manière à permettre l'assemblage de polyester sur polyester ou bien aluminium.

Les systèmes pour adhésifs selon la présente 35 invention sont notamment des systèmes à deux composants, (ci-après appelés A et B), l'un renfermant notamment des groupes époxy et l'autre renfermant notamment des groupes suscepti-

bles de réagir avec ces derniers, une fois les cycles oxirannes ouverts. Ces composants peuvent, chacun de leur côté, être fondus et tenus en fusion pendant des temps relativement longs compatibles avec les exigences d'une mise 5 en oeuvre à l'échelle industrielle, refroidis et refondus sans provoquer de réticulation. Au moment de l'emploi, ces deux composants sont mis en contact à l'état fondu (mélange intime ou superposition d'une couche de l'un sur une couche de l'autre), et la réticulation attendue se produit alors 10 sous l'effet d'une élévation de la température.

Ce mécanisme de la réticulation entre les groupes époxy ouverts et les autres groupes réactifs est connu en tant que tel, mais il n'avait jamais été appliqué de cette manière aux collages industriels.

15 Les systèmes selon l'invention n'ont pas besoin d'apport d'agents extérieurs pour réticuler, les composants A et B renfermant tous les ingrédients nécessaires à la réticulation.

La présente invention a donc d'abord pour objet un 20 système pour adhésif thermofusible réticulable caractérisé par le fait qu'il comporte :

(A) une première composition ne renfermant pas de groupes époxy et comportant :
25 a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ;
b) au moins un composé renfermant au moins un groupe-
ment susceptible de réagir avec des groupes époxy ;
c) au moins une résine tackifiante ; et
d) le cas échéant, au moins un plastifiant ou une 30 cire ;

(B) une seconde composition comportant :
a) le cas échéant au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ;
35 b) au moins un composé renfermant au moins un groupe époxy ;
c) au moins une résine tackifiante ; et

- d) le cas échéant, au moins un plastifiant ou une cire ; et
- (C) le cas échéant au moins un activateur de la réaction entre les groupements réactifs du constituant (Ab) et les fonctions époxy du constituant (Bb).
- 5

De préférence, le rapport molaire des groupements réactifs du constituant (Ab) aux groupes époxy constituant (Bb) est au moins égal à 1.

- En outre, pour 100 parties en poids de la composition (A), celle-ci comprend de préférence :
- 10 - de 10 à 60 parties en poids du constituant (Aa) ;
- de 3 à 15 parties en poids du constituant (Ab) ;
- de 10 à 60 parties en poids du constituant (Ac) ; et
- de 0 à 40 parties en poids du constituant (Ad).

- 15 De même, pour 100 parties en poids de la composition (B), celle-ci comprend notamment :
- de 0 à 40 parties en poids du constituant (Ba) ;
- de 20 à 60 parties en poids du constituant (Bb) ;
- de 10 à 60 parties en poids du constituant (Bc) ; et
- 20 - de 0 à 40 parties en poids du constituant (Bd).

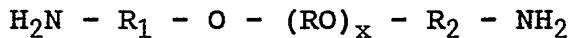
Les polymères thermoélastiques entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba) sont choisis, de préférence, dans le groupe des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'acrylate d'alkyle à forte teneur (environ 20 à 50% en poids) en acétate ou acrylate et de haut poids moléculaire (environ 5 000 à 30 000).

Les caoutchoucs de synthèse entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba) sont choisis, de préférence, parmi les copolymères à blocs linéaires ou en 30 étoile, styrène/butadiène, ou styrène/isoprène.

Conformément à un mode de réalisation du système pour adhésif thermofusible selon l'invention, le composé (Ab) renferme au moins un groupement amine. A titre d'exemple d'un tel composé (Ab), on peut mentionner un polyamide à 35 fonctions amine libres.

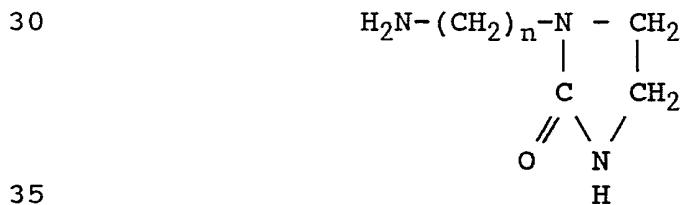
Des polyamides utilisables sont notamment des polyamides obtenus à partir de (a) 35 à 49,5% en mole d'acide

gras dimère, (b) 0,5 à 15% en mole d'acide gras monomère d'une longueur de chaîne de 12 à 22 atomes de carbone, (c) 2 à 35% en mole de polyétheramine de formule générale :



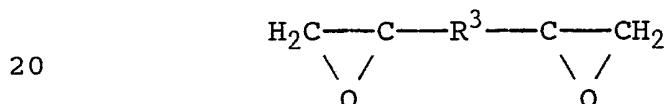
- 5 dans laquelle x représente un nombre compris entre 8 et 80, en particulier, entre 8 et 40 ; R₁ et R₂ représentent des restes hydrocarbonés, identiques ou différents, aliphatiques et/ou cycloaliphatiques ; et R représente un reste hydrocarboné aliphatique éventuellement ramifié, possédant 1 à
 10 6 atomes de carbone, et (d) 15 à 48% en mole de diamine aliphatique renfermant 2 à 40 atomes de carbone dans le squelette carboné, les acides gras dimères pouvant être remplacés jusqu'aux 2/3 par des acides dicarboxyliques aliphatiques possédant 4 à 12 atomes de carbone ; et des
 15 polyamides obtenus à partir de (a) 20 à 49,5% en mole d'acides gras dimères, (b) 0,5 à 15% en mole d'acides gras monomères d'une longueur de chaîne de 12 à 22 atomes de carbone ; et (c) jusqu'à 20 à 55% en mole d'une amine portant au moins deux groupes amino primaires et possédant 2 à
 20 40 atomes de carbone dans le squelette carboné, les acides gras dimères pouvant être remplacés jusqu'aux 2/3 par des acides dicarboxyliques aliphatiques possédant 4 à 12 atomes de carbone. Ces polyamides présentent avantageusement des groupes terminaux acides, leur indice d'acide allant de 1 à
 25 50, de préférence, de 2 à 30, en particulier de 4 à 12 ; ils peuvent aussi porter des groupes terminaux amino, leur indice d'amine allant de 2 à 15, en particulier de 4 à 10.

A titre de second exemple de composé (Ab), on peut également citer des aminoalkylimidazolidones de formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 1 à 20.

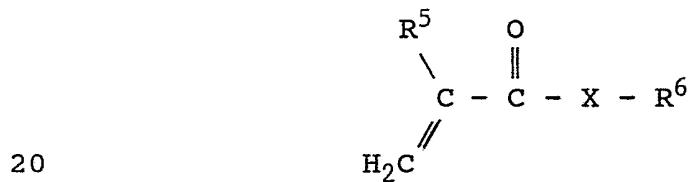
Le composé (Bb) est notamment un polymère renfermant des groupes époxy, et en particulier des groupes glycidyles. A titre d'exemple on peut citer des résines époxydées présentant une fonctionnalité, définie comme le nombre de fonctions époxydes par molécule, au moins égale à 2, telles que l'éther diglycidyle du bisphénol A, le diépoxyde de butadiène, le 3,4-époxycyclohexane-carboxylate de 3,4-époxycyclohexylméthyle, le dioxyde de vinylcyclohexène, le 4,4'-di(1,2-époxyéthyl)diphényléther, le 4,4'-(1,2-époxyéthyl)-biphényle, le 2,2-bis(3,4-époxycyclohexyl)-propane, l'éther diglycidyle du résorcinol, l'éther diglycidyle du phloroglucinol, le bis(2,3-époxycyclopentyl)éther, le 2-(3,4-époxy)cyclohexane-5,5-spiro(3,4-époxy)cyclohexane-m-dioxane, l'adipate de bis-(3,4-époxy-6-méthyl-cyclohexyle), le N,N-m-(phénylènebis-4,5-époxy-1,2-cyclohexane-dicarboxamide), un composé diépoxy contenant un cycle hydantoïne, etc. De telles résines peuvent généralement être représentées par la formule :



dans laquelle R^3 est un groupement de formule $-\text{CH}_2\text{---O---R}^4\text{---O---CH}_2-$ dans laquelle R^4 est un groupement divalent choisi parmi les groupements alkylène ayant de 2 à 12 atomes de carbone et ceux comprenant au moins un cycle aliphatique ou aromatique substitué ou non. On peut aussi utiliser des résines triépoxydées ou tétraépoxydées comme, par exemple, l'éther triglycidyle du p-aminophénol, les éthers polyarylglycidiques, le 1,3,5-tri(1,2-époxy)benzène, la 2,2',4,4'-tétraglycidoxylbenzophénone, le tétraglycidoxytétraphenyléthane, l'éther polyglycidyle de la résine phénolformaldéhyde de type novolaque, l'éther triglycidyle du glycérol, l'éther triglycidyle du triméthylolpropane et le tétraglycidyl-4,4'-diaminodiphénylméthane.

Ce polymère (Bb) peut également renfermer, outre des groupes époxy tels que des motifs dérivés d'un monomère

glycidylique, des motifs dérivés d'au moins un alcène et, le cas échéant, des motifs dérivés d'au moins un comonomère, choisi notamment parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle en C₁-C₁₂. De tels copolymères peuvent être 5 obtenus, soit par copolymérisation directe des monomères conformément aux brevets FR-A-1 569 004 et FR-A-2 130 279, soit par greffage du monomère glycidylique sur un homopolymère d'alcène ou un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle tel que décrit notamment par GALUCCI et al. dans 10 J. Appl. Polym. Sci. 27(2), pages 425 à 437 (1982). Dans le cadre de la présente invention, il est préférable qu'un tel polymère (Bb) contienne de 5 à 20% environ en poids de monomère glycidylique. Comme exemples de monomères glycidyliques on peut citer l'acrylate et le méthacrylate de 15 glycidyle, ainsi que ceux de la formule générale :



20 dans laquelle :

- X est choisi parmi les atomes d'oxygène et de soufre, le radical NH, les radicaux NR⁷ dans lesquels R⁷ est un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et les radicaux oxyalkylènes O-(CH₂)_n dans lesquels n est un nombre entier allant de 3 à 16 environ,
- R⁵ est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alkyles ayant de 1 à 5 atomes de carbone, et
- R⁶ désigne une chaîne hydrocarbonée comprenant de 2 à 30 20 atomes de carbone choisie parmi les chaînes alkyles linéaires ou ramifiées, cycloalkyles ou hétéroxycloalkyles mono- ou polycycliques et alkylaryles, ladite chaîne hydrocarbonée comprenant un groupe oxiranne dans la chaîne, ou en bout de chaîne dans le cas d'une chaîne alkyle ou alkylaryle, ou un groupe oxiranne exo- ou 35

endocyclique dans le cas d'une chaîne cycloalkyle ou hétérocycloalkyle mono- ou polycyclique.

Les résines tackifiantes (Ac) et (Bc) sont choisies notamment parmi les polyterpènes, le cas échéant fonctionnalisés par des novolaques, les colophanes et esters de colophane et leurs dérivés hydrogénés, ainsi que les résines de pétrole. Les résines de pétrole utilisables dans les systèmes selon l'invention sont des résines préparées à partir de fractions d'hydrocarbures provenant du craquage à la vapeur de naphtas, tels que des coupes aromatiques contenant au moins un monomère alcénylaromatique, des coupes aliphatiques contenant un monomère contenant de 5 à 6 atomes de carbone, tel que le cyclopentadiène et ses dérivés et le cyclohexadiène, ou encore des coupes terpéniques telles que des essences de téribenthine. Comme exemples de motifs alcénylaromatiques pouvant entrer dans la constitution de ces résines, on peut citer notamment les motifs dérivés du styrène, de l'alphanéthylstyrène, de l'indène, du vinyltoluène, des méthylindènes, du bêtaméthylstyrène et du paratertiobutylstyrène. Comme exemples de motifs terpéniques pouvant entrer dans la constitution de ces résines, on peut citer notamment les motifs dérivés de terpènes cycliques insaturés, de préférence monoinsaturés, notamment monocycliques tels que le 1-p-menthène et le tétraméthylcyclohexène et bicycliques monoinsaturés tels que les pinènes, carènes, le limonène, le 4(10)-thujène, le 5-isopropylbicyclo[3.1.0]hex-2-ène, le 4-méthylènepinane, le 2-bornène, le 2,2,7-triméthyl-2-norbornène et le camphène ainsi que certains terpènes monocycliques bi-insaturés tels que les menthadiènes. Des exemples de résines utilisables dans le cadre de la présente invention sont décrits dans les documents EP-A-011 393, EP-A-132 291, EP-A-233 074 et FR-A-2 659 972.

Les plastifiants (Ad) et (Bd) sont choisis notamment d'une part, parmi les huiles semi-aliphatiques, les polyisobutylènes de très bas poids moléculaire, et les huiles pétrolières aromatiques, naphténiques ou paraffiniques, les alkylbenzènes, et, d'autre part, les esters dérivés d'acides

organiques saturés tels que les phtalates, adipates, sébacates et azélates d'alkyle. A titre d'exemples de ces derniers, on peut citer les phtalates de diéthyle, de dibutyle, de dicyclohexyle, de diéthylhexyle, de dioctyle, de 5 didécyle, de butyléthylhexyle, les adipates de dibutyle, de dioctyle, de diisooctyle, les sébacates de dibutyle, de dioctyle, de diisooctyle, les azélates de dioctyle et de diisooctyle. On peut également mentionner, comme plastifiants (Ad) et (Bd), les copolymères éthylène-acétate de 10 vinyle de très bas poids moléculaire (de l'ordre de 1000-1500), un exemple de tel copolymère étant celui renfermant 28% en poids d'acétate de vinyle.

Les cires (Ad) et (Bd) sont choisies notamment parmi les cires de polyéthylène de bas poids moléculaire 15 (généralement inférieur à 5 000) et les paraffines.

L'activateur (C) est choisi notamment parmi les amines tertiaires, comme la diméthylparatoluidine, la diméthyllaurylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la 20 diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthylènediamine, la tétraméthylguanidine, la tétraméthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N'N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine ; les phosphines, comme la triphénylphosphine ; les halogénures d'aryl- ou alkyl- 25 phosphonium, comme l'iodure d'éthyltriphénylphosphonium ; et les amides tertiaires d'acides gras, comme les amides tertiaires d'acides gras de soja.

Par ailleurs, au moins l'une des compositions (A) et (B) peut renfermer jusqu'à 10 parties en poids, pour 30 100 parties en poids de ladite composition, d'au moins d'un adjuvant tel qu'une cire ou paraffine, comme la cire de polyéthylène.

De même, au moins l'une des compositions (A) et (B) peut renfermer jusqu'à 5 parties en poids, pour 35 100 parties en poids de ladite composition, d'au moins une charge minérale, choisie notamment parmi la silice, l'alumine, les

silicates, aluminaux et silicoaluminaux minéraux et le talc.

Egalement, au moins l'une des compositions (A) et (B) peut renfermer jusqu'à 1 partie en poids, pour 100 parties en poids de ladite composition, d'au moins un antioxydant choisi notamment parmi le 2,6-ditertiobutyl-paracrésol, le bishydroxyanisol, le 2,2'-thiodiéthyl-bis-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyphénol)propionate, le tétrakis-(méthylène 3-(3',5'-ditertiobutyl-4'-hydroxyphénol)propionate)méthane, le 2,4-bis-N-octylthio-6-(4-hydroxy 3,5-ditertiobutylanilino) 1,3,5-triazine, le ditertiobutyl-3,5-hydroxy-4 phénol-3 propionate et l'octadécyl-3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyhydrocinnamate.

La présente invention porte également sur des systèmes tels que définis ci-dessus dans lesquels, lorsqu'il est présent, l'activateur (C) se trouve au moins partiellement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B). L'activateur (C) peut avantageusement être totalement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B), de manière à former un système bi-composants comme dans le cas où il est absent.

Conformément à un mode de réalisation particulier, le système bi-composants précité comprend en outre un film de matière thermoplastique chimiquement inerte vis-à-vis de chacun des deux composants et portant sur chacune de ses faces une couche de l'un desdits composants. Le film inerte sera constitué, par exemple, par du polyéthylène ou polypropylène ou encore par un copolymère éthylène/acrylate d'alkyle ou éthylène/acétate de vinyle.

La présente invention porte également sur un procédé de préparation d'un système bi-composants tel que défini ci-dessus. Ce procédé est caractérisé par le fait qu'on mélange séparément les constituants de la composition (A) et ceux de la composition (B) à une température suffisante pour obtenir des liquides homogènes, et qu'on refroidit chacun des deux mélanges liquides tout en incorporant le cas

échéant l'activateur (C) à au moins une desdites compositions (A) et (B).

De préférence, on mélange les constituants de chaque composition (A) et (B) à une température qui est 5 supérieure d'au moins 10°C au point de ramollissement de ladite composition, par exemple entre 120°C et 170°C. La température à laquelle on incorpore le cas échéant l'activateur (C) est notamment comprise entre 120°C et 170°C.

Dans le cas où le système bi-composants comprend en 10 outre un film de matière thermoplastique, le procédé sous indiqué comporte, après que l'on ait préparé ses deux composants, l'étape consistant à appliquer l'un d'eux sur une face dudit film et l'autre sur l'autre face. L'application d'un composant sur une face du film peut s'effectuer par 15 coextrusion, ou par enduction, par exemple au rouleau ou au moyen d'une filière plate.

La présente invention a également pour objet un procédé d'assemblage de deux objets, caractérisé par le fait que l'on porte à une température comprise entre 120°C et 20 220°C chacun des composants du système bi-composants, tel que défini ci-dessus, puis :

- soit on les mélange intimement à cette température, puis on applique l'adhésif thermofusible résultant sur au moins l'un des deux objets à assembler, et enfin on applique l'un des deux objets à assembler contre l'autre,
- soit on applique séparément les deux compositions soit l'une après l'autre sur l'un des deux objets à assembler, soit l'une sur un objet à assembler et l'autre, 30 sur l'autre objet à assembler, puis on applique l'un contre l'autre lesdits objets.

Il est parfois souhaitable, après avoir appliqué les deux objets l'un contre l'autre, de chauffer l'assemblage pendant une durée suffisante pourachever la réticulation.

35 L'invention porte également sur un procédé d'assemblage de deux objets à l'aide du système comprenant un film de matière thermoplastique, ce procédé étant caractérisé par

le fait qu'on assemble les deux objets au moyen du film, puis on porte l'ensemble à une température supérieure au point de fusion du film thermoplastique, et suffisante pour permettre la migration de l'un des composés (Ab) et (Bb) vers l'autre,
5 leur entrée en contact provoquant la réticulation du système.

Les exemples ci-après sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

EXEMPLE 1

On prépare d'abord à la température de 170°C un
10 mélange (A) comprenant :

- 9,5 parties en poids d'un polyamide à fonctions amine libres, de viscosité 26 centipoises à 25°C et ayant un taux d'amine de 400 mg KOH/g, commercialisé par la société CRAY VALLEY PRODUCTS sous la dénomination VERSAMIDE 140,
- 40 parties en poids d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle commercialisé par la société DU PONT DE NEMOURS sous la dénomination ELVAX 210,
- 30 parties en poids d'une résine tackifiante commercialisée par la société BERVIK CHEMIE sous la dénomination BEVILITE 6285,
- 20 parties en poids d'une résine tackifiante commercialisée par la société CRAY VALLEY SA sous la marque NORSOLENE® 1090, et
- 25 - 0,5 partie en poids d'un antioxydant commercialisé par la société CIBA-GEIGY sous la dénomination IRGANOX 1010.

On prépare d'autre part à la température de 170°C un mélange (B) comprenant :

- 40 parties en poids d'un terpolymère éthylène/acrylate d'éthyle/méthacrylate de glycidyle, d'indice de fluidité 4 dg/min. (mesuré selon la norme ASTM D-1238) et comprenant 7% en poids de méthacrylate, commercialisé par la société ATOCHEM sous la dénomination LOTADER® HX 8660,

- 20 parties en poids de la résine tackifiante NORSOLENE® 1090,
- 20 parties en poids d'une résine tackifiante commercialisée par la société EXXON CHEMICAL sous la dénomination ESCOREZ® 4401,
- 19,5 parties en poids d'une cire commercialisée par la société ALLIED CORPORATION sous la dénomination AC 400, et
- 0,5 partie en poids de l'antioxydant IRGANOX 1010.

10 A 175°C la composition préparée en premier lieu présente une viscosité de 3000 centipoises, celle préparée en second lieu une viscosité de 15000 centipoises.

15 Pour le système bi-composants obtenu par mélange equipondéral, à 170°C pendant 1 minute dans un mélangeur statique, des deux compositions décrites ci-dessus, on détermine les propriétés suivantes.

- température de ramollissement >140°C après 30 heures (selon norme NFT 76 106)
- contrainte à la rupture (selon norme NFT 76 107) : 20 2 MPa
- force de pelage (selon norme NFT 76 112) : 40 N.

EXEMPLE 2

En procédant comme à l'exemple 1, on prépare une première composition (A) comprenant :

- 25 - 5,5 parties en poids de VERSAMIDE 140,
- 40 parties en poids de copolymère éthylène/acétate ELVAX 210,
- 30 parties en poids de résine tackifiante BEVILITE 6285,
- 20 parties en poids de résine tackifiante NORSOLENE 30 1090,
- 4 parties en poids d'aminoéthylimidazolidone, et
- 0,5 partie en poids d'antioxydant IRGANOX 1010.

Cette composition (A) possède une viscosité à 175°C de 3900 centipoises.

En procédant dans les normes indiquées ci-après, on détermine, pour le système bi-composants obtenu par mélange équipondéral de la composition (A) décrite ci-dessus et de la composition (B) de l'exemple 1, les propriétés suivantes

- 5 - température de ramollissement (selon NFT 76 106) : 113 °C
après 4 jours.
- contrainte à la rupture (selon NFT 76 107) : 1,4 MPa
- force de pelage (selon NFT 76 112) : 4,4 N.

EXAMPLE 3

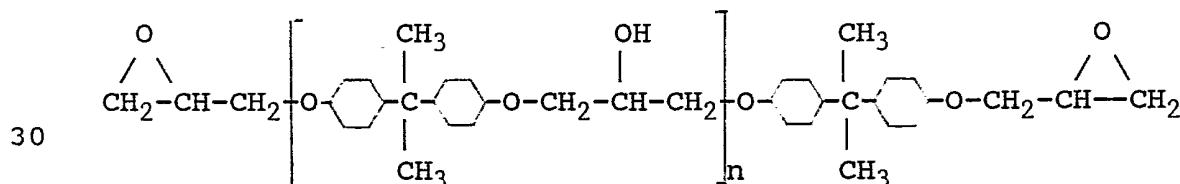
10 En procédant comme à l'exemple 1, on prépare une première composition (A) comprenant :

- 11,5 parties en poids de VERSAMIDE 140,
 - 50 parties en poids d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle commercialisé par la société DU PONT DE NEMOURS sous la dénomination ELVAX 240,
 - 10 parties en poids de résine tackifiante BEVILITE 6285,
 - 28 parties en poids de résine tackifiante NORSOLENE 1090, et
 - 0,5 partie en poids d'antioxydant IRGANOX 1010.

20 Cette composition (A) possède une viscosité à 175 °C
de 30 800 centipoises.

On prépare d'autre part une composition (B) comprenant :

- 40 parties en poids d'une résine époxydique, solide à température ambiante, commercialisée par DOW CHEMICAL sous la référence DER 662 et ayant pour formule :



dans laquelle n est égal à 2 ou 3,

- 10 parties en poids de la résine tackifiante ESCOREZ® 4401,

- 19,5 parties en poids de la cire AC 400,
- 10 parties en poids du copolymère éthylène/acétate ELVAX 210,
- 20 parties en poids de la résine tackifiante NORSOLENE® 5 1090, et
- 0,5 partie en poids de l'antioxydant IRGANOX 1010.

Cette composition (B) possède une viscosité à 175°C de 1250 centipoises.

Pour le système bi-composants obtenu par mélange 10 équipondéral, à 150°C pendant 1 minute dans un mélangeur statique, des compositions (A) et (B) ci-dessus, on détermine la propriété suivante :

- contrainte au cisaillement (selon norme NFT 76 107, support aluminium) : 5,5 MPa.

REVENDICATIONS

1 - Système pour adhésif thermofusible réticulable caractérisé par le fait qu'il comporte :

- (A) une première composition ne renfermant pas de groupes
5 époxy et comportant :
(a) au moins un polymère choisi parmi les polymères
thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ;
(b) au moins un composé renfermant au moins un groupe-
ment susceptible de réagir avec des groupes époxy ;
10 (c) au moins une résine tackifiante ; et
(d) le cas échéant, au moins un plastifiant ou une
cire ;
- (B) une seconde composition comportant :
15 (a) le cas échéant au moins un polymère choisi parmi
les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs
de synthèse ;
(b) au moins un composé renfermant au moins un groupe
époxy ;
20 (c) au moins une résine tackifiante ; et
(d) le cas échéant, au moins un plastifiant ou une
cire ; et
- (C) le cas échéant au moins un activateur de la réaction
entre les groupements réactifs du constituant (Ab) et
les fonctions époxy du constituant (Bb).

25 2 - Système selon la revendication 1, caractérisé
par le fait que le rapport molaire des groupements réactifs
du constituant (Ab) aux groupes époxy du constituant (Bb) est
au moins égal à 1.

30 3 - Système selon l'une des revendications 1 et 2,
caractérisé par le fait que, pour 100 parties en poids de la
composition (A), celle-ci comprend :
- de 10 à 60 parties en poids du constituant (Aa) ;
- de 3 à 15 parties en poids du constituant (Ab) ;
- de 10 à 60 parties en poids du constituant (Ac) ; et
35 - de 0 à 40 parties en poids du constituant (Ad) .

4 - Système selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que, pour 100 parties en poids de la composition (B), celle-ci comprend :

- de 0 à 40 parties en poids du constituant (Ba) ;
- 5 - de 20 à 60 parties en poids du constituant (Bb) ;
- de 10 à 60 parties en poids du constituant (Bc) ; et
- de 0 à 40 parties en poids du constituant (Bd).

5 - Système selon la revendication 1 à 4, caractérisé par le fait que le composé (Ab) renferme au moins un 10 groupement amine.

6 - Système selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le composé (Ab) est choisi parmi les polyamides à fonctions amine libres et les aminoalkylimidazolides.

15 7 - Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé (Bb) est choisi parmi les copolymères d'au moins un alcène avec au moins un monomère insaturé renfermant un groupement époxy et les résines époxydées présentant une fonctionnalité au moins égale à 2.

20 8 - Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend en outre un film de matière thermoplastique chimiquement inerte vis-à-vis de chacun des deux compositions et portant sur chacune de ses faces une couche de l'une desdites compositions.

25 9 - Procédé d'assemblage de deux objets, caractérisé par le fait que l'on porte à une température comprise entre 120 et 220°C chacune des compositions du système de la revendication 1, puis :

- soit on les mélange intimement à cette température, puis 30 on applique l'adhésif thermofusible résultant sur au moins l'un des deux objets à assembler, et enfin on applique l'un des objets à assembler contre l'autre,
- soit on applique séparément les deux compositions soit l'une après l'autre sur l'un des deux objets à assembler, soit l'une sur un objet à assembler et l'autre sur l'autre objet à assembler, puis on applique l'un contre 35 l'autre lesdits objets.

10 - Procédé d'assemblage de deux objets à l'aide
d'un système selon la revendication 8, caractérisé par le
fait qu'on assemble les deux objets au moyen du film, puis on
porte l'ensemble à une température supérieure au point de
fusion du film thermoplastique, et suffisante pour permettre
la migration de l'un des composés (Ab) et (Bb) vers l'autre,
leur entrée en contact provoquant la réticulation du système.
5

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFR 9114770
FA 464194

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, Y	EP-A-0 252 795 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES) * page 3, ligne 4 - page 5, ligne 43 * ---	1-10
Y	EP-A-0 442 700 (UNION CAMP) * page 3, ligne 10 - page 5, ligne 20 * ---	1-10
A	EP-A-0 343 676 (W. R. GRACE) * page 3, ligne 27 - page 6, ligne 24 * ---	1
A	EP-A-0 289 632 (AMERICAN CYANAMID) Résumé -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.S)
		C09J
1	Date d'achèvement de la recherche 02 SEPTEMBRE 1992	Examinateur GOOVAERTS R. E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		