



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 83/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/43753 (43) Date de publication internationale: 2 septembre 1999 (02.09.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00419 (22) Date de dépôt international: 24 février 1999 (24.02.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/02651 27 février 1998 (27.02.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOHIN, Fabrice [FR/FR]; 41, avenue Georges Pompidou, F-92300 Leval- lois Perret (FR). JOUBERT, Gérard [FR/FR]; Résidence le Village, 22, rue Louis Leydier, F-38780 Pont Evêque (FR). LOUBET, Olivier [FR/FR]; 84, rue du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). POUCHOLON, Alain [FR/FR]; 2, rue Georges Courteline, F-69330 Meyzieu (FR). LOREN- ZETTI, Dominique [FR/FR]; 7, chemin du Sycomore, F-69300 Caluire (FR). (74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si des modifications sont</i> <i>reçues.</i>
(54) Title: CROSS-LINKABLE ADHESIVE SILICONE COMPOSITION AND USE OF SAID COMPOSITION FOR BONDING VARIOUS SUBSTRATES (54) Titre: COMPOSITION SILICONE ADHESIVE RETICULABLE ET UTILISATION DE CETTE COMPOSITION POUR LE COLLAGE DE SUBSTRATS DIVERS (57) Abstract The invention concerns a cross-linkable adhesive silicone composition, and the use of said composition for bonding various substrates, comprising: a polyorganosiloxane (POS) with Si-Vi (polydimethylsiloxane α,ω -di-Vi) units; a crosslinking POS with SiH units; a platinum catalyst; an adherence promoter comprising vinyltrimethoxysilane, 3-glycidoxy-propyltrimethoxysilane and butyl titanate; and optionally a filler and/or a cross linkage inhibitor and/or an unsaturated POS resin such as MM ^{Vi} DD ^{Vi} Q or MD ^{Vi} Q. The invention aims at providing a highly adhesive glue having, before setting, a low viscosity adapted for easy application on the substrates to be bonded. The invention achieves this by providing a cross-linkable adhesive silicone composition as defined above and characterised in that it has a peeling force $F_p \geq 0.25$ N/mm, a viscosity $\eta \geq 50.10^3$ mPa's at 25°, a tear resistance $R_d \geq 6$ /mm (ASTM-624A) and a Shore hardness $A \geq 35$. The invention also concerns the use of said composition as adhesive. (57) Abrégé La présente invention concerne une composition silicone adhésive réticulable, de même que l'utilisation de cette composition pour le collage de substrats divers. Les compositions silicones considérées sont du type de celles comprenant: un polyorganosiloxane (POS) à motifs Si-Vi (polydiméthylsiloxane α,ω -di-Vi); un POS réticulant à motifs SiH; un catalyseur au platine; un promoteur d'adhérence comprenant du vinyltriméthoxysilane, du 3-glycidoxy-propyltriméthoxysilane et du titanate de butyle; et éventuellement une charge et/ou un inhibiteur de réticulation et/ou une résine POS insaturée du type MM ^{Vi} DD ^{Vi} Q ou MD ^{Vi} Q. Le but de l'invention est de fournir une colle de ce type fortement adhérente et possédant, avant réticulation, une viscosité faible adaptée à une application aisée sur les substrats à coller. L'invention satisfait à ce but en proposant une composition silicone adhésive réticulable du type de celle définie ci-dessus et caractérisée par une force de pelage $F_p \geq 0,25$ N/mm, une viscosité $\eta \geq 50.10^3$ mPa.s à 25°, une résistance à la déchirure $R_d \geq 6$ /mm (ASTM-624A) et une dureté shore $A \geq 35$. La présente invention a également pour objet l'utilisation comme adhésif de la composition sus-visée.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITION SILICONE ADHESIVE RETICULABLE ET
UTILISATION DE CETTE COMPOSITION
POUR LE COLLAGE DE SUBSTRATS DIVERS**

Le domaine général de l'invention est celui des compositions élastomères
5 silicones réticulables par addition et/ou condensation. Les polyorganosiloxanes
considérés (POS) sont du type vulcanisable à froid (RTV), sachant que classiquement
ils se présentent sous forme de système bicomposant (RTV-2), dont la vulcanisation
peut être accélérée à chaud.

On s'intéresse plus spécialement dans le cadre de l'invention aux
10 compositions silicones autoadhérentes réticulant par réaction d'addition, dont la
cinétique peut être significativement augmentée par élévation de la température.

Plus précisément encore, la présente invention vise des compositions
silicones adhésives réticulables par addition et mettant en oeuvre également des
réactions de condensation pour développer l'adhérence.

15 L'invention concerne également l'utilisation comme adhésif d'une telle
composition silicone.

La réticulation et le durcissement incident de ces compositions silicones,
appliquées à l'interface de deux solides, participent au mécanisme d'adhésion qui
permet de lier les deux solides l'un à l'autre. La réticulation par addition fait
20 intervenir des groupements insaturés, en particulier alcényles et plus particulièrement
encore vinyles (Vi), liés au silicium dans le POS (motifs Si-Vi) ainsi que des
hydrogènes liés au silicium du même ou d'un autre POS (motifs SiH). Ces réactions
peuvent être assimilées à des hydrosilylations des motifs Si-Vi par des motifs Si-H.

La condensation nécessaire à l'adhérence implique des groupements
25 alcoxylés OR, liés aux atomes de silicium de silanes et/ou d'autres alcoxydes (résines
POS) de la composition.

Les réticulations par addition peuvent être avantageusement catalysées
par des composés métalliques qui sont, respectivement, du type platinique.

On connaît déjà pour d'autres applications que celles du collage, des
30 compositions élastomères silicones utilisables pour l'enduction de différents supports
fibreuse tissés ou non. Après réticulation, le film enduit sur le support forme un
revêtement de protection et de renfort mécanique. De tels supports fibreux ainsi
revêtus d'un film élastomère silicone réticulé, peuvent être utilisés pour la fabrication
de sac gonflable de protection individuelle d'occupants de véhicules ("AIRBAG").
35 Un exemple de telles compositions élastomères silicones est donné par la demande
de brevet européen N° 0 681 014, au nom de la déposante et concernant une

composition élastomère silicone d'enduction, du type de celle vulcanisable à froid et consistant dans le mélange formé de :

- (I) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C_2-C_6 liés au silicium,
- 5 (II) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium,
- (III) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- (IV) un promoteur d'adhérence,
- 10 (V) éventuellement une charge minérale,
- (VI) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation,
- (VII) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane insaturée,
- caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence comporte
- 15 exclusivement :

- (IV.1) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C_2-C_6 ,
- (IV.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy,
- 20 (IV.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$,

M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg.

Plus précisément, cette composition d'enduction peut comprendre :

- 25 (I) - POS Si-Vi du genre polydiméthylsiloxane $\alpha,\omega-(CH_3)_2ViSiO_{0,5}$ de viscosité = 100 000 mPa.s à 25° C ;
- (II) - POS SiH du genre polydiméthyl-méthylhydrogéo- $\alpha,\omega-(CH_3)_2HSiO_{0,5}$;
- (III) - Catalyseur au platine
- (IV) - Promoteur :
- 30 (IV.1) = vinyltriméthoxysilane (VTMO)
- (IV.2) 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO),
- (IV.3) = orthotitanate de butyle (TBOT) ;
- (V) - Charge = silice broyée ou silice renforcée
- (VI) - inhibiteur éventuel = éthynylcyclohexanol (ECH),
- 35 (VII) - éventuelle résine POS porteuse d'insaturation(s), de formule suivante, exprimée en motifs siloxyles : $M M^{Vi} DD^{Vi} Q$

dans laquelle

- $M = (\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{0,5}$

- $M^{\text{Vi}} = (\text{CH}_3)_2 \text{ViSiO}_{0,5}$

- $D = (\text{CH}_3)_2 \text{SiO}$

5 - $D^{\text{Vi}} = \text{CH}_3 \text{ViSiO}$

- $Q = \text{SiO}_2$.

Le revêtement silicone obtenu après réticulation du film d'enduction à base de cette composition possède de bonnes propriétés de dureté, de résistance mécanique, d'uniformité de surface, et de résistance à la chaleur. Le promoteur IV
10 selon l'invention revendiquée dans cette demande de brevet européen, procure une amélioration de l'adhérence du revêtement sur le tissu. Cela se traduit dans un test de froissement norme FFG 37 110 d'un tissu enduit, par un seuil allant de 350 à 600 cycles pour les échantillons testés dans les exemples.

Dans la mesure où la vocation première des compositions selon cette
15 demande de brevet EP 0 681 014 n'est pas le collage de deux éléments l'un à l'autre, il est clair que son pouvoir d'adhésion n'est pas optimisé. En tout état de cause, cette composition d'enduction ne saurait constituer une colle.

Comme autre illustration de l'art antérieur, on peut citer la demande de brevet européen EP 0 326 712 qui divulgue une composition POS réticulable
20 comprenant :

- un polydiméthylsiloxane $\alpha, \omega - (\text{CH}_3)_2 \text{ViSiO}_{0,5}$ ayant un degré de polymérisation DP de 300 ;
- un POS SiH du genre polydiméthylméthylhydrogénosiloxane $\alpha, \omega - (\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{0,5}$
- 25 - un catalyseur au platine ;
- un inhibiteur de réticulation du type 3-méthyl-1-butyne-3-ol
- et un promoteur d'adhérence comprenant du glymo GLYMO, et un éther diallylique de triméthyl-ol-propane, d'éthylène glycol ou de glycérol.

30 Selon cette demande EP 0 326 712, une telle composition silicone peut être utilisée comme adhésif. Mais les performances obtenues en la matière restent modestes comme en témoignent les essais d'adhésion réalisés selon un test JIS K 6301. Les valeurs maximales d'adhésion obtenues sont de l'ordre d'une trentaine de kilo par cm^2 et varient selon les substrats.

Face à un tel état de la technique ne proposant pas d'adhésif à base d'une composition silicone réticulable par addition/condensation et ayant toutes les spécifications attendues pour les colles, à savoir :

- stabilité à la conservation
- 5 - viscosité de la forme liquide de la composition en adéquation avec les exigences de facilité d'application sur les substrats à coller,
- haut pouvoir adhésif,
- tenue à la température,
- stabilité du collage dans le temps,
- 10 - faible coût de revient.

La déposante s'est fixée pour objectif essentiel de pallier cette carence.

Elle a donc cherché à mettre au point une composition liquide adhésive à base de silicone, réticulable par addition SiH / SiVi qui satisfasse aux susdites spécifications.

- 15 Un autre objectif essentiel de la présente invention est de préconiser l'utilisation d'une composition silicone réticulable par addition, à titre d'adhésif pour le collage de divers substrats, par exemple métalliques ou plastiques.

- 20 Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une composition silicone réticulable ou une utilisation de celle-ci pour le collage de composants électriques / électroniques ou de pièces mécaniques notamment dans le domaine de l'automobile ou le domaine de l'électroménager (connectique).

- 25 Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de collage d'au moins deux substrats à l'aide d'une composition silicone réticulable, ledit procédé permettant d'obtenir facilement et économiquement un assemblage solide et durable entre les deux substrats.

- 30 Pour atteindre ces objectifs, les inventeurs ont eu le mérite de mettre en évidence de manière tout à fait surprenante et inattendue et après de longues et laborieuses recherches, une sélection judicieuse et avantageuse d'un sous-groupe de compositions élastomères silicones réticulables, parmi le grand groupe de compositions divulguées dans l'EP 681 014. Ce sous-groupe a la particularité d'être singulièrement adhérent et de présenter par ailleurs toutes les caractéristiques et notamment rhéologiques et mécaniques pour former un excellent adhésif.

- 35 C'est ainsi que la présente invention satisfait aux susdits objectifs, parmi d'autres, en proposant, en premier lieu, une composition silicone adhésive, réticulable du type de celles comprenant :

- (I) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles liés au silicium ;
- (II) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- 5 (III) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine ;
- (IV) un promoteur d'adhérence à base de :
- . (IV.1) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C_2-C_6 ;
- 10 . (IV.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy ;
- . (IV.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$;
- 15 (V) éventuellement une charge minérale,
- (VI) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation,
- (VII) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane porteuse de motifs siloxyles Q et/ou T et de groupes alcényles, caractérisée par
- 20 - α - sa force de pelage F_p (N/mm) mesurée dans un test T_p , supérieure ou égale à 0,25, de préférence à 0,50 ;
- β - sa viscosité η (10^3 mPa.s à 25°C), juste après mélange de tous ses constituants, supérieure ou égale à 50, de préférence comprise entre 50 et 300 et plus préférentiellement encore entre 50 et 150 ;
- 25 - δ - sa résistance à la déchirure R_d (N/mm) après réticulation, mesurée par un test T_d (ASTM - 624A), supérieure ou égale à 6, de préférence comprise entre 7 et 25 et plus préférentiellement encore entre 8 et 20 ;
- γ - sa dureté SHORE A, ci-après dénommée dureté D, après
- 30 réticulation, mesurée par un test T_s (DIN 5335), supérieure ou égale à 35, de préférence comprise entre 40 et 65 et plus préférentiellement encore entre 40 et 55.

La composition silicone adhésive réticulable, ainsi définie conformément à l'invention par ses caractéristiques fonctionnelles F_p , η , R_d , D correspond à un nombre limité de formulations. Ces caractéristiques fonctionnelles

35 déterminent qualitativement et quantitativement les composés I à VII de la

composition. Il est en effet totalement dans les compétences de l'homme du métier d'élaborer la composition selon l'invention, sur la base des caractéristiques η , Fp, Rd, D, à l'aide de l'enseignement du présent exposé et de ses connaissances scientifiques et techniques normales.

- 5 En particulier, il est possible de jouer sur la viscosité de la composition en faisant varier la longueur de chaîne et le poids moléculaire des POS I et/ou II, en ajustant la concentration du POS II réticulant et/ou le nombre de sites SiH qu'il comporte, en choisissant des concentrations plus ou moins élevées en catalyseurs / ou en mettant en oeuvre une résine POS VII alcénylée, par exemple vinylée ayant un
10 réseau de réticulation plus ou moins dense en fonction de la quantité de motifs siloxyles Q et/ou T = CH₃SiO_{1,5}.

- La composition selon l'invention est une colle tout à fait performante, se présentant sous une forme liquide facilement applicable par tout moyen connu en soi et approprié sur les substrats à assembler. (e.g. calandrage - coulée - rouleaux -
15 râcle...).

Cette composition silicone adhésive présente un haut pouvoir d'adhésion ainsi qu'une stabilité à la conservation avant réticulation, une stabilité du collage après réticulation et une tenue à la température du joint de collage, tout-à-fait satisfaisantes.

- 20 Concernant la caractéristique α , le test Tp de mesure de la force de pelage Fp, est défini par le protocole suivant :

1 - Enduction

Le mélange des constituants I à VII est réalisé manuellement ou à l'aide d'un pistolet pneumatique avec mélangeur statique.

- 25 La composition silicone adhésive I à VII est déposée par sérigraphie avec différentes grilles (grille nylon de 75 microns ou grille inox de 50 microns). Cela permet de faire varier les quantités de composition déposées de 20 à 100 g/cm².

- Les éprouvettes sont des feuilles de substrat plastique Sa tel que défini infra dans l'exemple 4, qui ont des dimensions de 100 x 150 mm. La surface enduite
30 est de 50 x 100 mm.

A chaque enduction, la quantité de composition RTV est pesée avec précision.

2 - Pressage

- Pour chaque échantillon testé, deux éprouvettes de tissus sont de 150 x
35 100 x 2 mm sont accolées l'une à l'autre et placées entre deux feuilles antiadhésives.

Elles sont ensuite soumises à une pression d'une tonne fournie par une presse hydraulique de 10 tonnes, chauffé à 160° C.

La pression appliquée sur le tissu est d'environ 30 N/cm² (en négligeant l'épaisseur de composition RTV joint de collage).

5 Le temps de pressage est de 3 min après fermeture de la presse.

3 - Pelage

La mesure du pelage est effectuée au dynamomètre avec cellule de 100 N. Le tirage s'effectue sur 50 mm de largeur (largeur d'enduction, suppression effet de bord) et sur une longueur de 50 mm, à 50 mm/min.

10 4 - Résultat

On mesure des newtons pour 50 mm de largeur des tirages. La force de pelage F_p s'exprime en N/mm.

S'agissant de la viscosité η de la composition silicone adhésive selon l'invention, il convient de noter que cette viscosité de même que toutes celles dont il
15 est question dans le présent exposé, correspond à une grandeur de viscosité dynamique à 25° C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

20 Cette viscosité η (caractéristique β) est celle mesurée dans les 5 min qui suivent le mélange de tous les constituants I à VII, avant qu'apparaisse de manière significative le durcissement induit par la réticulation par addition/condensation, qui ne manque pas de se produire dès que les produits I, II, III et éventuellement IV sont mis en présence, et/ou dès que les produits IV et I, II, III, VII, réagissent entre eux
25 par condensation sous l'effet de l'humidité ambiante et/ou par ouverture de cycles époxy.

Le viscosimètre utilisé peut être du type rhéomètre à aiguilles tels que ceux de marque brookfield®.

Conformément à l'invention, l'état de la composition après réticulation,
30 est l'état dans lequel la composition doit se trouver pour que puisse être effectué les tests T_p , T_d et T_s . Il se définit par l'atteinte d'une valeur palier de son module en extension et de sa dureté.

Le test T_d de mesure de la résistance à la déchirure R_d est celui répondant à la norme ASTM - 524A.

35 S'agissant de la dureté D , elle est mesurée par le test T_s qui correspond à une norme DIN 5335.

Outre la sélection d'un sous-groupe qui comprend des compositions silicones adhésives réticulables et qui est circonscrit par les paramètres $\alpha, \beta, \delta, \gamma$, la présente invention vise également l'utilisation comme adhésif du type celle comprenant :

- 5 (I) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles liés au silicium ;
- (II) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- 10 (III) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine ;
- (IV) un promoteur d'adhérence à base de :
- . (IV.1) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C_2-C_6 ;
- . (IV.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy ;
- 15 . (IV.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$;
- (V) éventuellement une charge minérale,
- 20 (VI) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation,
- (VII) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane porteuse de motifs siloxyles Q et/ou T et de groupes alcényles.

Sans que cela ne soit limitatif, la composition utilisée selon l'invention est de préférence celle telle que définie supra.

- 25 Ainsi, la force de pelage F_p (N/mm) mesurée dans un test T_p , est supérieure ou égale à 0,25, de préférence à 0,50.

Par ailleurs, suivant une caractéristique remarquable, la composition I à VII utilisée selon l'invention possède, sous forme réticulée, les caractéristiques β, δ, γ telles que définies ci-dessus.

- 30 Grâce à l'utilisation préconisée par l'invention, on dispose d'une colle silicone réticulable performante et économique.

- Par ailleurs, la composition et l'utilisation selon l'invention sont avantageux en ce qu'ils fournissent une colle à prise rapide à chaud (par exemple entre 10 et 180 s à 160°C, selon les cas), ladite colle étant stable pendant plusieurs
- 35 jours à température ambiante.

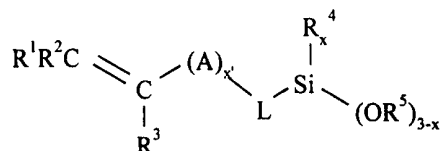
De plus, le fait qu'elle soit très facilement manipulable à froid constitue un autre point positif particulièrement appréciable en pratique.

Par rapport aux colles organiques, la composition et l'utilisation de ce silicone RTV adhésif permet un collage non fusible. Cela signifie qu'une fois
 5 réticulée, la composition selon l'invention ne se retransforme pas en liquide puisqu'elle n'est pas thermoplastique.

La tenue à chaud d'un collage selon l'invention peut par exemple atteindre 225° C.

Conformément à une disposition préférée de l'invention, l'organosilane
 10 alcoxylé (IV.1) du promoteur (IV) est plus particulièrement sélectionné parmi les produits de formule générale suivante :

(IV.1)



15

dans laquelle :

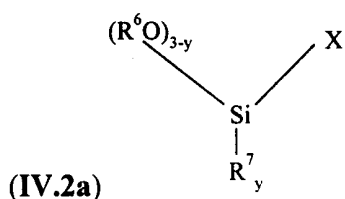
- R¹, R², R³ sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄
 20 ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₃,
- A est un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₄,
- L est un lien valenciel ou l'oxygène,
- R⁴ et R⁵ sont des radicaux identiques ou différents et
 25 représentent un alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié,
- x' = 0 ou 1,
- x = 0 à 4, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0.

Sans que cela ne soit limitatif, il peut être considéré que le
 30 vinyltriméthoxysilane est un composé (IV.1) particulièrement approprié.

Le composé organosilicié (IV.2), est choisi

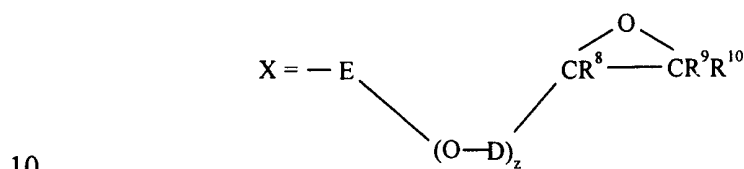
- soit parmi les produits (IV.2a) répondant à la formule générale suivante :

10



dans laquelle :

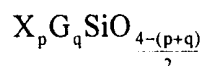
- 5
- . R⁶ est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,
 - . R⁷ est un radical alkyle linéaire ou ramifié
 - . y est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,



avec

- 15
- Δ E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkylènes en C₁-C₄ linéaires ou ramifiés,
 - Δ z qui est égal à 0 ou 1,
 - Δ R⁸, R⁹, R¹⁰ qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, l'hydrogène étant plus particulièrement préféré,
 - Δ R⁸, R⁹, R¹⁰ pouvant alternativement constituer ensemble avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,
 - soit parmi les produits (IV.2b) constitués par des polydiorganosiloxanes époxyfonctionnels comportant au moins un motif de formule :

(IV.2b₁)



25

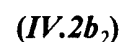
dans laquelle :

- X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule (IV.2 a)
 - G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement, parmi les groupes
- 30

méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et tolyle et phényle,

- $p = 0, 1$ ou 2 ,
- $q = 1, 2$ ou 3
- $p + q = 0, 1, 2$ ou 3 .

éventuellement au moins une partie des autres motifs de ces polydiorganosiloxanes sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Les composés (IV.2) sont donc préférentiellement des
15 époxyalcoxysiliciés et plus préférentiellement encore des époxyalcoymonosilanes
(IV.2 a).

A titre d'exemple de tels composés (IV.2) on peut citer :

le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)

ou le 3,4-époxy cyclohexyléthyltriméthoxysilane.

20 En ce qui concerne le dernier composé essentiel (IV.3) du promoteur d'adhérence (IV) les produits préférés sont ceux dans lesquels le métal M est choisi dans la liste suivante : Ti, Zr, Ge, Li, Mn. Il est à souligner que le titane est plus particulièrement préféré. On peut lui associer, par exemple, un radical alkyle de type butyle.

25 En pratique, le promoteur d'adhérence (IV) est e.g. :
vinyltriméthoxysilane (VTMS) / 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) /
titanate de butyle.

Sur le plan quantitatif, il peut être précisé que les proportions pondérales entre (IV.1), (IV.2) et (IV.3), exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

- (IV.1) compris entre 15 et 70 et de préférence entre 30 et 50,
 (IV.2) compris entre 15 et 70 et de préférence entre 30 et 50,
 (IV.3) compris entre 5 et 25 et de préférence entre 10 et 20
 étant entendu que la somme de ces proportions en (IV.1), (IV.2), (IV.3)

35 est égale à 100 %.

De façon tout à fait intéressante, il a pu être décelé une corrélation, d'une part, entre les performances d'adhérence et de structure du revêtement silicone élastomère, et d'autre part, le ratio pondéral (IV.2) : (IV.1). Ainsi, ce ratio est de préférence compris entre 2 : 1 et 0,5 : 1, le ratio 1 : 1 étant plus particulièrement

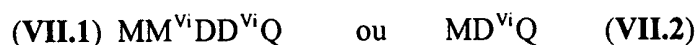
5 préféré.

Avantageusement, le promoteur d'adhérence est présent à raison de 0,1 à 10, de préférence 0,5 à 8 et plus préférentiellement encore 1 à 5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

La composition utilisée selon l'invention peut comprendre au moins une
10 résine insaturée POS (VII) comportant au moins deux restes alcényles, de préférence vinyles par molécule.

Avantageusement, la résine POS (VII) comporte dans sa structure de 0,1 à 20 % en poids de groupe(s) alcényle(s), ladite structure présentant au moins deux motifs différents choisis parmi les motifs de types M, D, T et Q, l'un au moins de ces
15 motifs étant un motif de type T ou Q.

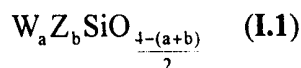
En pratique, cette résine (VII) répond de préférence à l'une des deux formules suivantes :



Cette résine (VII) participe à l'établissement des propriétés rhéologiques, mécaniques et adhésives de la composition. On sait que les motifs siloxyles Q jouent un rôle relativement important à cet égard. Ainsi, conformément à une disposition
20 avantageuse de l'invention. La résine (VII) contient des motifs Q à raison d'au moins 5 %, de préférence au moins 7 %, et plus préférentiellement encore à raison de 8 à 30 %.

25 Selon une variante la résine (VII) comprend des motifs siloxyles T.

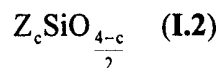
Le polyorganosiloxane (I) est pondéralement l'un des constituants essentiels de la composition utilisée selon l'invention. Avantageusement, Il s'agit d'un produit présentant des motifs de formule :



30 dans laquelle :

- W est un groupe alcényle, de préférence vinyle ou alkyle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et,
35 avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,

- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule
moyenne :



5 dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise
entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Il est avantageux que ce polydiorganosiloxane ait une viscosité au moins
égale à 10 mPa.s, de préférence à 1000 mPa.s et plus préférentiellement encore
comprise entre 5.000 et 200.000 mPa.s. A titre d'exemple de composé (I), on peut
10 citer le polydiméthylsiloxane.

Le polyorganosiloxane (I) peut être uniquement formé de motifs de
formule (I.1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (I.2). De même, il
peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Son degré de
polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5 000.

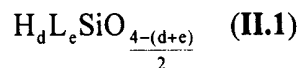
15 Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle,
60 % molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (I.1) sont le motif
vinylméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (I.2) sont les motifs $\text{SiO}_{4/2}$,
20 diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et
phénylsiloxane.

Des exemples de polyorganosiloxanes (I) sont les diméthylpolysiloxanes
à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinylméthylpolysiloxanes
à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinylméthylpolysiloxanes à
25 extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

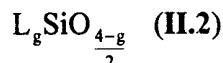
Le polyorganosiloxane (II) est de préférence du type de ceux comportant
des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- 30 - L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur
l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à
8 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle,
propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et,
avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,
35 - d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3,

- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

La viscosité dynamique de ce polyorganosiloxane (II) $\geq$ à 5 de préférence à 10 et, plus préférentiellement encore, est comprise entre 20 et 1000 mPa.s.

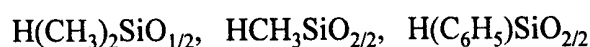
A titre d'exemples de polyorganosiloxane (II), on peut citer le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosiloxy) α,ω diméthylhydrogénosiloxane.

Le polyorganosiloxane (II) peut être uniquement formé de motifs de formule (II.1) ou comporte en plus des motifs de formule (II.2).

Le polyorganosiloxane (II) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 5 000.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (II.1) sont :



Les exemples de motifs de formule (II.2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (I.2).

Des exemples de polyorganosiloxane (II) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes (diméthyl) à extrémités triméthylsilyle,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène lié au silicium dans le polyorganosiloxane (I) sur le nombre de groupes à insaturation alcényle du polyorganosiloxane (II) est compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 0,8 et 3.

Le polyorganosiloxane (I) et/ou le polyorganosiloxane (II) peuvent être dilués dans un solvant organique non toxique compatible avec les silicones.

Les polyorganosiloxanes (I) et (II) en réseau sont dénommés couramment résines silicones.

Les bases de compositions silicones polyaddition peuvent ne comporter que des polyorganosiloxanes (I) et (II) linéaires comme, par exemple, celles décrites

dans les brevets : US-A-3 220 972, US-A-3 697 473 et US-A-4 340 709 ou comporter à la fois des polyorganosiloxanes (I) et (II) ramifiés ou en réseau, comme par exemple celles décrites dans les brevets : US-A-3 284 406 et US-A-3 434 366.

Les catalyseurs (III) sont également bien connus. On utilise, de
5 préférence, les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432
10 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (III), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm basés sur le poids total des polyorganosiloxanes (I) et (II).

La charge (V) éventuellement prévue est de préférence minérale. Elle
15 peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses (ou non).

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

20 Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m^2/g , de préférence comprise entre 150 et 350 m^2/g .

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

25 En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc,
30 l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300 μm et une surface BET inférieure à 100 m^2/g .

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est du quartz ou un mélange de quartz et de silice.

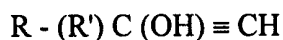
35 La charge peut être traitée par tout ou partie d'au moins l'un et/ou l'autre des composés (IV.1) à (IV.3) du promoteur (IV).

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en oeuvre une quantité de charge comprise entre 20 et 50, de préférence entre 25 et 35 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

Avantageusement, la composition élastomère silicone comprend au moins un ralentisseur (VI) de la réaction d'addition (inhibiteur de réticulation), choisi parmi les composés suivants :

- polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle,

- . R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- . R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250°C. On peut citer à titre d'exemples :

- . l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- . le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- . le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- . le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- . l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- . le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur (VI) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (I) et (II).

De manière connue en soi, la composition élastomère silicone peut être additionnée de divers additifs classiques comme par exemple les colorants.

Selon un mode de mise en oeuvre particulièrement préféré, à la composition utilisée selon l'invention fait intervenir les constituants (I) à (VII) dans les proportions suivantes, en % en poids sur sec par rapport à la masse totale :

	(I)	1 à 80	de préférence	10 à 60
10	(II)	0,1 à 20	de préférence	0,5 à 10
	(III)	0,0002 à 0,04	de préférence	0,0005 à 0,02
	(IV.1)	0,01 à 5	de préférence	0,05 à 2
	(IV.2)	0,01 à 5	de préférence	0,05 à 2
	(IV.3)	0,01 à 3	de préférence	0,1 à 1
15	(V)	0 à 60	de préférence	10 à 40
	(VI)	0 à 0,5	de préférence	0,005 à 0,3
	(VII)	0 à 80	de préférence	5 à 60.

Selon un autre de ces aspects, la présente invention est relative à un système précurseur bicomposant de la composition silicone élastomère décrite supra.

Un tel système précurseur se présente en deux parties A et B distinctes, destinées à être mélangées pour former la composition, l'une de ces parties A ou B comprenant le catalyseur (III) et une seule espèce (I) ou (II) de polyorganosiloxane. Une autre caractéristique de ce système précurseur est, d'une part, que sa partie A ou B contenant le composé (IV.1) du promoteur (IV) ne comprend pas le catalyseur (III) et, d'autre part, que la résine (VII) peut-être mise en oeuvre dans la partie A ou la partie B ou dans les deux parties A et B, la partie A ou B contenant le POS (II) et la résine (VII) étant exempte de catalyseur (III).

Il est à noter que dans le cas où le composé (IV.3) est un titanate de butyle, il est préférable qu'il ne soit pas contenu dans la même partie A ou B que le POS (II).

La composition peut, par exemple, être constituée d'une partie A comprenant les composés (IV.1) et (IV.2) tandis que la partie B contient le composé (IV.3).

Selon un premier mode opératoire pour l'obtention de la composition silicone bicomposant A-B, on prépare tout d'abord un prémélange en mélangeant une

charge minérale (V), au moins une partie de la résine (VII) ainsi qu'au moins une partie du polyorganosiloxane (I).

Ce prémélange sert de base pour obtenir, d'une part, une partie A résultant du mélange de ce dernier avec le polyorganosiloxane (II) éventuellement un inhibiteur de réticulation et enfin les composés (IV.1) et (IV.2) du promoteur (IV).

La partie B est réalisée par mélange d'une partie du prémélange visé ci-dessus et de polyorganosiloxane (I) ainsi que de base colorante, de catalyseur (Pt) et de composés (IV.3) du promoteur (IV).

Selon une variante - a - de ce 1er mode opératoire, la résine insaturée (VII) est mise en oeuvre sous forme sèche, sans solvant extérieur au mélange (I) à (VII).

En pratique, la résine (VII) est incorporée dans l'huile silicone POS (I).

Selon une variante - b - du 1er mode opératoire, la résine insaturée (VII) est mise en oeuvre en solution dans un solvant organique, qui peut être en pratique celui employé lors de la fabrication.

L'élimination du solvant peut être effectuée avant l'incorporation de la résine dans le prémélange ou bien encore après la réalisation de celui-ci.

Suivant un deuxième mode opératoire pour l'obtention de la composition silicone bi-composant A - B, on ne prévoit pas de prémélange V, VII et I.

Conformément à l'invention, le premier mode opératoire est celui que l'on privilégie. Les variantes a et b de ce premier mode sont indifféremment mises en oeuvre. Il est à noter que dans le cas de la variante b, on préfère procéder à l'élimination du solvant au terme de la préparation du prémélange.

La viscosité des parties A et B et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité différente.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties A et B forment une composition élastomère silicone (EVF II) prête à l'emploi, qui peut être appliquée sur les substrats à coller ou à enrober par tout moyen approprié (par exemple râcle ou cylindre).

La réticulation de la composition appliquée sur le support à revêtir peut être provoquée par voie thermique et/ou par rayonnement électromagnétique (UV).

Suivant une caractéristique remarquable de l'utilisation selon l'invention, les substrats qui peuvent être collés par la composition sont en polymère thermoplastique ou thermodurcissable, de préférence en phénoplaste, en polyamide,

en polyester, en ABS, en polycarbonate, en PVC, en polyéther, en polyoléfine ou en résine époxy.

Les substrats peuvent également être métalliques, il peut s'agir e.g. : aluminiums bruts ou traités, aciers bruts ou traités, ou métaux laqués.

5 C'est ainsi que la composition selon l'invention est autoadhérente sur l'aluminium (type AG3) et sur l'acier (type Sollac R 1426) avec une résistance en cisaillement de 1 à 5 MPa et une rupture 100 % cohésive dans tous les cas.

10 Le domaine d'application de l'utilisation préconisée par l'invention est avantageusement celui du collage de pièces de construction de véhicules, en particulier automobiles, ou celui du collage de pièces de construction d'appareils électro-ménagers, notamment des machines à laver.

En pratique, les applications collage dans l'automobile peuvent être :

- collage souple de pièces plastiques et métalliques sous le capot moteur et dans l'habitacle,
- 15 - collage de blocs optiques,
- sérigraphie des trottoirs de joints de culasses souples et métalliques.

Selon une variante, ce domaine d'application peut également être celui du collage de composants électriques/électroniques, en particulier dans l'électroménager.

20 Selon un autre de ses aspects, la présente invention vise un procédé de collage d'au moins deux substrats S_1 et S_2 caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

- à préparer une composition telle que définie supra et/ou une composition du type de celle mise en oeuvre dans l'utilisation telle que définie supra,
- 25 - à appliquer cette composition sur l'une au moins des surfaces de S_1 et/ou S_2 à coller,
- à assembler l'une à l'autre les surfaces encollées,
- éventuellement à mettre sous presse S_1/S_2 ;
- 30 - et de préférence à chauffer l'assemblage.

La colle ou la composition adhésive selon l'invention, l'utilisation d'une composition silicone (I) à (VII) comme adhésif de même que le procédé de collage suivant l'invention procurent des résultats extrêmement avantageux en terme de force d'adhésion, de stabilité à la conservation avant réticulat ou de stabilité du collage, de propriétés mécaniques, de tenue à la température du collage, de rhéologie avant

35

réticulation adaptée à l'application collage, de capacité de collage de substrats de natures variées et de coût de revient.

Les exemples qui suivent décrivent la préparation de la composition silicone adhésive réticulable selon l'invention et de sa caractérisation au travers des propriétés $\alpha, \beta, \delta, \gamma$. Ces exemples permettront de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir ses avantages et ses variantes de réalisation. Une comparaison de la composition adhésive selon l'invention par rapport à une composition d'enduction selon l'art antérieur mettra bien en évidence les différences et les performances de l'invention.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 : COMPOSITION POUR ENDUCTION

Il s'agit d'une composition silicone bicomposante telle que décrite dans le brevet susmentionné.

On prépare tout d'abord une suspension dénommée **prémélange n°1** en mélangeant dans un réacteur à température ambiante :

- 35 parties de résine (VII) de structure $MM^{Vi}DD^{Vi}Q$ contenant 0.6 % en poids de groupes vinyliques (Vi) et constituée de 17 % en poids de motifs $(CH_3)_3SiO_{0.5}$, 0.5 % en poids de motifs $(CH_3)_2ViSiO_{0.5}$, 75 % en poids de motifs $(CH_3)_2SiO$, 1.5 % en poids de motifs $(CH_3)ViSiO$ et 8 % en poids de motifs SiO_2
- 23.2 parties en poids d'un PDMS (I) bloqué par des motifs $(CH_3)_2ViSiO_{0.5}$ ayant une viscosité de 100000 mPa.s et contenant 0.003 fonction $SiVi$ pour 100g d'huile
- 11.8 parties en poids d'un PDMS (I) bloqué par des motifs $(CH_3)_2ViSiO_{0.5}$ ayant une viscosité de 10000 mPa.s et contenant 0.005 fonction $SiVi$ pour 100g d'huile
- 29 parties en poids d'une silice (V) broyée de granulométrie moyenne environ 2 μm
- 1 partie en poids d'une silice (V) renforçante hydrophobe développant une surface spécifique de l'ordre de 200 m^2/g

Cet empilage sert à la préparation des parties A et B du bicomposant

Partie A du bicomposant n°1

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 94 parties en poids de prémélange n°1
- 4 parties en poids d'un poly(diméthyl)(hydrogénométhyl) siloxane (II) bloqué par des motifs $(CH_3)_2HSiO_{0.5}$ ayant une viscosité de 25 mPa.s et contenant au total 0.7 fonction SiH pour 100g d'huile
- 0.025 partie en poids d'EthynylCycloHexanol (VI)
- 1 partie en poids de vinyltriméthoxysilane (VTMO) (IV.1)

- 1 partie en poids de 3glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) (IV.2)

Partie B du bicomposant n°1

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 88.3 parties en poids de prémélange n°1
- 5 - 7.6 parties d'un PDMS (I) bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0.5}$ ayant une viscosité de 100000 mPa.s et contenant 0.003 fonction SiVi pour 100g d'huile
- 4 parties en poids d'orthotitanate de butyle (IV.2)
- 0.0215 parties en poids de platine (III) métal sous la forme d'un complexe métallique connu sous le nom de catalyseur de Karstedt
- 10 Le bicomposant est obtenu en mélangeant à température ambiante 100 parties de A et 10 parties de B. On obtient ainsi la composition C1.

EXEMPLE 2 : COMPOSITION POUR COLLAGE

- Il s'agit d'une composition silicone bicomposante dont la composition est particulièrement adaptée au collage.

On prépare tout d'abord une suspension dénommée prémélange n°2 en mélangeant dans un réacteur à température ambiante :

- 51.7 parties de résine de structure $\text{MM}^{\text{Vi}}\text{DD}^{\text{Vi}}\text{Q}$ (VII) contenant 0.9 % en poids de groupes vinyliques (Vi) et constituée de 21% en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$, 0.2 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0.5}$, 67.8 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, 3 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)\text{ViSiO}$ et 8 % en poids de motifs SiO_2
- 20 - 15 parties en poids d'un PDMS (I) bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0.5}$ ayant une viscosité de 10000 mPa.s et contenant 0.005 fonction SiVi pour 100g d'huile
- 33.3 parties en poids d'une silice (V) broyée de granulométrie moyenne environ 25 2µm

Cet empilage sert à la préparation des parties A et B du bicomposant

Partie A du bicomposant n°1

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 90.3 parties en poids de prémélange n°2
- 30 - 5.6 parties en poids d'un poly(diméthyl)(hydrogénométhyl) siloxane (II) bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{0.5}$ ayant une viscosité de 25 mPa.s et contenant au total 0.7 fonction SiH pour 100g d'huile
- 0.04 partie en poids d'EthynylCycloHexanol (VI)
- 1.8 partie en poids de vinyltriméthoxysilane (VTMO) (IV.a)
- 35 - 1.8 partie en poids de 3glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) (IV.b)

Partie B du bicomposant n°1

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 99.3 parties en poids de prémélange n°2
- 0.7 parties en poids d'orthotitanate de butyle (IV.3)
- 5 - 0.004 parties en poids de platine (III) métal sous la forme d'un complexe métallique connu sous le nom de catalyseur de Karstedt

Le bicomposant est obtenu en mélangeant à température ambiante 100 parties de A et 100 parties de B. On obtient ainsi la composition C2.

10 EXEMPLE 3 : ALTERNATIVE A LA PREPARATION DU PREMELANGE DE L'EXEMPLE

Dans un réacteur susceptible d'être chauffé sous vide on mélange à froid

- 15 parties en poids d'un PDMS (I) bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_3\text{ViSiO}_{0.5}$, ayant une viscosité de 10000 mPa.s et contenant 0.005 fonction SiVi pour 100g d'huile
- 35 parties en poids d'un PDMS (I) bloqué par des motifs $(\text{CH}_3)_3\text{ViSiO}_{0.5}$, ayant
- 15 une viscosité de (I) 100000 mPa.s et contenant 0.003 fonction SiVi pour 100g d'huile
- 16,7 parties exprimées en sec de résine (VII) de structure $\text{MD}^{\text{Vi}}\text{Q}$ préparée en phase xynélique et contenant 2 % en poids de groupes vinyles (Vi) et constitué de 68 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$, 7 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)\text{ViSiO}$ et 25
- 20 % en poids de motifs SiO_2
- 33,3 parties en poids d'une silice broyée de granulométrie moyenne environ 2 μm .

Le réacteur est alors mis en dépression (15 mm Hg) et la température portée à 150° C jusqu'à élimination du solvant.

On obtient un prémélange n° 2 similaire au précédent.

25

EXEMPLE 4 : PERFORMANCES

4.1 ADHERENCE

Les performances adhésives (Force de collage Fp) des bicomposants C1 C2 des exemples 1 et 2 sont évaluées par un test de pelage Tp.

- 30 Pour cela on dépose une couche d'épaisseur contrôlée du bicomposant entre deux substrats et on procède à la réticulation du bicomposant.

Après un refroidissement on mesure la force nécessaire à provoquer le décollement des substrats au moyen d'une machine de traction dotée d'un dispositif d'enregistrement de la force exercée.

35

4.1.1 SUBSTRATS POLYMERES PLASTIQUES

Divers substrats ont été testés :

- Sa = un tissu de polyamide 66 de 235 dtex tissé à 28*27 brins (c'est-à-dire 28 brins par cm dans la chaîne et 27 brins par cm dans la trame)
- 5 - Sb = un tissu de polyester PET de 140dtex tissé à 28*27 brins (c'est-à-dire 28 brins par cm dans la chaîne et 27 brins par cm dans la trame)
- Sc = un film plat de PET

Les résultats suivants ont été enregistrés :

10

TABLEAU 1

Bicomposant	substrat 1	substrat 2	poids surfacique g/m ²	force de pelage N/mm
C1	Sa	Sa	50	0.15
C2	Sa	Sa	50	0.70
C1	Sb	Sb	60	0.10
C1	Sb	Sb	100	0.25
C2	Sb	Sb	60	0.20
C2	Sb	Sb	100	0.45
C1	Sa	Sc	60	0.20
C2	Sa	Sc	60	0.60

Les résultats présentés démontrent l'avantage très net du bicomposant **C2**.

- La composition **C2** permet également le collage sur métal, notamment l'aluminium et les plastiques, notamment les résines époxy.

Parmi les avantages il s'avère aussi que cette colle à prise rapide à chaud (10 à 180 secondes à 160°C par exemple) est stable pendant plusieurs jours à température ambiante.

- Cette colle est beaucoup plus facilement manipulable à froid et beaucoup plus rapide à chaud que d'autres colles telles que les colles à froid CAF (Silicones vulcanisables à froid monocomposant) et éventuellement bicomposants accélérés. La composition **C2** est adaptable à de nombreuses applications comme les domaines de l'automobile et de l'électroménager.

- Par rapport à d'autres colles organiques, la composition **C2** permet un collage non fusible qui résiste notamment jusqu'à 225°C.

4.1.2 SUBSTRATS METALLIQUES

4.1.2.1. Evaluation de l'adhérence sur aluminium

L'adhérence est mesurée par un test en cisaillement (ASTM - 624 - A).

- A - Principes

- 5 Un joint parallélépipède de silicone de 1 mm d'épaisseur est appliqué entre deux stérigmes. L'éprouvette ainsi obtenue, après un temps de réticulation dans une enceinte à 150° C, est soumise à une sollicitation en traction-cisaillement. La liaison est caractérisée par la contrainte et le type de rupture (cohésif, adhésif...).

- B - Réactifs

- 10 Méthyl éthylcétone, ou alcool, ou solvant similaire.

- C - Appareillage

- (i) Stérigmes ALU AG3 de 100 x 25 x 4 en mm, percée à une extrémité d'un trou de diamètre de 10 mm pour permettre l'accrochage des éprouvettes aux mors de l'appareil de traction.
- 15 Les stérigmes doivent être préalablement nettoyés avec de la méthyl éthylcétone ou un solvant approprié.
- Dans le cas d'utilisation d'un primaire d'adhérence : faire un léger traitement abrasif, des surfaces de recouvrement, pour éliminer la couche superficielle d'oxyde.
- 20 (ii) Gabarit
- Support en aluminium permettant la confection des éprouvettes avec une partie en téflon au niveau du joint silicone pour éviter l'adhérence de l'élastomère sur le bloc support.
- Ce gabarit permet la confection d'un joint de 1 mm d'épaisseur et dont la surface de collage est de 25 mm x 12,5 mm.
- 25 (iii) Enceinte conditionnée 150° C.
- (iv). Dynamomètre type ZWICK dont la vitesse est de 10 mm/min $\pm$ 2 mm/min équipé de mâchoires permettant la traction de l'éprouvette.

- D - Mode opératoire

- 30 (i) Préparation des éprouvettes
- a Préparer les stérigmes et le gabarit dans les conditions du paragraphe C.
- b Prévoir trois éprouvettes pour chaque détermination.
- c Disposer les stérigmes inférieurs et les bloquer.
- d Puis en opérant éprouvette par éprouvette :

- Déposer sur le stérigme inférieur et supérieur une quantité suffisante de produit (légèrement excédentaire) en évitant toute inclusion d'air.
- Placer ensuite le stérigme supérieur et presser uniformément jusqu'au contact du gabarit en s'assurant qu'on obtienne un léger débordement sur toute la longueur du collage.

e Lorsque le collage des éprouvettes est terminé bloquer modérément les brides de maintien des stérigmes supérieurs.

f Mettre les éprouvettes à réticuler dans une enceinte conditionnée 150° C.

- 10 g Après réticulation, démouler les éprouvettes.

h Poursuivre le cycle de polymérisation dans les conditions préconisées pour le produit en les maintenant en position horizontale dans l'enceinte conditionnée.

(ii) Essai de traction

- 15 Sur chaque éprouvette procéder à la décohésion des bavures éventuelles en entaillant celle-ci à l'aide d'un outil tranchant.

Pour la traction, se reporter aux consignes d'utilisation du dynamomètre.

- E - Calcul

Soit A la surface en mm², de recouvrement des stérigmes.

Soit F la force en NEWTON à la rupture.

- 20 Soit R la résistance en mégapascals, à la rupture.

$$\text{Calculer } R = \frac{F}{S}$$

Nota :

- 25 La surface S est normalement de 312,5 mm², les consignes d'utilisation du dynamomètre prévoit la possibilité de calculer la contrainte à la rupture, à partir de la surface corrigée.

Calculer la valeur moyenne de la contrainte de rupture pour les trois éprouvettes ; l'écart entre la valeur minimale et la valeur maximale doit être inférieur à 20 % de la valeur moyenne. Dans le cas contraire, effectuer une nouvelle détermination sur trois éprouvettes.

- 30 Puis apprécier après un examen visuel, le mode de rupture en pourcentage de cohésion :

- 100 % cohésif : la rupture se produit dans la masse du joint.

- 0 % cohésif : la rupture s'est effectuée uniquement sur une des faces du support.

Les plaques support sont en aluminium brut AG3 de dimensions 100 x 25 x 4 mm.

- 35 La composition C2 est disposée entre deux de ces plaques de façon à créer un joint de 1 mm d'épaisseur qui occupe une surface de 25 x 25 mm.

La consolidation de l'assemblage intervient par chauffage à 150° C pendant 2 H.

L'adhérence est mesurée au moyen d'un dynamomètre ; on exprime la résistance à la rupture de l'assemblage en MPa et le taux de rupture cohésive ou adhésive.

Dans le cas de la composition C2 on a obtenu :

- 5 contrainte de rupture = 5 MPa
taux de rupture cohésive = 100 %.

4.1.2.2 EVALUATION DE L'ADHERENCE SUR ACIER

L'adhérence est mesurée d'une part par un test en cisaillement (norme ASTM-624-A) et d'autre part par un test de résistance au pelage à 180° (norme NFT-46008).

- 10 L'acier mis en œuvre est celui commercialisé sous la dénomination SOLLAC R1426®.

(1) Préparation des éprouvettes

A) Test en cisaillement

- 15 - 1^{ère} étape : sur une première bande d'acier de 500 µm d'épaisseur, longue de 150 mm et large de 25 mm, on positionne, à 90° par rapport à la bande d'acier, deux cales en acier inoxydable de 50 µm d'épaisseur et larges de 10 mm. La première à l'une des extrémités de la bande d'acier, la seconde, à une distance de 60 mm de la première.
- 20 - 2^{ème} étape : Préparation du "sandwich" Acier/Colle silicone/Acier.
On dépose sur cette première bande d'acier, entre les deux cales, un excès de colle silicone de composition C2. Une seconde bande d'acier, de même dimension, est posée dans le prolongement de la première, de façon à ne recouvrir que l'ensemble formé par les cales et la colle. C'est la surface, enduite de colle, qui servira au calcul des forces d'adhérence. De cette façon, environ la moitié de chaque bande d'acier se retrouve exempte de colle. C'est sur ces parties non recouvertes de silicones que viendront s'accrocher les mors du dynamomètre pour évaluer l'adhérence par cisaillement.
- 25 - 3^{ème} étape : Etuvage du "sandwich" à 150°C pendant 1 minute.
- 30 - 4^{ème} étape : Réticulation de la colle silicone, sous presse chauffante à 200°C, pendant 2 minutes, sous 700 à 900 MPa de pression.

B) Test de résistance au pelage

- 35 - 1^{ère} étape : Sur une première bande d'acier de 500 µm d'épaisseur, longue de 150 mm et large de 25 mm, on positionne, à 90° par rapport à la bande d'acier, deux cales en acier inoxydable de 50 µm d'épaisseur et larges

de 10 mm. La première à l'une des extrémités de la bande d'acier, la seconde, à une distance de 10 cm de la première.

- 2^{ème} étape : Préparation du "sandwich" Acier/Colle silicone/Acier.

5 On dépose sur cette première bande d'acier, entre les deux cales, un excès de colle silicone de composition C2. Une seconde bande d'acier, de même dimension, est apposée sur la première bande, de telle façon qu'elle se superpose exactement à cette dernière, mais, en en étant séparée, par l'ensemble formé par les cales et la colle. C'est la surface
10 enduite de colle, qui servira au calcul des forces d'adhérence. De cette façon, environ la moitié de chaque bande d'acier se retrouve exempte de colle.

- 3^{ème} étape : Etuvage du "sandwich" à 150°C pendant 1 minute.

- 4^{ème} étape : Réticulation de la colle silicone, sous presse chauffante à 200°C, pendant 2 minutes, sous 700 à 900 MPa de pression.

15 - 5^{ème} étape : Les parties exemptes de colle sont pliées à 90°, de façon symétrique. Ces deux parties se retrouvent alors dans le prolongement l'une de l'autre en formant un angle de 180°. Elles serviront de points de prise aux mors du dynamomètre pour évaluer l'adhérence par pelage à 180°.

20 (2) *Evaluation de l'adhérence*

Dans les deux tests réalisés, l'évaluation est opérée à l'aide du dynamomètre de type ZWICK dans les conditions mentionnées ci-avant au paragraphe 4.1.2.1/(iv).

(3) *Expression des résultats*

25 A) Test en cisaillement

La valeur moyenne de la résistance à la rupture, $R = F/S$ où F est la force de traction en Newton du mors mobile au moment de la rupture et S est la surface en mm² du recouvrement entre les deux plaques (ou surface de la colle silicone au contact d'une plaque, soit 1500 mm²), est égale à 2,3 Mpa.

30

B) Test de pelage à 180°

Le résultat est exprimé en N/mm. Il est donné par la valeur du rapport F/L où F est la force de traction en Newton du mors mobile, mesurée au sommet de la courbe donnant la force de traction F en fonction du déplacement L du mors mobile exprimé
35 en mm. La valeur moyenne du rapport F/L est égale à 7,25 N/mm.

REVENDEICATIONS :

1 - Composition silicone adhésive, réticulable du type de celles comprenant :

- (I) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles liés au silicium ;
- (II) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- (III) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- (IV) un promoteur d'adhérence à base de :
 - . (IV.1) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C_2-C_6 ,
 - . (IV.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy,
 - . (IV.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$,
 - (V) éventuellement une charge minérale,
 - (VI) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation,
 - (VII) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane porteuse de motifs siloxyles Q et/ou T et de groupes alcényles, caractérisée par
 - α - sa force de pelage F_p (N/mm) mesurée dans un test T_p , supérieur ou égale à 0,25, de préférence à 0,50 ;
 - β - sa viscosité η (10^3 mPa.s à 25° C), juste après mélange de tous ses constituants, supérieure ou égale à 50, de préférence comprise entre 50 et 300 et plus préférentiellement encore entre 50 et 150 ;
 - δ - sa résistance à la déchirure R_d (N/mm) après réticulation, mesurée par un test Td (ASTM - 624A), supérieure ou égale à 6, de préférence comprise entre 7 et 25 et plus préférentiellement encore entre 8 et 20 ;
 - γ - sa dureté SHORE A, ci-après dénommée dureté D, après réticulation ; mesurée par un test T_s (DIN 5335), supérieure ou égale à 35, de préférence comprise entre 40 et 65 et plus préférentiellement encore entre 40 et 55.

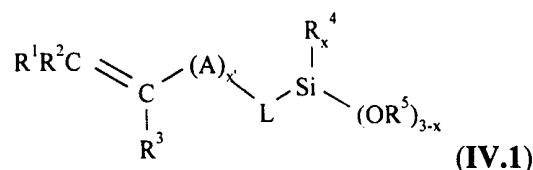
2 - Utilisation comme adhésif d'une composition silicone, réticulable, du type de celle comprenant :

- (I) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles liés au silicium
- 5 (II) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- (III) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine ;
- (IV) un promoteur d'adhérence à base de :
 - 10 . (IV.1) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C₂-C₆ ;
 - . (IV.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy ;
 - . (IV.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de
 - 15 formule générale : M (OJ)_n, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C₁ - C₈,
 - (V) éventuellement une charge minérale ;
 - (VI) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;
 - (VII) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane
 - 20 porteuse de motifs siloxyles Q et/ou T et de groupes alcényles.

3 - Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la force de pelage F_p (N/mm) mesurée dans un test T_p, est supérieure ou égale à 0,25, de préférence à 0,50.

4 - Utilisation selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que la composition (I) à (VII) réticulée possède les caractéristiques β, δ, γ, telles que définies dans la revendication 1.

5 - Composition selon la revendication 1 ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisée en ce que l'organosiloxane alcoxylé (IV.1) du promoteur (IV) répond à la formule générale suivante :

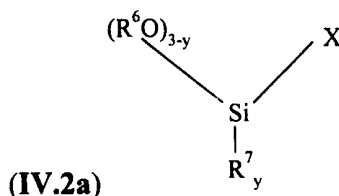


dans laquelle :

- R^1 , R^2 , R^3 sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C_1 - C_3 ,
- A est un alkylène linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 ,
- L est un lien valenciel ou l'oxygène,
- R^4 et R^5 sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié,
- $x' = 0$ ou 1,
- $x = 0$ à 4, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0.

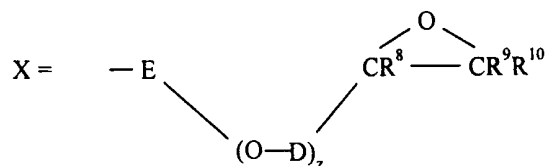
6 - Composition selon la revendication 1 ou 5 ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le composé organosilicié (IV.2), du promoteur (IV) est choisi

- soit parmi les produits (IV.2a) de formule générale suivante :



dans laquelle :

- R^6 est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 ,
- R^7 est un radical alkyle linéaire ou ramifié
- y est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,



avec

Δ E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkylènes en C₁-C₄ linéaires ou ramifiés,

Δ z qui est égal à 0 ou 1,

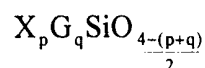
5 Δ R⁸, R⁹, R¹⁰ qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, l'hydrogène étant plus particulièrement préféré,

Δ R⁸, R⁹, R¹⁰ pouvant alternativement constituer ensemble avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,

- soit parmi les produits (IV.2b) constitués par des polydiorganosiloxanes

10 époxyfonctionnels comportant au moins un motif de formule :

(IV.2b₁)



dans laquelle :

- X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule (IV.2 a)

15 - G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant

de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les
20 groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,

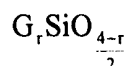
- p = 0, 1 ou 2,

- q = 1, 2 ou 3

- p + q = 0, 1, 2 ou 3.

25 éventuellement au moins une partie des autres motifs de ces polydiorganosiloxanes sont des motifs de formule moyenne :

(IV.2b₂)



30 dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

7 - Composition selon la revendication 1, ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisée en ce que le métal M du chélate et/ou de l'alcoxyde (IV.3) est choisi dans la liste suivante : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, le Ti
35 étant plus particulièrement préféré.

8 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 7 ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence comprend :

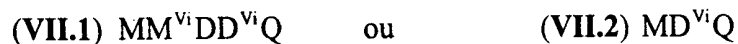
- du vinyltriméthoxysilane (VTMS) (IV.1),
- 5 - du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) (IV.2),
- et du titanate de butyle (IV.3).

9 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 8 ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée en ce que les proportions pondérales entre (IV.1), (IV.2) et (IV.3), exprimée en % en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

- (IV.1) compris entre 15 et 70 et de préférence entre 30 et 50,
- (IV.2) compris entre 15 et 70 et de préférence entre 30 et 50,
- (IV.3) compris entre 5 et 25 et de préférence entre 10 et 20.
- 15 et de manière plus préférée encore le ratio pondéral (IV.2) : (IV.1) est compris entre 2 : 1 et 0,5 : 1, le ratio 1 : 1 étant plus particulièrement préféré.

10 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 9 ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence est présent à raison de 0,1 à 10, de préférence 0,5 à 8 et plus préférentiellement encore 1 à 5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants.

11 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 10 ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 10 caractérisée en ce que la résine insaturée (VII) comprend au moins deux vinyles par molécule et répond à l'une des deux formules suivantes :



12 - Composition ou utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la résine (VII) contient des motifs Q à raison

- d'au moins 5 %,
- de préférence au moins 7 %,
- et plus préférentiellement encore à raison de 8 à 30 %.

13 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 12 ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, caractérisée en ce que les constituants (I) à (VII) sont mis en oeuvre dans les proportions suivantes, en % en poids sur sec par rapport à la masse totale :

5	(I)	1 à 80	de préférence	10 à 60
	(II)	0,1 à 20	de préférence	0,5 à 10
	(III)	0,0002 à 0,04	de préférence	0,005 à 0,02
	(IV.1)	0,01 à 5	de préférence	0,05 à 2
	(IV.2)	0,01 à 5	de préférence	0,05 à 2
10	(IV.3)	0,01 à 3	de préférence	0,1 à 1
	(V)	0 à 60	de préférence	10 à 40
	(VI)	0 à 0,5	de préférence	0,05 à 0,3
	(VII)	0 à 80	de préférence	5 à 60.

15 **14** - Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 13, ou utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 13 caractérisée en ce que les proportions de (I) et de (II) sont telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (II) sur les radicaux alcényles liés au silicium dans (I) est compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 0,8 et 3.

20

15 - Système bicomposant précurseur de la composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 14 ou de la composition mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 14

25 en ce qu'il se présente en deux parties A et B distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties A et B comprend le catalyseur (III) et une seule espèce (I) ou (II) de polyorganosiloxane.

 en ce que la partie A ou B contenant le composé (IV.1) du promoteur (IV) ne comprend pas le catalyseur (III) ;

30 et en ce que la résine (VII) peut-être mise en oeuvre dans la partie A ou la partie B ou dans les deux parties A et B, la partie A ou B contenant le POS (II) et la résine (VII) étant exempte de catalyseur (III).

16 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 15, caractérisée en ce que les substrats qui peuvent être collés par la composition sont en polymère thermoplastique ou thermodurcissable, de préférence en polyamide,

35

polyester, polyéther, polyoléfine, résine époxy, résine ABS, polycarbonate, phénoplaste, ou bien encore en métal.

5 17 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 16, caractérisée en ce que le domaine d'application est celui du collage de pièces de construction de véhicules, en particulier automobiles, ou celui du collage de pièces de construction d'appareils électroménagers, notamment des machines à laver.

10 18 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 17, caractérisée en ce que le domaine d'application est celui du collage de composants électriques/électroniques, en particulier dans l'électroménager.

 19 - Procédé de collage d'au moins deux substrats S_1 et S_2 caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :
15 - à préparer une composition selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 14 et/ou une composition du type de celle mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 14 et 16 à 18,
 - à appliquer cette composition sur l'une au moins des surfaces de S_1 et/ou S_2 à coller,
20 - à assembler l'une à l'autre les surfaces encollées,
 - éventuellement à mettre sous presse S_1/S_2 ;
 - et de préférence à chauffer l'assemblage.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L83/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 595 826 A (GRAY THOMAS E ET AL) 21 January 1997 see claims 1-27 see column 4, line 16 - column 6, line 65 ----	1,2
X	EP 0 816 465 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 7 January 1998 see claims 1,2 see page 4, line 18 - line 50 see page 5, line 23 - line 58 see page 6, line 3 - line 47 ----	1,2
X	EP 0 757 080 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 5 February 1997 see claim 1 see page 6, line 42 - line 45 see page 7, line 31 - line 43 see page 10, line 14 - line 50 ----- -/-	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1999

Date of mailing of the international search report

28/06/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 681 014 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 cited in the application see claims 1-14 ----	1
Y	US 5 364 921 A (GRAY THOMAS E ET AL) 15 November 1994 see claims 1-6 see column 10, line 42 - column 11, line 6 ----	1
A	EP 0 599 532 A (DOW CORNING) 1 June 1994 see claims 1-4 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00419

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5595826	A	21-01-1997	DE 69600968 D EP 0768342 A JP 9111125 A	17-12-1998 16-04-1997 28-04-1997
EP 0816465	A	07-01-1998	JP 10008022 A SG 50851 A	13-01-1998 20-07-1998
EP 0757080	A	05-02-1997	JP 9048960 A JP 9048916 A US 5804631 A	18-02-1997 18-02-1997 08-09-1998
EP 0681014	A	08-11-1995	FR 2719598 A US 5658674 A US 5783311 A	10-11-1995 19-08-1997 21-07-1998
US 5364921	A	15-11-1994	AU 676580 B AU 7026494 A CA 2130135 A EP 0639622 A JP 7166068 A	13-03-1997 02-03-1995 18-02-1995 22-02-1995 27-06-1995
EP 0599532	A	01-06-1994	US 5270425 A JP 6207105 A	14-12-1993 26-07-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern. Internationale No
PCT/FR 99/00419

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08L83/04

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 6 C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 595 826 A (GRAY THOMAS E ET AL) 21 janvier 1997 voir revendications 1-27 voir colonne 4, ligne 16 - colonne 6, ligne 65 ---	1,2
X	EP 0 816 465 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 7 janvier 1998 voir revendications 1,2 voir page 4, ligne 18 - ligne 50 voir page 5, ligne 23 - ligne 58 voir page 6, ligne 3 - ligne 47 --- -/-	1,2



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 99/00419

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 757 080 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 5 février 1997 voir revendication 1 voir page 6, ligne 42 - ligne 45 voir page 7, ligne 31 - ligne 43 voir page 10, ligne 14 - ligne 50 ---	1,2
Y	EP 0 681 014 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 novembre 1995 cité dans la demande voir revendications 1-14 ---	1
Y	US 5 364 921 A (GRAY THOMAS E ET AL) 15 novembre 1994 voir revendications 1-6 voir colonne 10, ligne 42 - colonne 11, ligne 6 ---	1
A	EP 0 599 532 A (DOW CORNING) 1 juin 1994 voir revendications 1-4 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs àmembres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 99/00419

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5595826 A	21-01-1997	DE 69600968 D EP 0768342 A JP 9111125 A	17-12-1998 16-04-1997 28-04-1997
EP 0816465 A	07-01-1998	JP 10008022 A SG 50851 A	13-01-1998 20-07-1998
EP 0757080 A	05-02-1997	JP 9048960 A JP 9048916 A US 5804631 A	18-02-1997 18-02-1997 08-09-1998
EP 0681014 A	08-11-1995	FR 2719598 A US 5658674 A US 5783311 A	10-11-1995 19-08-1997 21-07-1998
US 5364921 A	15-11-1994	AU 676580 B AU 7026494 A CA 2130135 A EP 0639622 A JP 7166068 A	13-03-1997 02-03-1995 18-02-1995 22-02-1995 27-06-1995
EP 0599532 A	01-06-1994	US 5270425 A JP 6207105 A	14-12-1993 26-07-1994