

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 135 985

②1 N° d'enregistrement national : **22 05204**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 09 J 5/00** (2022.01), C 08 J 3/24, C 09 J 4/02, 11/06, 133/06, C 08 K 5/07, 5/098, 5/41

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31.05.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.12.23 Bulletin 23/48.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : BOSTIK SA Société Anonyme — FR, UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE Etablissement Public National à Caractère Scientifique, Culturel et Professionnel — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement Public à Caractère scientifique et technologique — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MAZAJCZYK Jérôme, BARRAT Alexis, SIMON Frédéric, LALEVEE Jacques et FOUQUAY Stephane.

⑦3 Titulaire(s) : BOSTIK SA Société Anonyme, UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE Etablissement Public National à Caractère Scientifique, Culturel et Professionnel, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement Public à Caractère scientifique et technologique.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 Procédé d'assemblage de deux substrats par collage.

⑤7 Procédé d'assemblage de deux substrats par collage
La présente invention concerne un procédé d'assemblage de deux substrats par collage, comprenant les étapes suivantes :

i) le mélange des composants A et B d'une composition réticulable bicomposante ii) l'enduction sur au moins un des deux substrats à assembler du mélange obtenu à l'étape i);iii) l'activation dudit mélange pendant ou après l'enduction, par soumission à une irradiation électromagnétique ;iv) la mise en contact effective des deux substrats ;v) la réticulation du mélange.

Figure : Néant

FR 3 135 985 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'assemblage de deux substrats par collage

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un procédé d'assemblage de deux substrats par collage à l'aide d'une composition à base de monomères (méth)acrylates.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Les compositions acryliques sont des systèmes réactifs connus réticulant par polymérisation radicalaire. Elles sont utilisées comme adhésifs, mastics et revêtements. La polymérisation radicalaire est typiquement amorcée par un système rédox qui par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction conduit à la production de radicaux.

[0003] La majorité des systèmes acryliques sont des systèmes bicomposants. Le premier composant contient traditionnellement l'agent réducteur et les monomères réactifs, et le second composant contient l'agent oxydant. Une fois les deux composants mélangés, l'agent réducteur induit la coupure de la liaison O-O du peroxyde organique par exemple, et initie la polymérisation.

[0004] La plupart des systèmes acryliques actuels utilisent des couples peroxydes/amines pour initier la réaction d'oxydo-réduction. Or ces systèmes souffrent de plusieurs inconvénients tels que des problèmes de stabilité dans certaines configurations comme pour le ratio 1/1, de faible réactivité avec notamment des temps ouverts longs qui sont problématiques pour certaines applications dans le domaine de l'assemblage par exemple, un manque de versatilité...

[0005] Les procédés d'assemblage actuels par collage de substrats avec ce type de composition mettent typiquement en œuvre une étape d'enduction sur un premier support puis le positionnement du second support. Le procédé est généralement suivi de la réticulation par voie redox éventuellement par activation UV au travers d'un substrat transparent ou sur la tranche du collage dans le cas d'un substrat opaque. Le procédé d'assemblage et d'activation par UV est donc aujourd'hui assez limitant, surtout lorsqu'on recherche des temps de cycle courts, et est peu pratique et peu polyvalent. Un tel procédé réduit en effet la flexibilité des utilisateurs selon l'application souhaitée.

[0006] Il existe un besoin pour un nouveau procédé d'assemblage permettant de remédier au moins en partie à un ou plusieurs de ces inconvénients.

[0007] Il existe notamment un besoin pour un nouveau procédé d'assemblage par collage plus versatile que ceux existants.

[0008] Il existe notamment un besoin pour un nouveau procédé d'assemblage par collage

plus versatile sans affecter la réactivité des compositions.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0009] La présente invention concerne un procédé d'assemblage de deux substrats par collage, comprenant les étapes suivantes :

[0010] – i) le mélange des composants A et B d'une composition réticulable bi-composante comprenant :

[0011] - un composant A comprenant :

- [0012] • un dérivé organique de cuivre ;
- au moins un composé (méth)acrylate M1 ;

[0013] - un composant B comprenant au moins un composé ayant la formule (VI) suivante :

[0014] $[R^a-SO_2]_p Q^{p+}$ (VI)

[0015] dans laquelle :

[0016] - R^a représente un radical aryle ou hétéroaryle, lesdits hétéroaryle et aryle étant éventuellement substitués par au moins l'un des radicaux suivants : F, OH, C(O)OMe, NHC(O)Me, méthyle (Me), CF_3 , OH ou SO_2 ;

[0017] - Q représente Li, Na, K ou Zn, de préférence Na ou K ;

[0018] - p représente 1 ou 2 ;

- [0019] – ii) l'enduction sur au moins un des deux substrats à assembler du mélange obtenu à l'étape i) ;
- iii) l'activation dudit mélange pendant ou après l'enduction, par soumission à une irradiation électromagnétique ;
- iv) la mise en contact effective des deux substrats ;
- v) la réticulation du mélange.

[0020] A. **Composition bicomposante réticulable**

[0021] Dans le cadre de l'invention, on entend par « alkyle » un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone. On peut citer par exemple le méthyle, l'éthyle, le propyle.

[0022] Dans le cadre de l'invention, on entend par « alkyle en C4 à C20 », un alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 4 à 20 atomes de carbone.

[0023] Dans le cadre de l'invention, on entend par « alcényle » un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant au moins une double liaison, ledit radical comprenant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer le propényle, le butényle.

[0024] Dans le cadre de l'invention, on entend par « alcynyle » un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant au moins une triple liaison, ledit radical comprenant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone.

[0025] Dans le cadre de l'invention, on entend par « aryle », un radical aromatique mono-

cyclique ou bicyclique comprenant de préférence de 6 à 12 atomes de carbone. On peut par exemple citer le phényle.

[0026] Dans le cadre de l'invention, on entend par « arylalkyle », un groupe alkyle substitué par un groupe aryle, le groupe arylalkyle comprenant de préférence de 7 à 20 atomes de carbone. A titre de groupe arylalkyle, on peut par exemple citer le benzyle.

[0027] Dans le cadre de l'invention, on entend par « alkylaryle », un groupe aryle substitué par un groupe alkyle, ledit groupe alkylaryle comprenant de préférence de 7 à 20 atomes de carbone.

[0028] Dans le cadre de l'invention, on entend par « hétéroaryle », un radical aromatique monocyclique ou bicyclique comprenant au moins un hétéroatome tel que par exemple O, S ou N, et de préférence comprenant de 4 à 12 atomes de carbone. On peut par exemple citer les radicaux furanyle, thiophényle, pyrrolyle, pyridinyle, indolyle ou imidazolyle.

[0029] Dans le cadre de l'invention, on entend par « cycloalkyle », un système monocyclique ou polycyclique, de préférence mono ou bicyclique, saturé, comportant de préférence de 3 à 12 atomes de carbone, les cycles pouvant être deux à deux fusionnés ou pontés, tel que les groupes cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou encore norbornyle.

[0030] Dans le cadre de l'invention, on entend par « hétérocycloalkyle », un système monocyclique ou polycyclique, de préférence mono ou bicyclique, saturé, comportant de préférence de 3 à 12 atomes de carbone et au moins un hétéroatome tel que par exemple O ou N, les cycles pouvant être deux à deux fusionnés ou pontés.

[0031] Dans le cadre de l'invention, on entend par « cycloalcényle », un système monocyclique ou polycyclique, comprenant au moins une double liaison, comportant de préférence de 3 à 12 atomes de carbone, les cycles pouvant être deux à deux fusionnés ou pontés.

[0032] Dans le cadre de l'invention, on entend par « alcoxy », un radical –O-alkyle.

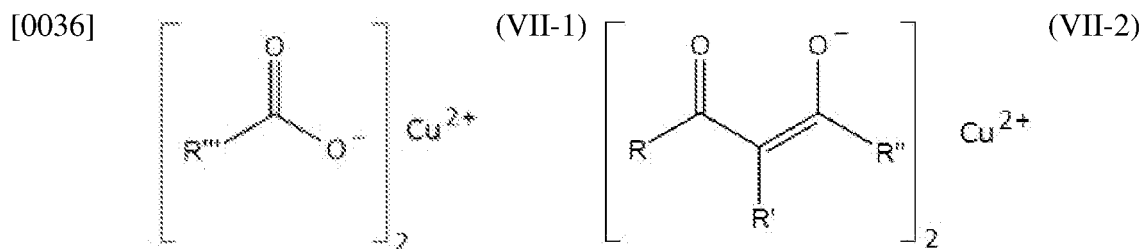
Composant A

Dérivé organique de cuivre

[0033] Le composant A comprend un dérivé organique de cuivre, de préférence un dérivé organique de cuivre (II).

[0034] Le dérivé organique de cuivre peut être halogéné ou non halogéné.

[0035] Le dérivé organique de cuivre peut être choisi dans le groupe constitué d'un sel de cuivre de formule (VII-1) ou un complexe de cuivre de formule (VII-2):



[0037] dans lesquelles :

[0038] - R et R'' représente chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, un radical hétéroaryle, lesdits radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, hétéroaryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que par exemple par un ou plusieurs atomes de fluor ;

[0039] - R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, un radical hétéroaryle,

[0040] ou R et R' (ou R' et R'') pouvant également être engagés dans un seul et même cycle comprenant de 5 à 8 atomes de carbone, ledit cycle pouvant éventuellement comprendre au moins un hétéroatome (tel que par exemple O, S) ;

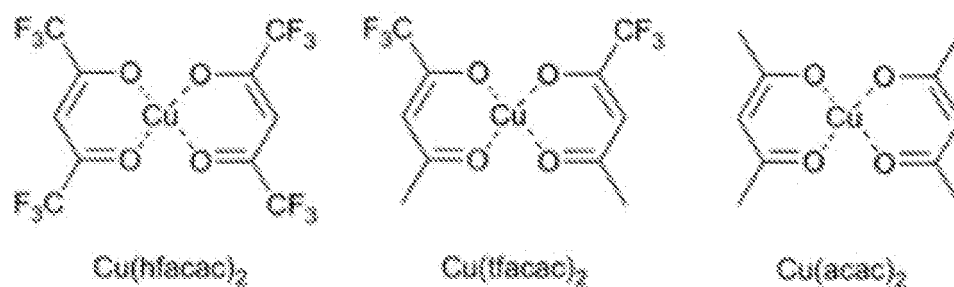
[0041] - R''' représente un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, un radical hétéroaryle, lesdits radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, hétéroaryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que par exemple par un ou plusieurs atomes de fluor.

[0042] Parmi les sels de cuivre de formule (VII-1), on peut par exemple citer l'acétate de cuivre (II) (par exemple anhydre ou monohydrate), le monofluoroacétate de cuivre (II), le difluoroacétate de cuivre (II), le trifluoroacétate de cuivre (II) (par exemple anhydre ou monohydrate), l'hexanoate de cuivre (II), l'éthyl-2-hexanoate de cuivre (II), et leurs mélanges.

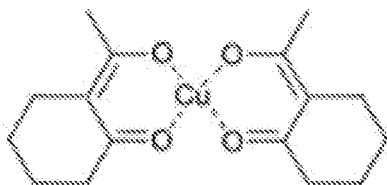
[0043] Selon un mode de réalisation préféré, dans la formule (VII-1), R''' représente un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone, ledit alkyle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que par exemple par un ou plusieurs atomes de fluor.

[0044] Parmi les complexes de cuivre de formule (VII-2), on peut par exemple citer l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{hfacac})_2$), le trifluoroacétylacétonate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{tfacac})_2$), l'acétylacétonate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) et le bis(2-acétylcyclohexanonate de cuivre (II), ayant respectivement les formules suivantes :

[0045]



[0046]



[0047] Selon un mode de réalisation préféré, dans la formule (VII-2) :

[0048] - R représente un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, un radical hétéroaryle, de préférence un radical alkyle ;

[0049] - R' représente un hydrogène ;

[0050] - R'' représente un radical alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, tel que par exemple un ou plusieurs atomes de fluor.

[0051] Le dérivé organique de cuivre est de préférence un complexe de cuivre de formule (VII-2) et plus particulièrement l'acétylacétonate de cuivre (II) (Cu(acac)_2).

[0052] La teneur totale en dérivé(s) organique(s) de cuivre, et notamment de formule (VII-1) ou (VII-2) peut aller de 0,05% à 5% en poids, de préférence de 0,1% à 2% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,2% à 1% en poids par rapport au poids total de la composition bicomposante réticulable.

Acide carboxylique halogéné

[0053] Lorsque le dérivé organique de cuivre du composant A tel que défini ci-dessus n'est pas halogéné alors le composant A peut comprendre en outre un acide carboxylique halogéné. De préférence, le composant A comprend en outre un acide carboxylique halogéné lorsque le dérivé organique de cuivre du composant A n'est pas halogéné.

[0054] A noter que lorsque le dérivé organique de cuivre est halogéné, alors le composant A peut comprendre de manière optionnelle un acide carboxylique halogéné.

[0055] L'acide carboxylique halogéné peut être choisi parmi les acides carboxyliques mono-halogéné (comprenant un atome d'halogène), dihalogéné (comprenant deux atomes d'halogène) ou trihalogéné (comprenant trois atomes d'halogène).

[0056] L'acide carboxylique halogéné peut être choisi dans le groupe constitué de l'acide monochloroacétique, de l'acide monofluoroacétique, de l'acide dichloroacétique, de l'acide difluoroacétique, de l'acide trichloroacétique, de l'acide trifluoroacétique, et de leurs mélanges.

[0057] De préférence, l'acide carboxylique halogéné est choisi parmi l'acide dichloroacétique, l'acide difluoroacétique et leurs mélanges.

[0058] Lorsqu'il est présent, la teneur totale en acide(s) carboxylique(s) halogéné(s) peut aller de 0,5 % à 20 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition bicomposante réticulable.

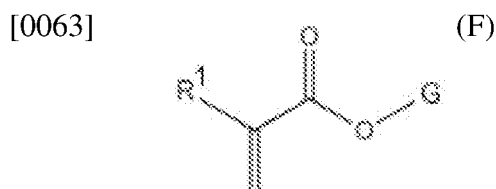
Composé (méth)acrylate M1

[0059] Le composant A comprend au moins un composé (méth)acrylate M1.

[0060] Le composé (méth)acrylate M1 peut être un monomère (méth)acrylate, un oligomère (méth)acrylate, ou un polymère (méth)acrylate.

[0061] De préférence, le composé (méth)acrylate M1 est un monomère (méth)acrylate.

[0062] Le composé (méth)acrylate M1 peut avoir la formule (F) suivante :



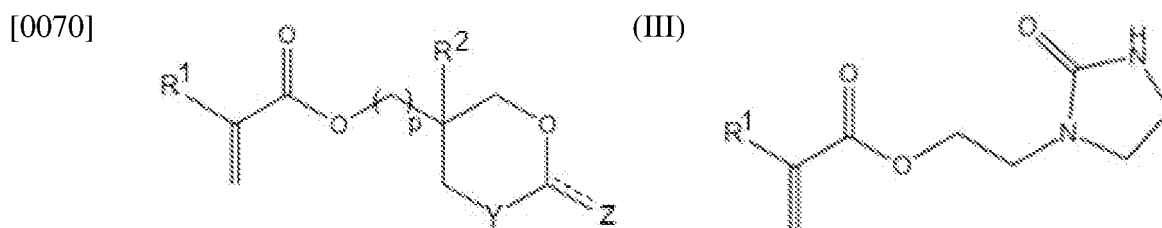
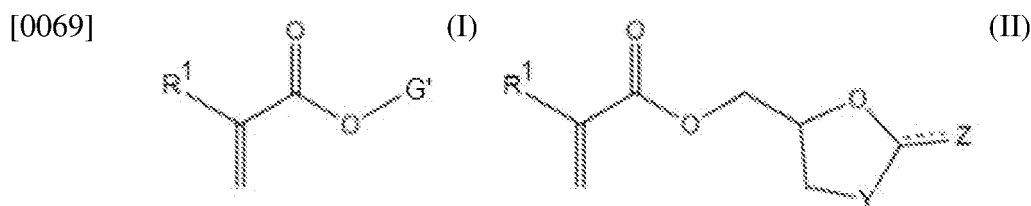
[0064] dans laquelle :

[0065] - R¹ représente H ou méthyle ;

[0066] - G représente un radical organique.

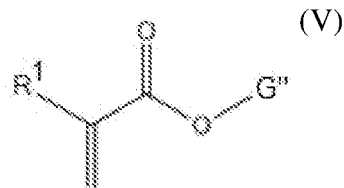
[0067] De préférence, G est choisi dans le groupe constitué des alkyles, des cycloalkyles, des alcényles, des cycloalcényles, des alkylaryles, des arylalkyles ou des aryles, lesdits alkyles, cycloalkyles, alcényles, cycloalcényles, alkylaryles, arylalkyles et aryles étant éventuellement substitués par exemple substitués par un alkyle ou un hydroxyle.

[0068] Le composé (méth)acrylate M1 peut avoir l'une des formules (I), (II), (III), (IV) ou (V) suivantes:



(IV)

[0071]



[0072] dans lesquelles :

[0073] - R¹ représente H ou méthyle ;[0074] - R² représente H, méthyle ou éthyle ;

[0075] - p représente 0 ou 1 ; et

[0076] - Z représente H, O, S, un groupe alkyle, un groupe benzyle, un groupe aryle, ou un groupe alcoxy ;

[0077] - Y représente O, S, NH ou CH₂ ;

[0078] - est une liaison simple ou une liaison double,

[0079] à condition que quand Z représente O, alors la liaison est une liaison double ;

- [0080] – G' est choisi dans le groupe constitué des alkyles, des cycloalkyles, des alcényles, des cycloalcényles, des alkylaryles, des arylalkyles ou des aryles, lesdits alkyles, cycloalkyles, alcényles, cycloalcényles, alkylaryles, arylalkyles et aryles étant éventuellement substitués par un groupe alkyle, ledit groupe G' étant caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'hétéroatome ;
- G'' est un alkyle substitué par un groupe OH.

[0081] Dans la formule (I) susmentionnée, G' peut être choisi dans le groupe constitué des alkyles en C1-C20 de préférence en C4-C20, des cycloalkyles, des alcényles, des cycloalcényles, des alkylaryles, des arylalkyles ou des aryles, lesdits alkyles, cycloalkyles, alcényles, cycloalcényles, alkylaryles, arylalkyles et aryles étant éventuellement substitués par un groupe alkyle, ledit groupe G' étant caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'hétéroatome.

[0082] Dans la formule (I) susmentionnée, G' est de préférence choisi dans le groupe constitué des alkyles (de préférence en C1 à C20, et encore plus préférentiellement en C4-C20), des cycloalkyles, ou des aryles, lesdits alkyles, cycloalkyles, et aryles étant éventuellement substitués par un groupe alkyle, ledit groupe G' étant caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'hétéroatome. De préférence encore, G' est choisi parmi les cycloalkyles.

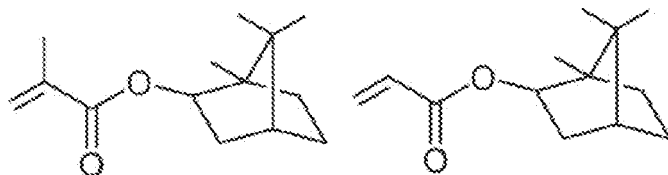
[0083] Parmi les cycloalkyles, on peut par exemple citer l'isobornyle, le tertibutyl cyclohexyle, le triméthylcyclohexyle, le dicyclopentényle, le tricyclodécyle.

[0084] Parmi les composés de formule (I), on peut par exemple citer le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'heptyle, le (méth)acrylate de 2-tert-butylheptyle, le (méth)acrylate

d'octyle, le (méth)acrylate de 3-isopropylheptyle, le (méth)acrylate de nonyle, le (méth)acrylate de décyle, le (méth)acrylate d'undécyle, le (méth)acrylate de 5-méthylundécyle, le (méth)acrylate de dodécyle, le (méth)acrylate de 2-méthyldodécyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de 5-méthyltridécyl, le (méth)acrylate de tétradécyle, le (méth)acrylate de pentadécyle, le (méth)acrylate d'hexadécyle, le (méth)acrylate de 2-méthylhexadécyle, le (méth)acrylate d'heptadécyl, le (méth)acrylate de 5-isopropylheptadécyle, le (méth)acrylate de 4-tert-butylodadécyle, le (méth)acrylate de 5-éthylodadécyle, le (méth)acrylate de 3-isopropyloctadécyle, le (méth)acrylate d'octadécyle, le (méth)acrylate de nonadécyle, le (méth)acrylate d'eicosyle, le (méth)acrylate de bornyle, le (méth)acrylate de 2,3,4,5-tétra-t-butylcyclohexyle; le (méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de phényle, le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl (méth)acrylate, le (méth)acrylate de 2-phénoxyéthyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, et leurs mélanges.

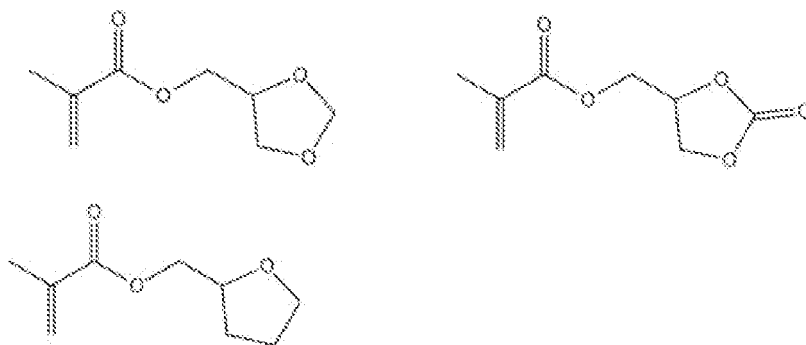
[0085] Les composés préférés M1 de formule (I) sont les suivants :

[0086]



[0087] Parmi les composés M1 de formule (II) susmentionnée, on peut par exemple citer les monomères suivants :

[0088]



[0089] (II-A) (II-B) (II-C)

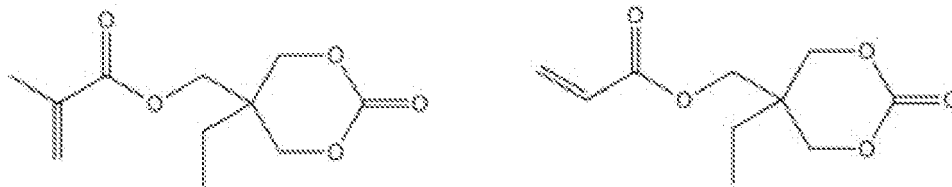
[0090] Parmi les composés M1 de formule (III) susmentionnée, on peut par exemple citer les monomères suivants:

[0091]



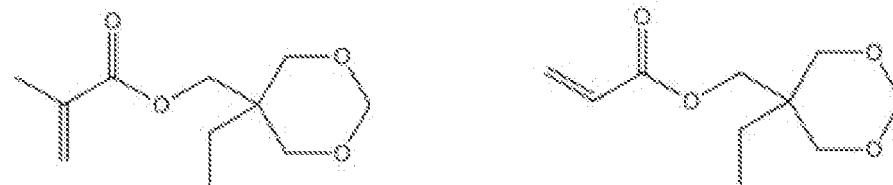
[0092] (III-A) (III-B)

[0093]



[0094] (III-C) (III-D)

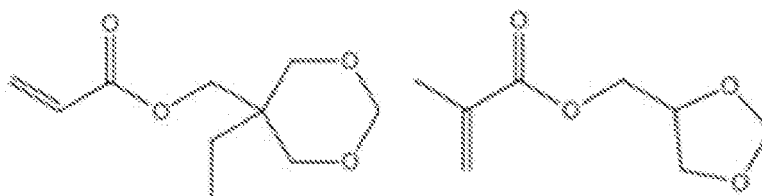
[0095]



[0096] (III-E) (III-F)

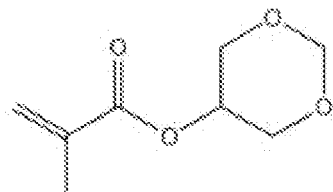
[0097] Parmi les composés M1 de formules (II) ou (III), les monomères suivants et leurs mélanges sont préférés :

[0098]



[0099] (III-F) (II-A)

[0100]



[0101] (III-A)

[0102] Parmi les composés M1 de formule (V), on peut par exemple citer l'hydroxyéthyl(méth)acrylate, l'hydroxypropyl(méth)acrylate.

[0103] La teneur totale en composé(s) (méth)acrylate M1 dans le composant A peut être supérieure ou égale à 5 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 20% en poids, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 50% en poids, et encore plus avantageusement supérieure ou égale à 70% en poids par rapport au poids total dudit composant A.

[0104] La teneur en composé(s) (méth)acrylate M1 dans la composition bicomposante réticulable selon l'invention peut aller de 5 % à 99 % en poids, de préférence de 20% à 99%, encore plus préférentiellement de 50 % à 99 % en poids, et encore plus avantageusement de 75 % à 99% en poids par rapport au poids total de ladite composition bicomposante réticulable.

[0105] Le monomère (méth)acrylate M1 peut être un monomère recyclé ou non.

Photo-amorceur P1 (optionnel)

[0106] Le composant A peut comprendre en outre un photo-amorceur P1.

[0107] Le photo-amorceur peut être tout photo-amorceur connu de l'homme du métier. Sous l'action d'un rayonnement UV-visible, le photo-amorceur génère typiquement des radicaux qui vont être responsables de l'amorçage de la réaction de photo-polymérisation, et permet notamment d'augmenter l'efficacité de la réaction de photo-polymérisation. Celui-ci est bien entendu choisi en fonction de la source lumineuse utilisée, suivant sa capacité à absorber efficacement le rayonnement sélectionné. On pourra par exemple choisir le photo-amorceur adéquat à partir de son spectre d'absorption UV visible. Avantageusement, le photo-amorceur est adapté pour travailler avec des sources d'irradiation émettant dans la zone proche allant de 300 à 420 nm. Avantageusement, la source du rayonnement UV ou visible peut être une LED.

[0108] Le photo-amorceur P1 peut être choisi dans le groupe constitué de :

[0109] - des photo-amorceurs de type I choisi parmi :

[0110] - la famille des acétophénones et des alkoxyacétophénones, tel que par exemple la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone et la 2-diéthyle-2-phénylacétophénone ;

[0111] - la famille des hydroxyacétophénones, tel que par exemple la 2,2-diméthyle-2-hydroxyacétophénone, la 1-hydroxycyclohexylephényle cétone, la 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyéthoxy)-2-méthyle-propriophénone et la 2-hydroxy-4'-(2-hydroxypropoxy)-2-méthyle-propriophénone ;

[0112] - la famille des alkylaminoacétophénones, tel que par exemple la 2-méthyle-4'-(méthylthio)-2-morpholino-propriophénone, la 2-benzyle-2-(diméthylamino)-4-morpholinobutyrophénone et la 2-(4-(méthylbenzyle)-2-(diméthylamino)-4-morpholino-butyrophénone ;

[0113] - la famille des éthers de benzoïne, tel que par exemple le benzyle, le méthyle éther de benzoïne et l'isopropyle éther de benzoïne ;

[0114] - la famille des oxydes de phosphines, tel que par exemple l'oxyde de diphenyle-(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (TPO), l'oxyde d'éthyle-(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine (TPO-L) et l'oxyde de bis-(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthylphényle phosphine (BAPO) ;

[0115] - la famille des metallocènes, tels que par exemple le ferrocène, le bis(eta 5-2,4-cyclopentadiène-1-yle)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrole-1-yle)-phényle) de titane et l'hexafluorophosphate de (cumène)cyclopentadiényle de fer.

[0116] - des photo-amorceurs de type II choisi parmi :

[0117] - la famille des benzophénones, tel que par exemple la 4-phénylbenzophénone, la 4-(4'-méthylphénylthio)benzophénone, la 1-[4[

- (4-benzoylphényle)thio]phényle]-2-méthyle-2-[(4-méthylphényle)sulfonyle]-1-propanone ;
- [0118] - la famille des thioxanthes, tel que par exemple l'isopropylthioxanthone (ITX), la 2,4-diéthylthioxanthone, la 2,4-diméthylthioxanthone, la 2-chlorothioxanthone et la 1-chloro-4-isopropylthioxanthone ;
- [0119] - la famille des esters de benzoyle formate, tel que par exemple la méthylbenzoylformate ;
- [0120] - la famille des cétones de dibenzylidène, tel que par exemple la p-diméthylaminocétone ;
- [0121] - la famille des coumarines, tel que par exemple la coumarine de 5-méthoxy et 7-méthoxy, la coumarine de 7-diéthylamino et la coumarine de N-phényleglycine ;
- [0122] - des photo-amorceurs de la famille des colorants tels que par exemple les triazines, les fluorones, les cyanines, les safranines, la 4,5,6,7-tétrachloro-3',6'-dihydroxy-2',4',5',7'-tétraiodo-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthén]-3-one, les pyrylium et thiopyrylium, les thiazines, les flavines, les pyronines, les oxazines, les rhodamines;
- [0123] - et de leurs mélanges.
- [0124] Selon un mode de réalisation préféré, le photo-amorceur P1 est choisi parmi :
- [0125] - la famille des oxydes de phosphines, tel que par exemple l'oxyde de diphényle-(2,4,6-triméthylbenzoyle)phosphine (TPO), l'oxyde d'éthyle-(2,4,6-triméthylbenzoyle)phénylphosphine (TPO-L) et l'oxyde de bis-(2,6-diméthoxybenzoyle)-2,4,4-triméthylphényle phosphine (BAPO) ;
- [0126] - la famille des thioxanthes, tel que par exemple l'isopropylthioxanthone (ITX), la 2,4-diéthylthioxanthone, la 2,4-diméthylthioxanthone, la 2-chlorothioxanthone et la 1-chloro-4-isopropylthioxanthone ;
- [0127] le photo-amorceur P1 étant encore plus préférentiellement choisi parmi l'oxyde de diphényle-(2,4,6-triméthylbenzoyle)phosphine (TPO), et l'oxyde d'éthyle-(2,4,6-triméthylbenzoyle)phénylphosphine (TPO-L).
- [0128] La teneur totale en photo-amorceur P1 peut aller de 0 % à 5 % en poids, de préférence de 0 % à 2 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0 % à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition bicomposante réticulable.
- [0129] S'il est présent dans la composition bicomposante, la teneur en photo-amorceur peut être supérieure ou égale à 0,01%, par exemple supérieure ou égale à 0,1% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Composant B

- [0130] Le composant B comprend au moins un composé ayant la formule (VI) suivante :



[0132] dans laquelle :

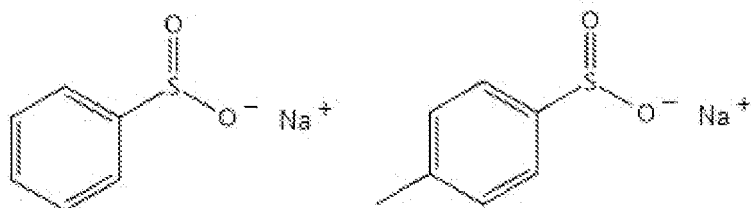
[0133] - R^a représente un radical aryle ou hétéroaryle, lesdits hétéroaryle et aryle étant éventuellement substitués par au moins l'un des radicaux suivants : F, OH, C(O)OMe, NHC(O)Me, méthyle (Me), CF_3 , OH ou SO_2 ;

[0134] - Q représente Li, Na, K ou Zn, de préférence Na ou K ;

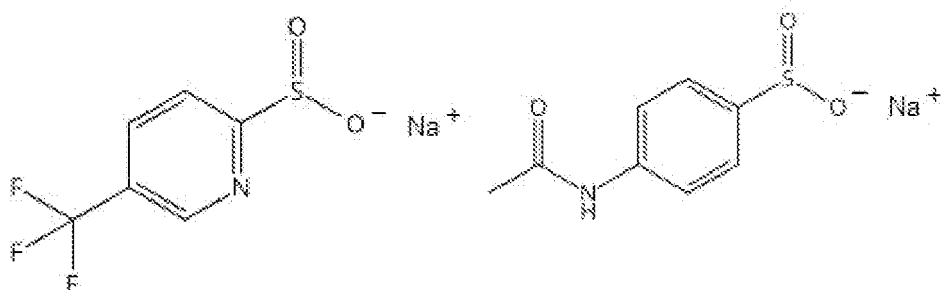
[0135] - p représente 1 ou 2.

[0136] Le composé de formule (VI) peut être choisi parmi les composés suivants :

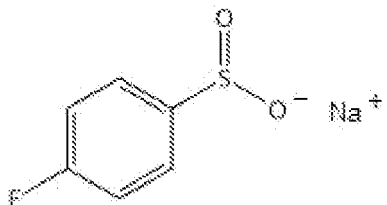
[0137]



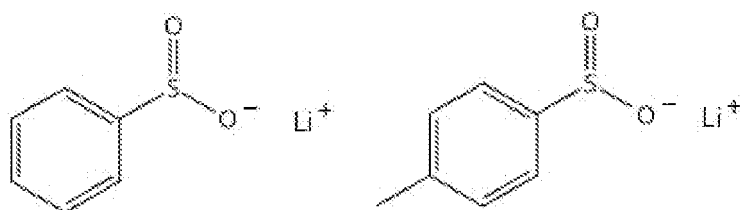
[0138]



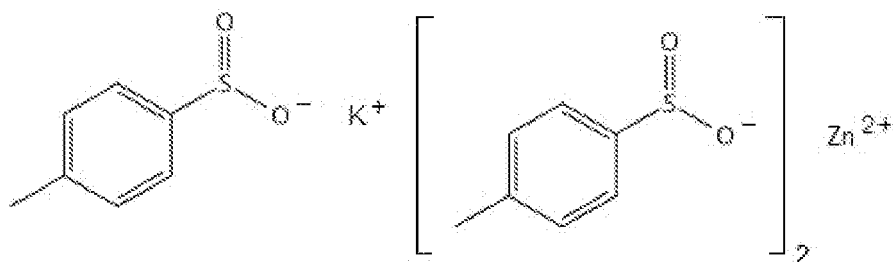
[0139]



[0140]



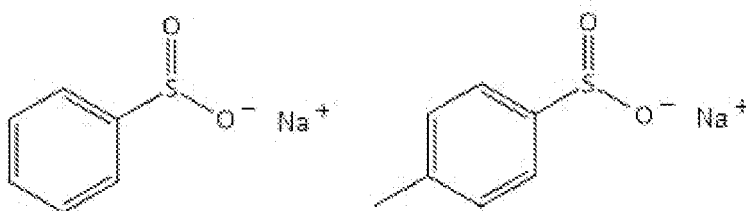
[0141]



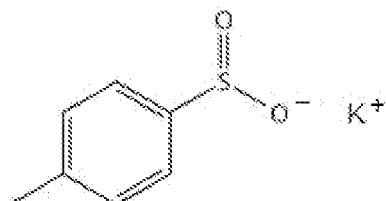
[0142] Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (VI) est choisi parmi les

composés suivants :

[0143]



[0144]



[0145] La teneur totale en composé(s) de formule (VI) telle que définie ci-dessus peut aller de 0,1% à 5,0% en poids, de préférence de 0,1% à 3,0% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,2% à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition bicomposante réticulable.

Composés (méth)acrylate

[0146] Le composant B peut comprendre un ou plusieurs composé(s) (méth)acrylate M1 tels que définis pour le composant A.

[0147] De préférence, le composant B comprend le même composé (méth)acrylate M1 que dans le composant A.

[0148] Le composant B peut comprendre plus de 5% en poids de composé(s) M1, de préférence plus de 20% en poids, et avantageusement plus de 50% en poids de composé(s) M1, de préférence encore plus de 70% en poids, et encore plus préférentiellement plus de 90% en poids, par rapport au poids total dudit composant B.

[0149] Le composant B peut notamment comprendre de 60% à 99,9% en poids de composé(s) M1, et de préférence de 80% à 99,5% en poids, par rapport au poids total dudit composant B.

[0150] De préférence, le composé (méth)acrylate M1 du composant B ne comprend pas de groupe acide. Les groupes acides peuvent être un groupe acide phosphorique, un groupe acide thiophosphorique, un groupe acide phosphonique, un groupe acide sulfonique, et un groupe acide carboxylique. Par exemple, le composé (méth)acrylate M1 dans le composant B n'est pas le 10-méthacryloyloxydécylidihydrogène phosphate.

Composition

[0151] La composition bicomposante réticulable susmentionnée peut comprendre au moins un additif choisi dans le groupe constitué des catalyseurs, des charges, des anti-oxydants, des inhibiteurs de polymérisation, des stabilisants à la lumière/ absorbeurs d'UV, des désactivateurs de métaux, des antistatiques, des agents antivoile, des agents

moussants, des biocides, des plastifiants, des lubrifiants, des émulsifiants, des colorants, des pigments, des agents rhéologiques, des modificateurs d'impact, des promoteurs d'adhésion, des accélérateurs, des azurants optiques, des ignifugeants, des agents anti-suintement, des agents de nucléation, des solvants, et de leurs mélanges.

[0152] Ces additifs peuvent être présents dans le composant A et/ou le composant B de la composition.

[0153] A titre d'exemple d'agent plastifiant utilisable, on peut citer n'importe quel agent plastifiant habituellement utilisé dans le domaine des adhésifs tels que par exemple les résines époxy, les phtalates, les benzoates, les esters de triméthylolpropane, les esters de triméthyloléthane, les esters de triméthylolméthane, les esters de glycérol, les esters de pentaérythritol, les huiles minérales naphthéniques, les adipates, les cyclohexyldicarboxylates, les huiles paraffiniques, les huiles naturelles (éventuellement époxydées), les polypropylènes, les polybutylènes, les polyisoprènes hydrogénés, et leurs mélanges.

[0154] On peut par exemple utiliser :

- [0155] – le diisodecyl phtalate, tel que par exemple commercialisé sous le nom PALATINOL™ DIDP par la Société BASF,
- un ester d'acide alkylsulphonique et de phénol, tel que par exemple commercialisé sous le nom MESAMOLL® par la société LANXESS,
- le diisononyl-1,2-cyclohexanedicarboxylate, tel que par exemple commercialisé sous le nom HEXAMOLL DINCH® par la société BASF,
- le tétravalérate de pentaérythritol, tel que par exemple commercialisé sous le nom PEVALEN™ par la Société PERSTORP,
- l'huile de Soja époxydée tel que par exemple commercialisée sous le nom VIKOFLEX® 7170 par la Société ARKEMA.

[0156] A titre d'exemple d'agent de rhéologie (thixotropiques) utilisable(s), on peut citer n'importe quel agent de rhéologie habituellement utilisé dans le domaine des compositions adhésives.

[0157] De préférence, les agents thixotropiques sont choisis parmi :

- [0158] – les plastisols de PVC, correspondant à une suspension de PVC dans un agent plastifiant miscible avec le PVC, obtenue in situ par chauffage à des températures allant de 60°C à 80°C. Ces plastisols peuvent être ceux décrits notamment dans l'ouvrage « Polyurethane Sealants », Robert M. Evans, ISBN 087762-998-6,
- la silice pyrogénée, telle que par exemple vendu sous la dénomination HDK® N20 par WACKER ;
- des dérivés d'urée issus de la réaction d'un monomère diisocyanate aromatique tel que le 4,4'-MDI avec une amine aliphatique telle que la butylamine. La préparation de tels dérivés d'urée est décrite notamment dans la

demande FR 1 591 172 ;

- les cires d'amides micronisées, telles que le CRAYVALLAC® SLT ou CRAYVALLAC® SLA commercialisés par ARKEMA.

- [0159] La composition bicomposante peut comprendre en outre au moins une charge organique et/ou minérale.
- [0160] La charge minérale utilisable est avantageusement choisie de manière à améliorer les performances mécaniques de la composition à l'état réticulée.
- [0161] A titre d'exemple de charge minérale utilisable, on peut utiliser n'importe quelle charge minérale habituellement utilisée dans le domaine des compositions adhésives. Ces charges se présentent typiquement sous la forme de particules de géométrie diverse. Elles peuvent être par exemples sphériques, fibreuses, ou présenter une forme irrégulière.
- [0162] De préférence, la charge est choisie dans le groupe constitué de l'argile, du quartz, des charges carbonatées, du kaolin, du gypse, des argiles, et de leurs mélanges, préférentiellement la charge est choisie parmi les charges carbonatées, telles que les carbonates de métaux alcalin ou alcalino-terreux, et plus préférentiellement le carbonate de calcium ou la craie.
- [0163] Ces charges peuvent être non traitée ou traitées, par exemple à l'aide d'un acide organique tel que l'acide stéarique, ou d'un mélange d'acides organiques constitué majoritairement d'acide stéarique.
- [0164] On peut utiliser également des microsphères creuses minérales telles que des microsphères creuses de verre, et plus particulièrement celles en borosilicate de sodium et de calcium ou en aluminosilicate.
- [0165] La charge peut être une charge électriquement et/ou thermiquement conductrices.
- [0166] Parmi les charges électriquement conductrices, on peut par exemple citer le noir de carbone, le graphite, les fibres de carbones, un métal M' éventuellement enrobé par une couche de métal M'', une charge minérale ou organique enrobée par une couche de métal, et leurs mélanges.
- [0167] Parmi les métaux enrobés par une couche de métal, on peut par exemple citer le cuivre enrobé avec une couche d'argent.
- [0168] Les charges organiques peuvent être enrobées par une couche de métal tel que l'argent ou le cuivre. On peut par exemple citer le polyméthacrylate de méthyle (PPMA) enrobé avec une couche d'argent.
- [0169] Parmi les charges thermiquement conductrices, on peut par exemple citer les poudres de noir de carbone, le graphite, les fibres de carbones (NTC), les oxydes métalliques, les hydroxydes métalliques, les silicates métalliques, les sulfures métalliques, le nitrure de bore et le nitrure d'aluminium. Les métaux des composés métalliques sont par exemple choisis parmi l'étain, l'indium, l'antimoine, l'aluminium, le titane, le fer, le

magnésium, le zinc, ... Les charges électriquement et/ou thermiquement conductrices peuvent se trouver sous la forme de particules sphériques, de tubes, de paillettes ou de fibres ayant en particulier une surface spécifique allant de 0.01 m²/g à 100 m²/g.

[0170] De préférence, la composition comprend des charges électriquement conductrices.

[0171] La composition selon l'invention peut comprendre de 0% à 95% en poids, de préférence de 40% à 95 % en poids d'une ou plusieurs charge(s) électriquement et/ou thermiquement conductrice(s) par rapport au poids total de ladite composition.

[0172] De préférence, les charges électriquement et/ou thermiquement conductrices sont dans le composant B de ladite composition.

[0173] La composition susmentionnée peut en outre comprendre au moins un promoteur d'adhésion, de préférence choisi parmi les silanes, tels que les aminosilanes, les éoxysilanes ou les acryloyl silanes, ou les promoteurs d'adhésion à base d'ester de phosphate tel que par exemple l'ester phosphate 2-hydroxyéthyl de méthacrylate, 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 phosphate), un mélange d'esters mono and di-phosphate de 2-hydroxyéthyl de méthacrylate.

[0174] Lorsqu'un pigment est présent dans la composition, sa teneur est de préférence inférieure ou égale à 3% en poids, de préférence encore inférieure ou égale à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition. Lorsqu'il est présent, le pigment peut par exemple représenter de 0,1% à 3% en poids ou de 0,4% à 2% en poids du poids total de la composition.

[0175] Les pigments peuvent être des pigments organiques ou inorganiques.

[0176] Par exemple, le pigment est TiO₂, en particulier le KRONOS® 2059 commercialisé par la société KRONOS.

[0177] La composition peut comprendre une quantité de 0,1% à 3%, de préférence de 1% à 3% en poids, d'au moins un stabilisant UV ou antioxydant. Ces composés sont typiquement introduits pour protéger la composition d'une dégradation résultant d'une réaction avec de l'oxygène qui est susceptible de se former par action de la chaleur ou de la lumière. Ces composés peuvent inclure des antioxydants primaires qui piègent les radicaux libres. Les antioxydants primaires peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres antioxydants secondaires ou des stabilisants UV.

[0178] On peut par exemple citer l'IRGANOX® 1010, l'IRGANOX® B561, l'IRGANOX® 245, l'IRGAFOS® 168, TINUVIN® 328 ou TINUVIN™ 770 commercialisés par BASF.

[0179] Selon un mode de réalisation préféré, la composition bicomposante ne comprend pas de peroxyde.

[0180] Selon un mode de réalisation préféré, la composition bicomposante ne comprend pas

de sel d'ammonium quaternaire tel que par exemple le chlorure de dilauryldiméthylammonium ou le chlorure de dodécyltriméthylammonium.

[0181] Dans la composition, le ratio volumique composant A/composant B peut aller de 20/1 à 1/1, préférentiellement de 10/1 à 1/1. Le ratio volumique A/B est de préférence 1/1, ce qui n'était pas envisageable avec des systèmes peroxydes : amines tertiaires.

[0182] A. **Procédé d'assemblage**

[0183] Les modes de réalisation et modes préférés pour les composants A et B de la composition bicomposante susmentionnée s'appliquent dans le cadre des différentes étapes du procédé d'assemblage selon l'invention.

Etape i)

[0184] L'étape de mélange i) peut être réalisée à une température allant de 10°C à 35°C.

[0185] L'étape de mélange i) peut être mise en œuvre pendant une durée allant de 10 secondes à quelques minutes.

Etape ii)

[0186] L'étape d'enduction ii) peut être réalisée quelques minutes après l'étape i), ou plusieurs heures ou jours après l'étape i).

[0187] L'étape d'enduction ii) peut être faite sur un substrat ou sur les deux substrats.

[0188] L'étape d'enduction ii) peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que par exemple par dépôt au contact, ou par pulvérisation. Le dépôt peut être réalisé avec un pistolet manuel ou pneumatique à partir de cartouches bicomposantes, avec une machine bi-composante par pressage à partir de futs ou tonnelets, ou encore avec un robot.

[0189] Les substrats appropriés sont, par exemple, des substrats inorganiques tels que le béton, les métaux ou les alliages (comme les alliages d'aluminium, l'acier, les métaux non-ferreux et les métaux galvanisés) ; ou bien des substrats organiques comme le bois, des plastiques comme le PVC, le polycarbonate (PC), le polyméthylméthacrylate (PMMA), les polyesters, les résines époxy, les terpolymères acrylonitrile butadiène styrène (ABS) ; les substrats en métal tel que l'aluminium et les composites revêtus de peinture.

[0190] Les substrats peuvent être transparents ou opaques.

[0191] L'étape d'enduction ii) peut être réalisée sur avec un dépôt allant de 0,05 à 5 mm d'épaisseur, de préférence de 0,05 à 1 mm d'épaisseur. Le grammage final varie typiquement en fonction de la densité de la composition enduite.

[0192] L'étape d'enduction peut durer de 5 secondes à 5 heures, de préférence de 5 secondes à 2 heures, encore plus préférentiellement de 5 secondes à 60 secondes, et encore plus préférentiellement de 5 secondes à 30 secondes.

Etape iii)

- [0193] L'étape iii) est l'activation dudit mélange pendant ou après l'enduction ii), par soumission à une irradiation électromagnétique.
- [0194] De préférence, l'étape d'activation est réalisée après l'enduction ii) telle que définie ci-dessus. L'étape d'activation iii) peut être réalisée de 5 secondes à 10 heures, de préférence de 5 secondes à 1 heure après l'étape d'enduction.
- [0195] L'irradiation électromagnétique peut être réalisée avec une lampe UV à arc, dopée ou non, ou encore avec une LED UV. Les appareils permettant d'émettre l'irradiation électromagnétique peuvent être les OMNICURE SERIE 1500 et OMNICURE SERIE 2000 de type lampe à vapeur de mercure haute pression de 200 W à arc court disponible chez POLY DISPENSING SYSTEMS, ainsi les unités de contrôle in-solation UV et lampe LED : KEOL-LED8 UV 100x100-365 nm-1000mW/cm² et KEOL-LED8 UV 100x100-385 nm-2200 mW/cm² réglables en intensité.
- [0196] De préférence, l'irradiation électromagnétique est réalisée avec une LED UV.
- [0197] L'irradiation électromagnétique peut avoir une longueur d'onde allant de 300 à 420 nm, de préférence de 365 à 410 nm.
- [0198] L'irradiation électromagnétique peut être une irradiation continue ou discontinue (pulsée).
- [0199] L'intensité de l'irradiation électromagnétique peut aller de 10 mW.cm⁻² à 8000 mW.cm⁻², de préférence de 10mW /cm² à 1000 mW / cm², par exemple de 10 mW /cm² à 100 mW / cm², ou de 150 mW.cm⁻² à 1000 mW.cm⁻².
- [0200] Lorsque le composant A ne comprend pas de photo-amorceur additionnel P1 tel que défini précédemment, l'intensité de l'irradiation électromagnétique va de préférence de 150 mW.cm⁻² à 8000 mW.cm⁻², de préférence de 170 mW.cm⁻² à 1000 mW.cm⁻², et encore plus préférentiellement de 200 mW.cm⁻² à 500 mW.cm⁻².
- [0201] Lorsque le composant A tel que défini ci-dessus comprend un photo-amorceur additionnel P1 tel que défini ci-dessus, de préférence choisi parmi la famille des oxydes de phosphine, l'intensité de l'irradiation électromagnétique va de préférence de 10 mW /cm² à 100 mW / cm², encore plus préférentiellement de 10 mW/cm² à 50 mW/cm². La présence de photo-amorceur P1 permet avantageusement de travailler à de faibles intensités.
- [0202] La dose d'irradiation électromagnétique envoyée lors de l'étape d'activation iii) peut aller de 0,05 J/cm² à 10 J/cm².
- [0203] Lorsque le composant A ne comprend pas de photo-amorceur additionnel P1 tel que défini précédemment, la dose d'irradiation électromagnétique va de préférence de 1 J/cm² à 10 J/cm².
- [0204] Lorsque le composant A tel que défini ci-dessus comprend un photo-amorceur additionnel P1 tel que défini ci-dessus, de préférence choisi parmi la famille des oxydes de phosphine, la dose d'irradiation électromagnétique va de préférence de 0,05 à 2 J/

cm².

- [0205] La durée de l'irradiation électromagnétique dépend notamment de la dose de l'irradiation électromagnétique et de l'intensité de ladite irradiation électromagnétique.
- [0206] Dans le présent procédé, pour une même intensité d'irradiation électromagnétique, l'augmentation de la durée de ladite irradiation électromagnétique conduit avantageusement à une diminution du temps ouvert.
- [0207] De préférence, l'étape d'activation iii) est réalisée de sorte à ne pas dépasser 60°C.

Etape additionnelle

- [0208] Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape additionnelle de chauffage, par exemple à une température allant de 40°C à 100°C. L'étape de chauffage peut être réalisée pendant ou après l'étape de réticulation v). En général, l'étape de chauffage permet d'accélérer ou d'achever l'étape de réticulation.
- [0209] Le procédé d'assemblage selon l'invention peut comprendre une étape additionnelle de préparation des composants A et B, indépendamment l'une de l'autre. Cette étape peut intervenir avant l'étape i) telle que définie ci-dessus.
- [0210] L'étape de préparation du composant A peut comprendre le mélange des différents ingrédients du composant A, par exemple à une température allant de 10°C à 80°C.
- [0211] L'étape de préparation du composant B peut comprendre le mélange des différents ingrédients du composant B, par exemple à une température allant de 10°C à 80°C.
- [0212] Le procédé selon l'invention mis en œuvre permet avantageusement de pré-activer le ou les substrat(s) avant leur mise en contact.
- [0213] Les inventeurs ont avantageusement montré que le procédé selon l'invention permet avantageusement de contrôler le temps ouvert des compositions, ce qui présente un avantage pour l'utilisateur final qui dispose de plus de flexibilité pour coller les substrats selon l'application souhaitée. Le démarrage de la réticulation peut être avantageusement régler en jouant sur la dose d'irradiation électromagnétique, la présence ou non de photo-amorceur radicalaire P1, la quantité des composés de formule (VI), la quantité des dérivés organiques de cuivre, etc... En effet, dans le cas de collage de petites pièces, des temps ouverts courts sont préférables. En revanche, le collage de grandes pièces telles que des pâles d'éolienne nécessite des temps ouverts plus longs. Par ailleurs, le fait d'augmenter les temps ouverts (retarder démarrage de la réticulation) permet également avantageusement de bien positionner les substrats. En outre, il a été démontré que retarder la réticulation (temps ouvert plus long) n'impacte avantageusement pas la réactivité du système : les compositions présentent avantageusement une montée en cohésion rapide (réactivité élevée) et ce indépendamment du temps ouvert.
- [0214] Tous les modes de réalisation décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec les autres. En particulier, les différents constituants susmentionnés de la composition,

et notamment les modes préférés, de la composition peuvent être combinés les uns avec les autres.

- [0215] Dans le cadre de l'invention, par « comprise entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 0% et 25% » inclus notamment les valeurs 0% et 25%.
- [0216] L'invention est à présent décrite dans les exemples de réalisation suivants qui sont donnés à titre purement illustratif, et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

EXEMPLES

- [0217] Les ingrédients suivants ont été utilisés :
- [0218] - SR® 506 D : l'isobornyl acrylate (IBOA) (n° CAS: 5888-33-5) commercialisé par ARKEMA ;
- [0219] - SR® 531 : le cyclic triméthylolpropane formal acrylate (n° CAS : 66492-51-1) commercialisé par ARKEMA ;
- [0220] - Cu(Acac)₂ : acétylacétonate de cuivre II (n° CAS : 13395-16-9) disponible chez SIGMA-ALDRICH ;
- [0221] - Sodium p-toluène sulfinate (n° CAS : 824-79-3) disponible chez SIGMA-ALDRICH ;
- [0222] - 2FAA : acide difluoroacétique (n° CAS : 381-73-7) disponible SIGMA-ALDRICH ;
- [0223] - speedcure TPO-L disponible chez Sartomer (LAMBSON)

Exemple 1 : préparation de la composition n°1

- [0224] Dans un mélangeur maintenu sous agitation constante et sous air, les ingrédients du composant A sont mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau suivant à une température de 23°C.
- [0225] Dans un mélangeur maintenu sous agitation constante et sous air, les différents ingrédients constituant le composant B sont mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau suivant à une température de 23°C.

[0226] [Tableaux1]

Composition n°1					
Composant A			Composant B		
ingrédients	% en poids (par rapport au poids total de A)		ingrédients	% en poids (par rapport au poids total de B)	
SR®531	97,9		SR®531	99	
Cu(Acac) ₂	0,1		Sodium p- toluène sulfinate	1	
2FAA	2				
TOTAL	100		TOTAL	100	

[0227] Le composant A et le composant B sont mélangés, dans un ratio volumique 1 : 1 à l'aide d'un mélangeur Sulzer® mixpac à température ambiante de 23°C.

Exemple 2 : préparation de la composition n°2

[0228] Dans un mélangeur maintenu sous agitation constante et sous air, les ingrédients du composant A sont mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau suivant à une température de 23°C.

[0229] Dans un mélangeur maintenu sous agitation constante et sous air, les différents ingrédients constituant le composant B sont mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau suivant à une température de 23°C.

[0230] [Tableaux2]

Composition n°2					
Composant A			Composant B		
ingrédients	% en poids (par rapport au poids total de A)		ingrédients	% en poids (par rapport au poids total de B)	
SR®506D	97,9		SR®506D	99	
Cu(Acac) ₂	0,1		Sodium p- toluène sulfinate	1	
2FAA	2				
TOTAL	100		TOTAL	100	

[0231] Le composant A et le composant B sont mélangés, dans un ratio volumique 1 : 1 à l'aide d'un mélangeur Sulzer® mixpac à température ambiante de 23°C.

Exemple 3 : préparation de la composition n°3

[0232] Dans un mélangeur maintenu sous agitation constante et sous air, les ingrédients du composant A sont mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau suivant à une température de 23°C.

[0233] Dans un mélangeur maintenu sous agitation constante et sous air, les différents ingrédients constituant le composant B sont mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau suivant à une température de 23°C.

[0234] [Tableaux3]

Composition n°3					
Composant A			Composant B		
ingrédients	% en poids (par rapport au poids total de A)		ingrédients	% en poids (par rapport au poids total de B)	
SR®531	97,88		SR®531	99	
Cu(Acac) ₂	0,1		Sodium p- toluène sulfinate	1	
2FAA	2				
Speedcure TPO-L	0.02				
TOTAL	100		TOTAL	100	

[0235] Le composant A et le composant B sont mélangés, dans un ratio volumique 1 : 1 à l'aide d'un mélangeur Sulzer® mixpac à température ambiante de 23°C.

Exemple 4 : résultats

[0236] Le procédé d'assemblage suivant a été mis en œuvre :

- [0237] – Le composant A et le composant B (de chacun des exemples 1 à 3) sont mélangés dans un ratio volumique 1/1 à l'aide d'un mélangeur Sulzer mixpac à température ambiante (23°C) typiquement pendant 50 secondes ;
- Le mélange obtenu est déposé sur le substrat en verre à raison de 0,3 grs pour une surface de collage de 3,75 cm² soit un grammage de 0,8 g/cm² en 10 secondes typiquement ;
- Le mélange enduit est irradié pendant le temps t_i avec une lampe UV LED de longueur d'onde 405 nm d'intensité I_i pour fournir une dose d'UV D_i responsable de la modulation du temps de pic ;

- On positionne la deuxième lame du substrat pour réaliser le collage final.
- [0238] Le temps de pic mesuré est le temps nécessaire pour atteindre la température de pic (maximum de l'exotherme constaté lors de la polymérisation) contrairement au temps de gel (ou temps de latence) qui est le temps qu'il faut à l'échantillon pour commencer à polymériser.
- [0239] Les profils temps/température ont été réalisés en utilisant un thermomètre infrarouge industriel Omega OS552-V1-6 (Omega Engineering®, Inc., Stamford, CT) de précision ± 1 °C pour 2 g (environ 4.0 mm hauteur) et 0.25 g (1.4 mm hauteur) de polymérisation.
- [0240] Les résultats sont fournis dans le tableau suivant :

[0241] [Tableaux4]

Composition	I i en mW/ cm ²	t i en s	D i en J/cm ²	Temps de pic (s)	Pic de tem- pérature (en °C)	Remarque
Composition n°1 (exemple 1)	0	0	0	360	130	pas de tack
	172	5	0.9	335	130	pas de tack
	172	10	1.7	320	120	pas de tack
	172	20	3.4	240	130	pas de tack
	172	30	5.2	240	140	pas de tack
	172	60	10.3	120	130	pas de tack
	287	5	1.4	300	130	pas de tack
	287	10	2.9	270	140	pas de tack
	287	20	5.75	180	120	pas de tack
	287	30	8.6	145	130	pas de tack
	287	60	17.2	120	120	pas de tack
	356	5	1.8	330	140	pas de tack
	356	10	3.6	270	140	pas de tack
	356	15	5.3	215	135	pas de tack
	356	20	7.1	180	135	pas de tack
	356	30	10.7	130	130	pas de tack

Composition n°2 (exemple 2)	0	0	0	360	70	pas de tack
	172	5	0.9	335	120	pas de tack
	172	10	1.7	310	115	pas de tack
	172	20	3.4	280	120	pas de tack
	172	30	5.2	290	120	pas de tack
	172	60	10.3	165	120	pas de tack
	287	5	1.4	300	105	pas de tack
	287	10	2.9	260	120	pas de tack
	287	20	5.75	190	105	pas de tack
	287	30	8.6	160	120	pas de tack
	287	60	17.2	120	100	pas de tack
	356	5	1.8	340	110	pas de tack
	356	10	3.6	300	110	pas de tack
	356	15	5.3	265	120	pas de tack
	356	20	7.1	224	105	pas de tack
	356	30	10.7	196	105	pas de tack
Composition n°3 (exemple 3)	0	0	0	360	130	pas de tack
	28	5	0.15	350	150	pas de tack
	28	10	0.3	315	140	pas de tack
	28	20	0.55	275	150	pas de tack
	28	30	0.8	225	140	pas de tack
	28	60	1.7	158	130	pas de tack

[0242] Les résultats montrent que pour une même composition, il est possible d'ajuster le temps de pic selon l'intensité et la dose d'UV envoyée. Par exemple, pour la composition n°1 de l'exemple 1, on voit que pour $I = 287 \text{ mW/cm}^2$, plus la dose D_i augmente (1,4 à 17,2 J/cm^2), plus le temps de pic diminue (de 300s à 120 s). On remarque que quel que soit le temps de pic, la montée en cohésion est rapide (voir température de pic).

[0243] En outre, aucun tack n'est avantageusement observé avec toutes les compositions mises en œuvre dans le procédé d'assemblage.

[0244] Par ailleurs, on voit qu'en ajoutant un photo-amorceur P1 (composition n°3) par rapport à la composition n°1 (sans photo-amorceur), il est possible de réduire

l'intensité (plus basse) ainsi que la dose d'UV (D_i), tout en maintenant une montée en cohésion élevée.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'assemblage de deux substrats par collage, comprenant les étapes suivantes :
- i) le mélange des composants A et B d'une composition réticulable bicomposante comprenant :
 - un composant A comprenant :
 - un dérivé organique de cuivre ;
 - au moins un composé (méth)acrylate M1 ;
 - un composant B comprenant au moins un composé ayant la formule (VI) suivante :

$$[R^a-SO_2]_p Q^{p+} \quad (VI)$$
 dans laquelle :
 - R^a représente un radical aryle ou hétéroaryle, lesdits hétéroaryle et aryle étant éventuellement substitués par au moins l'un des radicaux suivants : F, OH, C(O)OMe, NHC(O)Me, méthyle (Me), CF_3 , OH ou SO_2 ;
 - Q représente Li, Na, K ou Zn, de préférence Na ou K ;
 - p représente 1 ou 2 ;
 - ii) l'enduction sur au moins un des deux substrats à assembler du mélange obtenu à l'étape i);
 - iii) l'activation dudit mélange pendant ou après l'enduction, par soumission à une irradiation électromagnétique ;
 - iv) la mise en contact effective des deux substrats ;
 - v) la réticulation du mélange.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'enduction dure de 5 secondes à 5 heures, de préférence de 5 secondes à 2 heures, encore plus préférentiellement de 5 secondes à 60 secondes, et encore plus préférentiellement de 5 secondes à 30 secondes.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape d'activation est réalisée après l'enduction ii).
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'irradiation électromagnétique est réalisée avec une lampe UV à

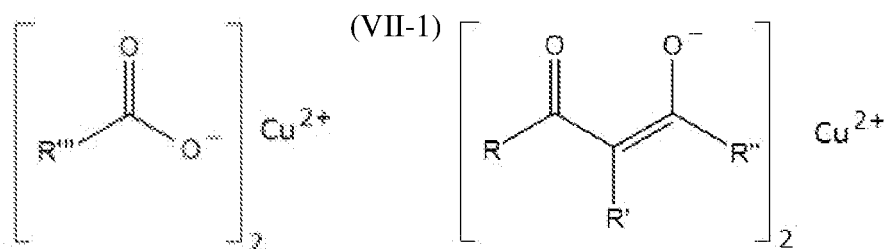
arc, dopée ou non, ou encore avec une LED UV.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'irradiation électromagnétique a une longueur d'onde allant de 300 à 420 nm, de préférence de 365 à 410 nm.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'intensité de l'irradiation électromagnétique va de 10 mW.cm⁻² à 8000 mW.cm⁻², de préférence de 10mW /cm² à 1000 mW / cm², par exemple de 10 mW /cm² à 100 mW / cm², ou de 150 mW.cm⁻² à 1000 mW.cm⁻².

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la dose d'irradiation électromagnétique envoyée lors de l'étape d'activation iii) va de 0,05 J/cm² à 10 J/cm².

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le dérivé organique de cuivre est choisi dans le groupe constitué d'un sel de cuivre de formule (VII-1) ou un complexe de cuivre de formule (VII-2):



(VII-2)

dans lesquelles :

- R et R'' représente chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, un radical hétéroaryle, lesdits radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, hétéroaryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que par exemple par un ou plusieurs atomes de fluor ;

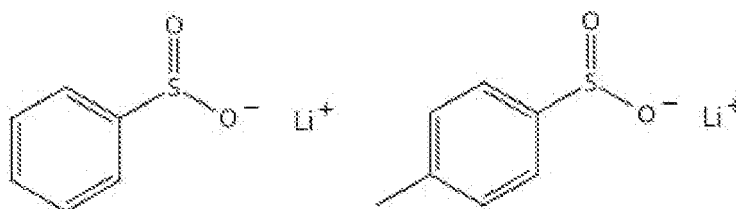
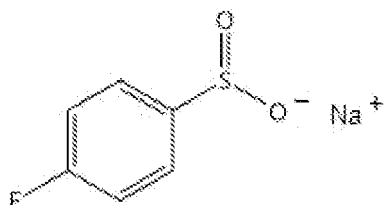
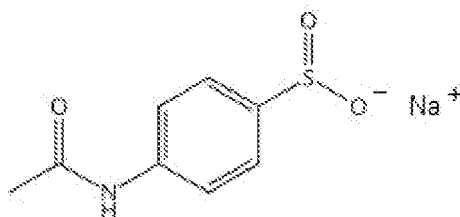
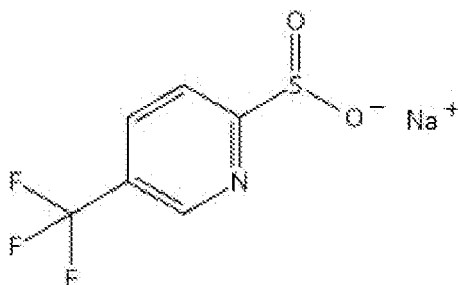
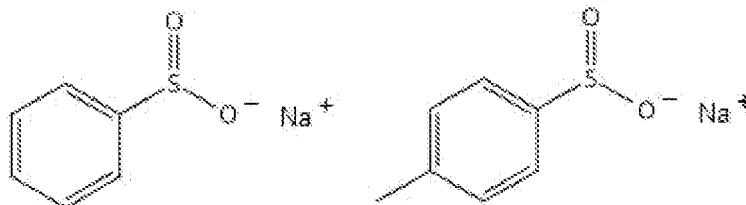
- R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, un radical hétéroaryle,

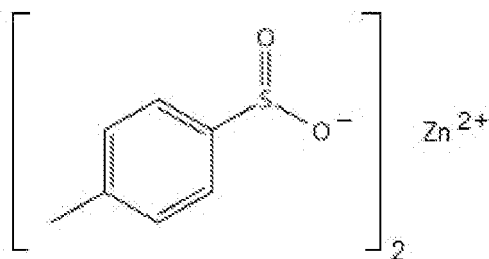
ou R et R' (ou R' et R'') pouvant également être engagés dans un seul et même cycle comprenant de 5 à 8 atomes de carbone, ledit cycle pouvant éventuellement comprendre au moins un hétéroatome (tel que par exemple O, S) ;

- R''' représente un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, un radical hétéroaryle, lesdits radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, hétéroaryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes

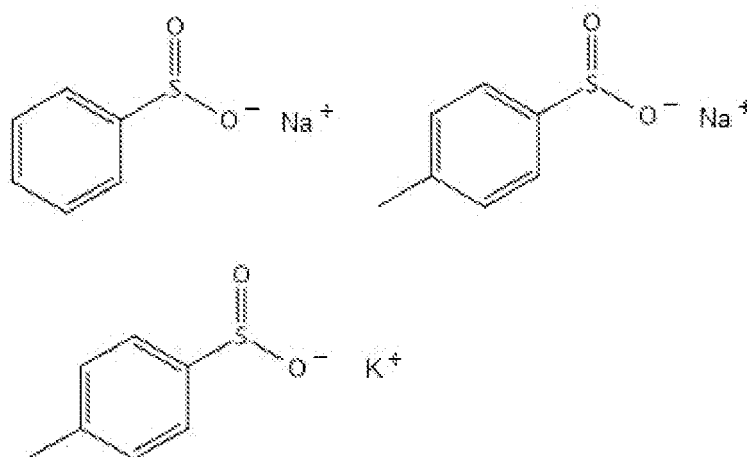
[Revendication 9]

d'halogène tel que par exemple par un ou plusieurs atomes de fluor.
 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé de formule (VI) est choisi parmi les composés suivants :

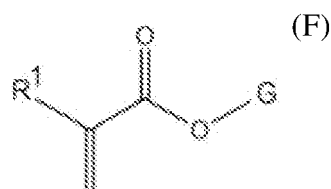




le composé de formule (VI) étant de préférence choisi parmi les composés suivants :



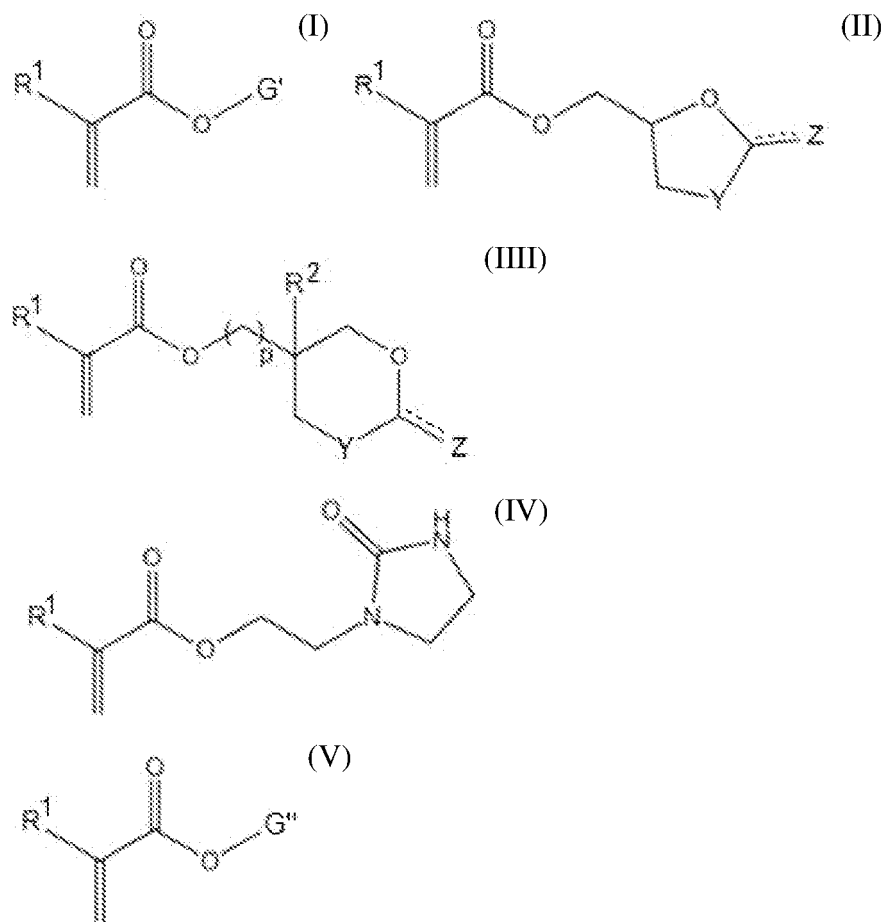
[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé (méth)acrylate M1 a la formule (F) suivante :



dans laquelle :

- R¹ représente H ou méthyle ;
- G représente un radical organique, G étant de préférence choisi dans le groupe constitué des alkyles, des cycloalkyles, des alcényles, des cycloalcényles, des alkylaryles, des arylalkyles ou des aryles, lesdits alkyles, cycloalkyles, alcényles, cycloalcényles, alkylaryles, arylalkyles et aryles étant éventuellement substitués par exemple substitués par un alkyle ou un hydroxyle.

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le composé M1 a l'une des formules (I), (II), (III), (IV) ou (V) suivantes:



dans lesquelles :

- R^1 représente H ou méthyle ;
- R^2 représente H, méthyle ou éthyle ;
- p représente 0 ou 1 ; et
- Z représente H, O, S, un groupe alkyle, un groupe benzyle, un groupe aryle, ou un groupe alcoxy ;
- Y représente O, S, NH ou CH_2 ;
- --- est une liaison simple ou une liaison double,

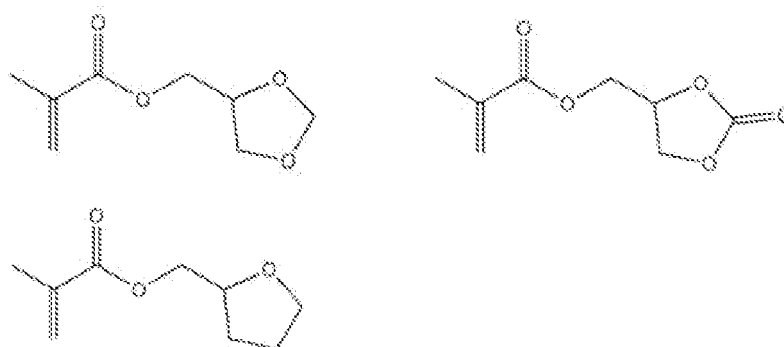
à condition que quand Z représente O, alors la liaison --- est une liaison double ;

- G' est choisi dans le groupe constitué des alkyles, des cycloalkyles, des alcényles, des cycloalcényles, des alkylaryles, des arylalkyles ou des aryles, lesdits alkyles, cycloalkyles, alcényles, cycloalcényles, alkylaryles, arylalkyles et aryles étant éventuellement substitués par un groupe alkyle, ledit groupe G' étant caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'hétéroatome ;

– G'' est un alkyle substitué par un groupe OH.

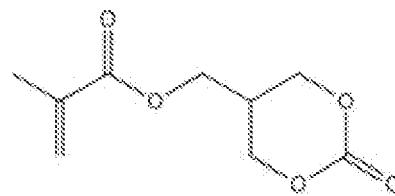
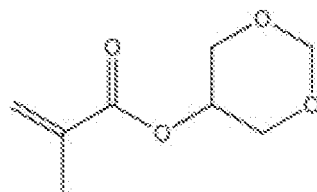
[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que :

- les composés de formule (I) sont choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'heptyle, le (méth)acrylate de 2-tert-butylheptyle, le (méth)acrylate d'octyle, le (méth)acrylate de 3-isopropylheptyle, le (méth)acrylate de nonyle, le (méth)acrylate de décyle, le (méth)acrylate d'undécyle, le (méth)acrylate de 5-méthylundécyle, le (méth)acrylate de dodécyle, le (méth)acrylate de 2-méthylododécyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de 5-méthyltridécyl, le (méth)acrylate de tétradécyle, le (méth)acrylate de pentadécyle, le (méth)acrylate d'hexadécyle, le (méth)acrylate de 2-méthylhexadécyle, le (méth)acrylate d'heptadécyl, le (méth)acrylate de 5-isopropylheptadécyle, le (méth)acrylate de 4-tert-butyloctadécyle, le (méth)acrylate de 5-éthylodctadécyle, le (méth)acrylate de 3-isopropyloctadécyle, le (méth)acrylate d'octadécyle, le (méth)acrylate de nonadécyle, le (méth)acrylate d'eicosyle, le (méth)acrylate de bornyle, le (méth)acrylate de 2,3,4,5-tétra-t-butylcyclohexyle; le (méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de phényle, le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl (méth)acrylate, le (méth)acrylate de 2-phénoxyéthyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, et leurs mélanges ;
- les composés de formule (II) sont choisis parmi les monomères suivants :

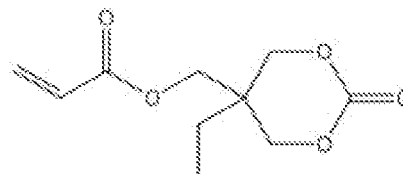
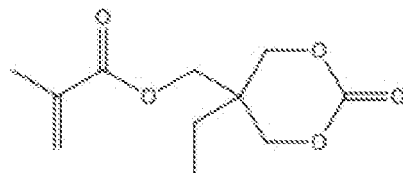


(II-A) (II-B) (II-C)

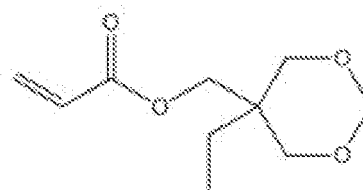
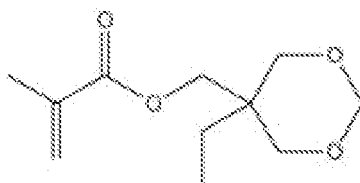
- les composés de formule (III) sont choisis parmi les monomères suivants:



(III-A) (III-B)



(III-C) (III-D)



(III-E) (III-F)

- les composés de formule (V) sont choisis parmi
l'hydroxyéthyl(méth)acrylate, l'hydroxypropyl(méth)acrylate.

- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que lorsque le dérivé organique de cuivre du composant A n'est pas halogéné, alors le composant A comprend en outre un acide carboxylique halogéné.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le composant A comprend en outre un photo-amorceur P1.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'intensité de l'irradiation électromagnétique va de 10 mW /cm² à 100 mW / cm², de préférence de 10 mW/cm² à 50 mW/cm².
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que la dose d'irradiation électromagnétique va de 0,05 à 2 J/cm².

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 906478
FR 2205204

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 0 271 841 A2 (HENKEL KGAA [DE]) 22 juin 1988 (1988-06-22) * exemple 4 *	1-16	C09J5/00 C08J3/24 C09J4/02 C09J11/06
Y	ARAR AHMAD ET AL: "Peroxide-free redox initiating systems for polymerization in mild conditions", POLYMER CHEMISTRY, vol. 12, no. 12, 1 janvier 2021 (2021-01-01), pages 1816-1822, XP093017223, Cambridge ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/D1PY00172H * page 1817, alinéa 2.2 * * page 1818, colonne 2; figure 2 *	1-16	C09J133/06 C08K5/07 C08K5/098 C08K5/41
Y	NIXON A. J. C. ET AL: "The reactions of metal acetylacetonates with acids", CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 56, no. 14, 15 juillet 1978 (1978-07-15), pages 1928-1932, XP093017362, CA ISSN: 0008-4042, DOI: 10.1139/v78-313 * scheme; page 1928 - page 1929 * * abrégé *	13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09J A61K C08F
Y	US 2017/014311 A1 (ISHIZUKA SO [JP] ET AL) 19 janvier 2017 (2017-01-19) * tableau 1 *	14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 janvier 2023		Jegou, Gwénaëlle	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2205204 FA 906478**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-01-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0271841	A2	22-06-1988	DE 3643399 A1	23-06-1988
			EP 0271841 A2	22-06-1988
			JP S63162780 A	06-07-1988
			ZA 879536 B	20-06-1988

US 2017014311	A1	19-01-2017	JP 6117989 B2	19-04-2017
			JP WO2015146550 A1	13-04-2017
			US 2017014311 A1	19-01-2017
			WO 2015146550 A1	01-10-2015
