

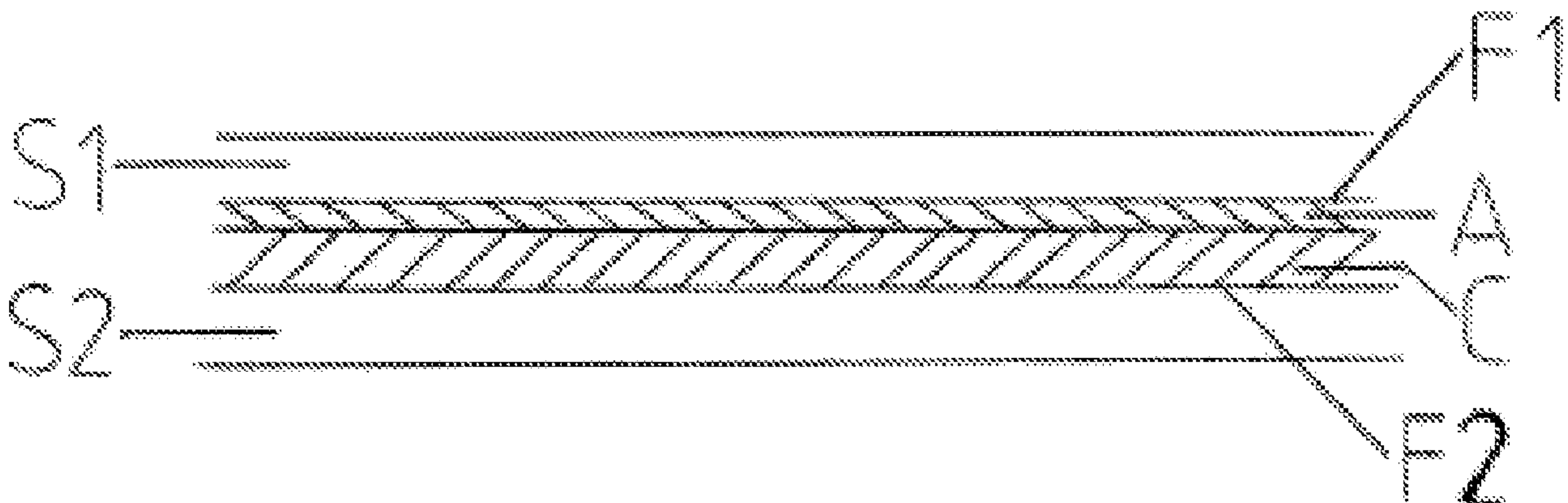


(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/07/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/01/10
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/12/23
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/051609
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/003914
(30) Priorités/Priorities: 2006/07/07 (FR0652868);
2006/08/31 (US60/841,658)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09J 5/02* (2006.01),
C08J 7/12 (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
ARKEMA FRANCE, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
DHERBECOURT, BRUNO, FR;
EUSTACHE, RENE-PAUL, FR;
BADEL, THIERRY, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : ACTIVEUR D'ADHESION DESTINE A ETRE APPLIQUE SUR UN SUBSTRAT EN POLYMERE
THERMOPLASTIQUE ELASTOMERE OU EN PA ET PROCEDES DE TRAITEMENT DE SURFACE ET
D'ASSEMBLAGE PAR COLLAGE CORRESPONDANT

(54) Title: ADHESION ACTIVATOR FOR THERMOPLASTIC POLYMER ELASTOMER SUBSTRATES OR POLYAMIDE
SUBSTRATES, AND CORRESPONDING ADHESION METHOD



(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne l'assemblage par collage d'un premier substrat S1 en polymère thermoplastique élastomère (abrégé TPE) ou en polyamide (abrégé PA) homo ou copolymère (abrégé coPA) et d'un second substrat S2. Les substrats S1 et S2 peuvent être de même nature, c'est-à-dire en TPE ou en PA homo ou coPA ou peuvent être de nature différente. D'une manière générale, les substrats S1 en polymère thermoplastique élastomère (TPE) sont assemblés par collage avec d'autres substrats S2 au moyen de colles ou adhésifs à solvant organique, dites aussi colles à solvant de type polyuréthane bi-composant.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
10 janvier 2008 (10.01.2008)(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/003914 A3(51) Classification internationale des brevets :
C09J 5/02 (2006.01) *C08J 7/12* (2006.01)Bernay (FR). **EUSTACHE, René-Paul** [FR/FR]; 27, rue de la Forge, F-27170 Combon (FR). **BADEL, Thierry** [FR/FR]; 1 place Louis Chazete, F-69001 Lyon (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051609(74) Mandataire : **MOUTTET, Marie-Paule**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international : 6 juillet 2007 (06.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0652868 7 juillet 2006 (07.07.2006) FR
60/841,658 31 août 2006 (31.08.2006) US(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

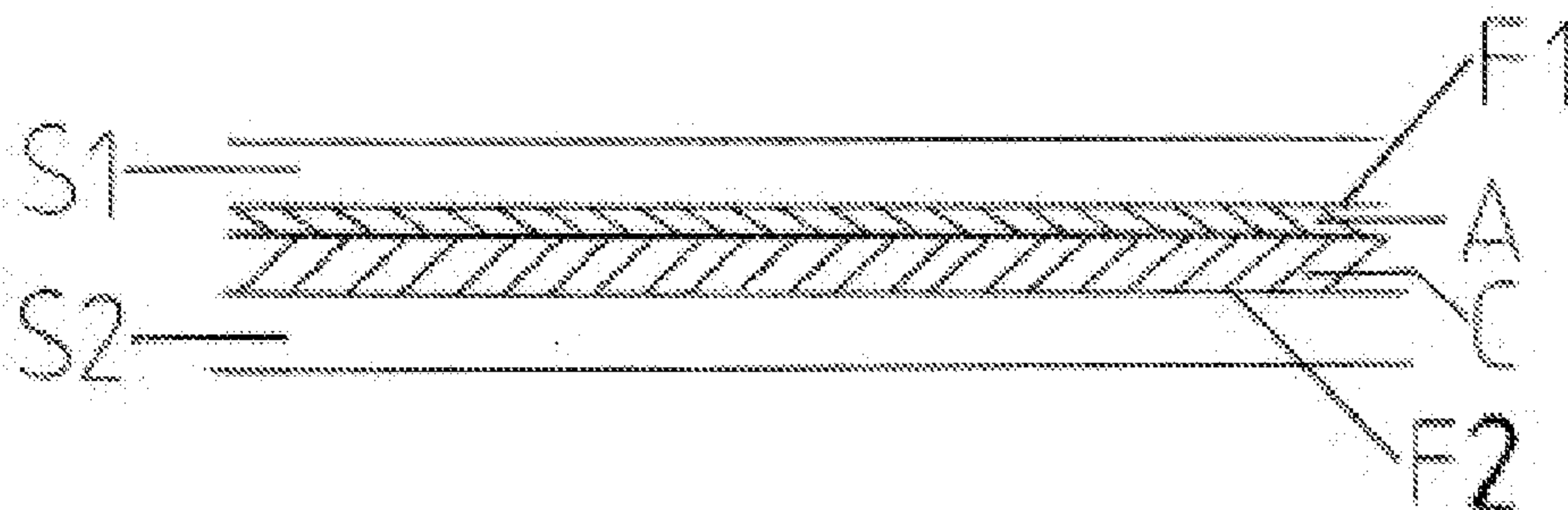
(72) Inventeurs; et

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **DHERBE-COURT, Bruno** [FR/FR]; 12, rue Ile de France, F-27300

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ADHESION ACTIVATOR FOR THERMOPLASTIC POLYMER ELASTOMER SUBSTRATES OR POLYAMIDE SUBSTRATES, AND CORRESPONDING ADHESION METHOD

(54) Titre : ACTIVATEUR D'ADHESION POUR SUBSTRATS EN POLYMERE THERMOPLASTIQUE ELASTOMERE OU EN POLYAMIDE ET PROCEDE DE COLLAGE CORRESPONDANT



(57) Abstract: The present invention relates to the assembly by adhesive bonding of a first substrate S1 made of thermoplastic polymer elastomer (abbreviated TPE) or of homopolymeric polyamide (abbreviated PA) or copolymeric polyamide (abbreviated coPA) and of a second substrate S2. The substrates S1 and S2 may be of the same kind, in other words made of TPE or of homopolymeric PA or of coPA, or may be of different kinds. Generally speaking, the thermoplastic polymer elastomer (TPE) substrates S1 are assembled by adhesive bonding with other substrates S2, by means of adhesives or glues based on organic solvent, which are also referred to as two-component solvent-borne polyurethane adhesives.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'assemblage par collage d'un premier substrat S1 en polymère thermoplastique élastomère (abrégié TPE) ou en polyamide(abrégié PA) homo ou copolymère(abrégié coPA) et d'un second substrat S2. Les substrats S1 et S2 peuvent être de même nature, c'est-à-dire en TPE ou en PA homo ou coPA ou peuvent être de nature différente. D'une manière générale, les substrats S1 en polymère thermoplastique élastomère (TPE) sont assemblés par collage avec d'autres substrats S2 au moyen de colles ou adhésifs à solvant organique, dites aussi colles à solvant de type polyuréthane bi-composant.



WO 2008/003914 A3

WO 2008/003914 A3



ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

- *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))*

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

8 mai 2008

**ACTIVATEUR D'ADHESION DESTINE A ETRE APPLIQUE
SUR UN SUBSTRAT EN POLYMERE THERMOPLASTIQUE ELASTOMERE OU EN PA
ET PROCEDES DE TRAITEMENT DE SURFACE ET D'ASSEMBLAGE
PAR COLLAGE CORRESPONDANT**

5

La présente invention concerne l'assemblage par collage d'un premier substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère (abrégé TPE) ou en polyamide (abrégé PA) homo ou copolymère (abrégé coPA) et d'un second substrat (S2). Les substrats (S1) et (S2) peuvent être de même nature, c'est-à-dire en TPE ou en PA homo ou coPA ou peuvent être de nature différente.

Les silicones sont formellement exclus des substrats (S1) et (S2).

Le document WO/14146 concerne le collage d'un matériau silicone. Ce collage est augmenté en traitant la surface dudit silicone de façon à changer le caractère de la surface dudit matériau. Le traitement consiste à fonctionnaliser au moins partiellement la surface du matériau avec des fonctions chimiques réactives, par exemple, des fonctions hydroxyle, carboxylique ou les deux. Les traitements appropriés pour créer une telle fonctionnalisation incluent (i) l'irradiation de la surface du matériau avec un dosage efficace de rayonnement électromagnétique, par exemple, ultra-violet, infrarouge, ou rayonnement visible, et (ii) la mise en contact de la surface du matériau avec divers réactifs oxydants qui peuvent être gazeux, liquide, plasma, tels que l'oxygène, l'ozone, des peroxydes, des mélanges du l'oxygène-fluor (O₂/F₂), des mélanges d'air/fluorine, des mélanges de fluor, des acides de peroxyde et des produits analogues.

Le document EP456972 concerne des polyimides et pas des TPE ou des PA. La surface de polyimide est fonctionnalisée par ouverture des fonctions imides sur lesquelles sont branchées des fonctions carboxyliques qui peuvent être combinées alors avec des complexes métalliques.

35

Ces documents sont très différents de notre invention dans la mesure où, dans notre cas, :

- les fonctions existent déjà sur le polymère TPE ou PA. Nous ne créons aucune nouvelle fonctionnalité sur le substrat de TPE ou de PA ; et
- l'activateur d'adhésion a pour but de rendre accessible ces fonctions existantes et d'accélérer leur réactivité avec des isocyanates, en particulier les isocyanates présents dans des colles et/ou des primaires aqueux.

10

D'une manière générale, les substrats (S1) en polymère thermoplastique élastomère (TPE) sont assemblés par collage avec d'autres substrats (S2) au moyen de colles ou adhésifs à solvant organique, dites aussi colles à solvant de type polyuréthane bi-composant.

15

- Le collage de ce type de substrats (S1) sur des substrats (S2) nécessite les opérations suivantes dans l'ordre:
- nettoyage des surfaces des substrats (S1) et (S2) à coller avec un solvant organique tel que la méthyléthylcétone (MEK);
 - application, généralement au pinceau, sur au moins la surface d'accostage du substrat (S1) en copolymère polyamide-bloc-polyéther d'une couche de composition de primaire généralement solvantée;
 - séchage en étuve de la couche de primaire ;
 - application, généralement au pinceau, sur la couche de primaire et également sur la surface d'accostage de l'autre substrat (S2) d'une couche de colle bi-composant ;
 - séchage en étuve des couches de colle ;
 - accostage des deux substrats (S1) et (S2) encollés ; et
 - mise sous presse de l'ensemble résultant de l'accostage.

20

25

30

Les compositions de primaire utilisées sont généralement des compositions bicomposant dont le premier composant est une solution d'une résine fonctionnalisée dans un solvant organique et le deuxième composant (réticulant), qui est ajouté au premier composant juste avant utilisation, est un isocyanate ou mélange

35

d'isocyanates également en solution dans un solvant organique. Cette étape d'application du primaire implique donc des émissions de solvants organiques dans l'atmosphère.

5 Les colles bicomposant comprennent un premier composant qui est une résine organique hydroxylée en dispersion ou solution dans un solvant organique et/ou dans l'eau et un deuxième composant (réticulant) qui est une solution d'isocyanate dans un solvant organique ou un isocyanate pur. Dans le cas d'une colle à solvant
10 organique, une nouvelle émission de solvant est générée.

Lors de ces différentes étapes (étape d'application du primaire et/ou de la colle et étape de séchage), il a été évalué qu'environ 30kg de solvants organiques provenant de l'utilisation d'un primaire et d'une colle à base de solvants sont émis lors de
15 l'assemblage de 10 000 chaussures d'où de multiples problèmes en terme de pollution atmosphérique, de toxicité mais également en matière de coûts supplémentaires.

La présente invention vise à résoudre ces inconvénients et
20 à proposer des moyens simples et efficaces pour augmenter l'adhésion d'un assemblage par collage des substrats (S1) et (S2) définis ci dessous.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation d'un activateur et/ou un mélange d'activateurs d'adhésion (A) sur la
25 surface d'un substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère (TPE) comportant des chaînes formées d'une alternance de segments durs et de segments souples ou en PA homo ou coPA, en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) sur un autre substrat (S2). L'augmentation de l'adhésion est obtenue par la présence
30 d'un et /ou d'un mélange d'activateurs d'adhésion (A) à la surface (F1) du substrat (S1) et/ou à l'interface entre le substrat (S1) et le primaire (P) d'adhésion dans le cas d'un collage avec primaire ou entre le substrat (S1) et la colle (C) dans le cas d'un collage sans primaire (P).

35

L'invention a pour objet, l'utilisation d'un activateur d'adhésion (A) destiné à réagir (i) avec les groupements

fonctionnels d'au moins un polymère d'un substrat (S1) et/ou (ii) à complexer les chaînes d'au moins un polymère dudit substrat (S1), au niveau d'une surface de collage (F1) d'un substrat (S1) comprenant au moins un polymère thermoplastique élastomère (TPE),
5 lequel comporte une chaîne formée d'une alternance de segments durs et de segments souples, ou au moins un polyamide homo ou copolymère en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2).

Selon un mode de réalisation, l'utilisation est caractérisée
10 par le fait que l'activateur d'adhésion (A) est choisi parmi les catalyseurs qui interviennent dans les réactions chimiques impliquant des fonctions isocyanates.

Selon un mode de réalisation, l'utilisation est caractérisée par le fait que l'activateur d'adhésion (A) est choisi parmi les
15 catalyseurs de type amine, de type sels métalliques, de type organométallique et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, l'utilisation est caractérisée par le fait que le substrat (S2) est de même nature que (S1).

20 Selon un mode de réalisation, l'utilisation est caractérisée par le fait que le substrat (S1) et le substrat (S2) sont de nature différente, sachant que (S2) est choisi parmi les (TPE), les homopolymères et les copolymères tels que les polyoléfines, polyamines, les polyesters, les polyéthers, les
25 polyesteréthers, les polyimides, les polycarbonates, les résines phénoliques, les polyuréthanes réticulés ou non, notamment les mousses, les poly (éthylène acétate de vinyle), les élastomères naturels ou synthétiques tels que les polybutadiènes, les polyisoprènes, les styrène-butadiène-styrène (SBS), les styrène-butadiène-acrylonitrile (SBN), les polyacrylonitriles, les tissus
30 naturels ou synthétiques, notamment les tissus en fibres polymères organiques tels que les tissus en fibres de polypropylène, polyéthylène, polyesters, alcool polyvinylique, polyacétate de vinyle, polychlorure de vinyle, polyamide, les tissus en fibres de
35 verre ou en fibres de carbone, ainsi que les matériaux comme le cuir, le papier et le carton.

Selon un mode de réalisation, l'utilisation est caractérisée en ce que le substrat (S1) est choisi parmi (a) les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers, (b) les copolymères à blocs polyuréthanes et blocs polyéthers, (c) les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéthers et leurs mélanges.

L'invention a également trait à un procédé de traitement de surface d'un substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère (TPE) ou en polyamide homo ou copolymère afin de favoriser l'accrochage d'un primaire et/ou d'une colle sur une surface de collage (F1) dudit substrat (S1) en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2), caractérisé en ce qu'un activateur d'adhésion (A) est inclus dans le polymère formant le substrat (S1).

Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement de surface d'un substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère (TPE) ou en polyamide homo ou copolymère afin de favoriser l'accrochage d'un primaire (P) et/ou d'une colle (C) en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2), est caractérisé par le fait qu'on applique sur le substrat (S1) un activateur d'adhésion (A).

Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement de surface d'un substrat (S1) est caractérisé en ce que l'activateur d'adhésion (A) est inclus dans un mélange comprenant au moins un solvant de nettoyage qui est appliqué sur la surface de collage (F1) du substrat (S1) en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2).

Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement de surface d'un substrat (S1) est caractérisé en ce que l'activateur d'adhésion (A) est inclus dans une couche de primaire (P) d'adhésion qui est appliquée sur la surface de collage (F1) du substrat (S1) en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2).

Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement de surface d'un substrat (S1) est caractérisé en ce que l'activateur d'adhésion (A) est inclus dans une couche de colle (C) qui est appliquée sur la surface de collage (F1) du substrat (S1) en vue

de l'assemblage par collage dudit substrat S1 à un autre substrat (S2).

Selon un mode de réalisation, le procédé est caractérisé par le fait qu'on applique l'activateur d'adhésion (A) seul ou en mélange
5 avec un solvant de dégraissage et/ou avec un primaire (P) d'adhésion et/ou avec une colle (C) sur la surface de collage (F1) du substrat (S1).

Selon un mode de réalisation, le procédé est caractérisé par le fait que l'on utilise un primaire d'adhésion (A) à base solvant ou
10 à base aqueuse.

Selon un mode de réalisation, le procédé d'assemblage par collage d'un substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère (TPE) ou en polyamide homo ou copolymère à un substrat (S2), caractérisé par le fait que l'on traite une surface de collage
15 (F1) du substrat (S1) par le procédé tel que défini plus haut et qu'on assemble les deux substrats (S1) et (S2) par leurs deux surfaces de collage (F1) et (F2), dont au moins l'une a été encollée.

L'invention concerne aussi un assemblage collé de deux
20 substrats (S1) et (S2), notamment semelle de chaussure à deux couches de substrat (S1) et (S2), l'un au moins étant un polymère thermoplastique élastomère (TPE) ou un polyamide homo ou copolymère ayant été activé par un activateur d'adhésion (A) tel que défini plus haut.

Selon un mode de réalisation, l'assemblage collé de deux
25 substrats (S1) et (S2) est obtenu selon le procédé d'assemblage défini plus haut.

L'invention concerne également un kit d'assemblage par collage d'un substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère ou en
30 polyamide homo ou copolymère à un autre substrat (S2) comprenant :
a. un activateur d'adhésion (A) tel que défini plus haut, et
b. Eventuellement un primaire d'adhésion (P); et
c. une colle (C) destinée à l'encollage du substrat (S1),
et comprenant :

- 35
- éventuellement un primaire (P) d'adhésion ; et
 - une colle (C) destinée à l'encollage du substrat (S2).

La structure de la **figure 1** représente un substrat (S1) collé au niveau de sa surface (F1) à un substrat (S2) au niveau de sa surface (F2) par l'intermédiaire d'une colle (C) et d'un
5 activateur d'adhésion selon l'invention.

La structure de la **figure 2** comprend un primaire d'adhésion en plus par rapport à la figure 1 entre l'activateur d'adhésion (A) et la colle (C).

Les **figures 3 et 4** représentent des modes de réalisation de
10 l'invention dans lesquels les structures comprennent dans leur couche de primaire (P) ou dans leur couche de colle (C) de l'activateur d'adhésion (A).

Les **figures 5 et 6** représentent un substrat S1 ou un substrat S2 (désigné S1,2 sur les figures) encollé avant
15 accostage avec ou sans primaire.

L'invention concerne donc l'utilisation d'un activateur d'adhésion (A) destiné à :

(i) réagir avec les groupements fonctionnels d'au moins un polymère d'un substrat (S1) au niveau
20 d'une surface de collage (F1) dudit substrat (S1) et/ou

(ii) complexer les chaînes d'au moins un polymère dudit substrat (S1), au niveau de ladite surface de collage (F1) dudit substrat (S1),
25 ledit polymère dudit substrat (S1) étant choisi parmi :

- les polymères thermoplastiques élastomères (TPE), lesquels comportent une chaîne formée d'une alternance de segments durs et de segments souples, et
 - les polyamides, homo ou copolymère,
- 30

en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2).

Par «polymère thermoplastique élastomère (TPE)», on entend un copolymère à blocs comportant, en alternance, des blocs ou
35 segments dits durs ou rigides et des blocs ou segments dits souples ou flexibles.

A titre d'exemple de copolymère à blocs durs et à blocs souples, on peut citer respectivement (a) les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers (appelés aussi polyétheresters), (b) les copolymères à blocs polyuréthanes et blocs polyéthers
5 (appelés aussi TPU abréviation de polyuréthanes thermoplastiques) et (c) les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther (appelés aussi PEBA selon l'IUPAC).

S'agissant des polyétheresters (a), ce sont des copolymères à
10 blocs polyesters et blocs polyéthers. Ils sont constitués de blocs polyéthers souples qui sont les restes de polyétherdiols et de segments rigides (blocs polyesters) qui résultent de la réaction d'au moins un diacide carboxylique avec au moins un motif diol court allongeur de chaîne. Les blocs polyesters et les blocs
15 polyéthers sont reliés par des liaisons esters résultant de la réaction des fonctions acides de l'acide avec les fonctions OH du polyétherdiol. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du neopentylglycol, du cyclohexanediméthanol et des glycols aliphatiques de formule
20 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10.

Avantageusement, les diacides sont des acides dicarboxyliques aromatiques ayant de 8 à 14 atomes de carbone. Jusqu'à 50 % en mole de l'acide aromatique dicarboxylique peut être remplacé par au moins un autre acide aromatique dicarboxylique ayant de 8 à 14
25 atomes de carbone, et/ou jusqu'à 20 % en mole peut être remplacé par un acide aliphatique dicarboxylique ayant de 2 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple d'acides aromatiques dicarboxyliques, on peut citer l'acide téréphtalique, isophtalique, bibenzoïque, naphtalène dicarboxylique, l'acide 4,4'-diphénylenedicarboxylique,
30 l'acide bis(p-carboxyphényl) méthane, l'éthylène bis p-benzoïque acide, l'acide 1-4 tétraméthylène bis(p-oxybenzoïque), l'acide

éthylène bis (para oxybenzoïque), l'acide 1,3-triméthylène bis (p-oxybenzoïque).

A titre d'exemple de glycols, on peut citer l'éthylène glycol, le 1,3-triméthylène glycol, le 1,4-tétraméthylèneglycol, le 1,6-hexaméthylène glycol, le 1,3 propylène glycol, le 1,8 octaméthylèneglycol, le 1,10-décaméthylène glycol et le 1,4-cyclohexylène diméthanol. Les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéther sont, par exemple, des copolymères ayant des motifs polyéthers dérivés de polyétherdiols tels que le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol (PPG), le polytriméthylène éther glycol (PO3G) ou le polytétraméthylène glycol (PTMG), des motifs diacide carboxylique tels que l'acide téréphtalique et des motifs glycol (éthane diol) ou butane diol, 1-4. L'enchaînement des polyéthers et des diacides forme les segments souples alors que l'enchaînement du glycol ou du butane diol avec les diacides forme les segments rigides du copolyétherester. De tels copolyétheresters sont décrits dans les brevets EP 402 883 et EP 405 227. Ces polyétheresters sont des élastomères thermoplastiques. Ils peuvent contenir des plastifiants.

S'agissant des TPU (b), ils résultent de la condensation de blocs polyéthers souples qui sont des restes de polyétherdiols et de blocs rigides polyuréthanes issus de la réaction d'au moins un diisocyanate avec au moins un diol court. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi parmi les glycols cités plus haut dans la description des polyétheresters. Les blocs polyuréthanes et les blocs polyéthers sont reliés par des liaisons résultant de la réaction des fonctions isocyanates avec les fonctions OH du polyétherdiol.

On peut encore citer les polyesteruréthanes par exemple ceux comprenant des motifs diisocyanates, des motifs dérivés de

polyesters diols amorphes et des motifs dérivés d'un diol court allongeur de chaîne. Ils peuvent contenir des plastifiants.

S'agissant des PEBA (c), ils résultent de la
5 copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 10 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.
- 15 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères de l'invention sont avantageusement de ce type.

20 Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines
25 proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du
30 polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers,

des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

5 On peut aussi faire réagir du polyétherdiamine, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont
10 répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

➤ Selon un premier type, les séquences polyamides
15 proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 6 à 18 atomes de carbone et d'une diamine aliphatiques ou aromatiques, en particulier celles ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 14 atomes
20 de carbone.

A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphtalique et
25 isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1, 10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine, les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-

30

méthane (PACM), et l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).

Avantageusement, on a des blocs PA 4.12, PA 4.14, PA 4.18, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 6.18, PA 9.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14 et PA 10.18.

➤ Selon un deuxième type, les séquences polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou d'une diamine.

A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame.

A titre d'exemples d'acide alpha omega amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

Avantageusement les blocs polyamides du deuxième type sont en polyamide 12 ou en polyamide 6.

➤ Selon un troisième type, les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.

Dans ce cas, on prépare, lors d'une première étape, les blocs polyamide PA par polycondensation :

- o de la ou des diamines aliphatiques linéaires ou aromatiques ayant X atomes de carbone ;
- o du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
- o du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),
- o ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à

20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;

o en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques ; puis

5 Lors d'une seconde étape, on fait réagir les blocs polyamide PA obtenus avec des blocs polyéther PE, en présence d'un catalyseur.

Avantageusement, on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, que l'on
10 introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.

De préférence, on conduit la polycondensation à une température de 180 à 300°C.

Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de
15 faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification ou par amidification. Le catalyseur d'estérification est avantageusement un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium ou encore un acide fort tel que l'acide phosphorique
20 ou l'acide borique. Des exemples de catalyseurs sont ceux décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons ester entre les blocs PA et
25 les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le brevet français FR 2 846 332. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA de l'invention ayant des liaisons amide entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le brevet européen EP 1 482 011.

30 La réaction de formation du bloc PA se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence de 200 à 290°C, la pression dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars, et on la maintient environ 2 à 3 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à la pression atmosphérique, puis on distille l'eau
35 excédentaire par exemple pendant une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé, on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse, on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formation de liaisons ester et élimination d'eau. On élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par distillation, puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamides et des blocs polyéthers. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation, de préférence sous un vide d'au moins 6 mm Hg (800 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple, cette température peut être comprise entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible.

On pourra également ajouter pendant la synthèse, au moment jugé le plus opportun, une ou plusieurs molécules utilisées comme anti-oxydant, par exemple l'Irganox® 1010 ou l'Irganox® 245.

Selon une variante de ce troisième type les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne.

A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

A titre d'exemple de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame.

A titre d'exemple de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine.

5 A titre d'exemple de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique.

A titre d'exemple de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%;
10 de préférence ils sont hydrogénés; ils sont commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "UNICHEMA", ou sous la marque EMPOL par la société HENKEL) et les Polyoxyalkylènes - α, ω diacides.

A titre d'exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I).

15 A titre d'exemple de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et para-amino-di-cyclohexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées
20 peuvent être l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

A titre d'exemples de séquences polyamides du troisième type, on peut citer les suivantes :

25 • 6.6 /6

6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique.

6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame.

30

• 6.6 / Pip. 10 / 12 dans laquelle

6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique.

Pip. 10 désigne des motifs résultant de la condensation de la pipérazine et de l'acide sébacique.

12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

5 Les proportions en poids sont respectivement 25 à 35 / 20 à 30 / 20 à 30 / le total étant 80 et avantageusement 30 à 35 / 22 à 27 / 22 à 27 / le total étant 80.

Par exemple, les proportions 32 / 24 / 24 / conduisent à une température de fusion de 122 à 137°C.

10 • 6.6 / 6.10 / 11 / 12 dans laquelle

6.6 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique.

6.10 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique.

15 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque.

12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

20 Les proportions en poids sont respectivement 10 à 20 / 15 à 25 / 10 à 20 / 15 à 25 le total étant 70 et avantageusement 12 à 16 / 18 à 25 / 12 à 16 / 18 à 25 le total étant 70.

Par exemple les proportions 14 / 21 / 14 / 21 / conduisent à une température de fusion de 119 à 131°C.

25 Les blocs polyamides sont obtenus en présence d'un diacide ou d'une diamine limiteur de chaîne si on veut des blocs polyamides à extrémités acides ou amines. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide ou une diamine, il suffit par exemple de l'utiliser en excès.

30

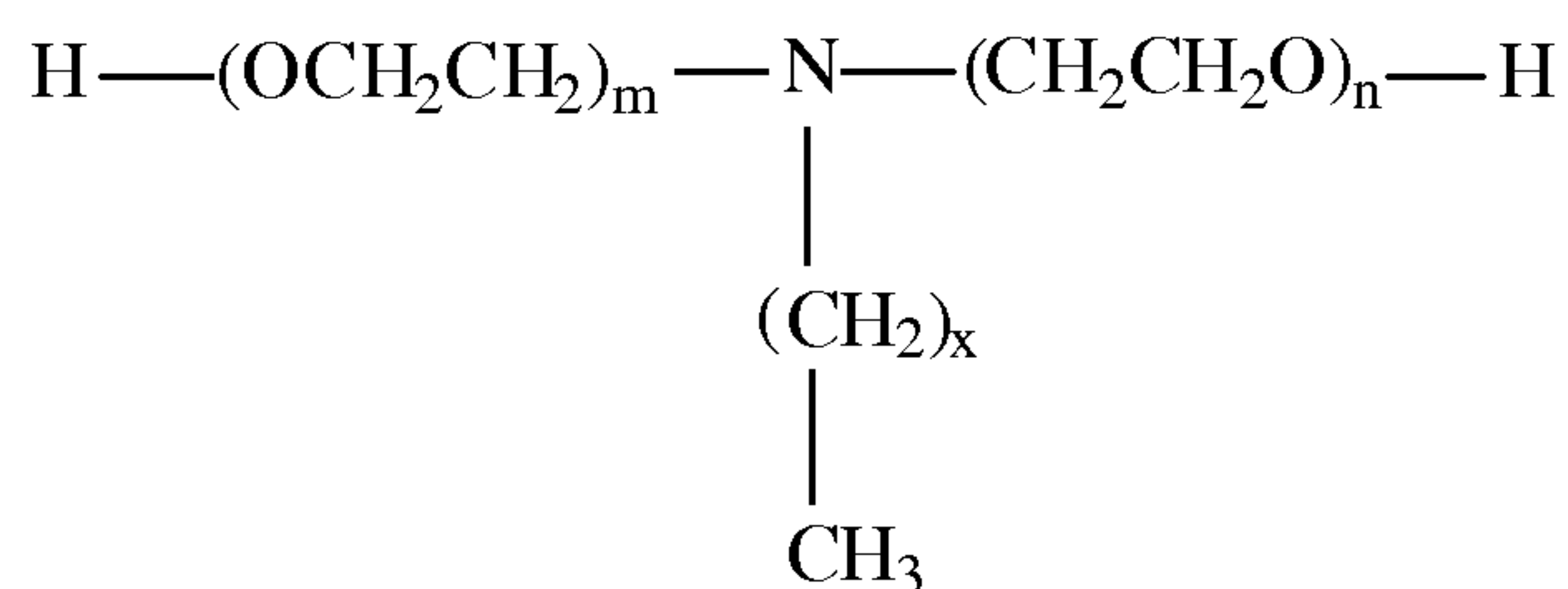
Les blocs polyéthers peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers. Les blocs polyéthers sont constitués de motifs oxyde d'alkylène. Ces motifs peuvent

être par exemple des motifs oxyde d'éthylène, des motifs oxyde de propylène ou tétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On utilise ainsi des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène, des motifs polytriméthylène ether de glycol (De tels copolymères avec des blocs polytriméthylène ether sont décrits dans le brevet US 6590065), et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycols appelés aussi polytétrahydrofurane.

On utilise avantageusement des blocs PEG ou des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphenols, tels que par exemple le bisphenol A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP 613 919.

Les blocs polyéthers peuvent aussi être constitués d'amines primaires éthoxylées. On utilise avantageusement aussi ces blocs.

A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :



dans laquelle m et n sont compris entre 1 et 20 et x entre 8 et 18. Ces produits sont disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

La quantité de blocs polyéther dans ces copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers est avantageusement de 10 à 70% en poids du copolymère et de préférence de 35 à 60%.

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en

polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant
5 des motifs répartis de façon statistique.

La masse molaire en nombre $\overline{Mn}$ des séquences polyamides est comprise entre 500 et 10000 et de préférence entre 500 et 4000 sauf pour les blocs polyamides du deuxième type. La masse $\overline{Mn}$ des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de
10 préférence entre 200 et 3 000.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, une viscosité intrinsèque entre 0,8 et
15 2,5 mesurée dans le métacrésol à 25° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml.

S'agissant de la préparation des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéther, ils peuvent être préparés par tout
20 moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther. En pratique, on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape. Dans le procédé en deux étapes on fabrique d'abord les blocs polyamides puis dans une deuxième étape on accroche les blocs polyamides et les blocs
25 polyéthers. Dans le procédé en une étape on mélange les précurseurs de polyamide, le limiteur de chaînes et le polyéther; on obtient alors un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui
30 sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère. Que ce soit en une ou deux étapes il est avantageux d'opérer en présence d'un catalyseur. On peut utiliser les catalyseurs décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115

475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920, WO 04 037898, EP 1262527, EP 1270211, EP 1136512, EP 1046675, EP 1057870, EP 1155065, EP 506495 et EP 504058. Dans le procédé en une étape on fabrique aussi des blocs polyamide, c'est
5 pourquoi on a écrit au début de ce paragraphe que ces copolymères pouvaient être préparés par tout moyen d'accrocher les blocs polyamides (bloc PA) et les blocs polyéthers (bloc PE).

Avantageusement, les copolymères PEBA ont des blocs PA en PA
10 6, en PA 12, en PA 6.6/6, en PA 10.10 et en PA 6.14 et des blocs PE en PTMG, en PPG, en PO3G et en PEG.

S1 est choisi parmi les PTE définis précédemment et les homo et copolymères polyamides. S1 et S2 peuvent être identiques ou différents, mais dans ce cas S2 est choisi parmi les PTE définis
15 précédemment, les homopolymères et les copolymères tels que les polyoléfines, polyamines, les polyesters, les polyéthers, les polyesteréthers, les polyimides, les polycarbonates, les résines phénoliques, les polyuréthanes réticulés ou non, notamment les mousses, les poly (éthylène acétate de vinyle), les élastomères
20 naturels ou synthétiques tels que les polybutadiènes, les polyisoprènes, les styrène-butadiène-styrène (SBS), les styrène-butadiène-acrylonitrile (SBN), les polyacrylonitriles, les tissus naturels ou synthétiques, notamment les tissus en fibres polymères organiques tels que les tissus en fibres de polypropylène,
25 polyéthylène, polyesters, alcool polyvinylique, polyacétate de vinyle, polychlorure de vinyle, polyamide, les tissus en fibres de verre et en fibres de carbone, ainsi que les matériaux comme le cuir, le papier et le carton. Tous ces matériaux peuvent aussi être sous forme de mousse, lorsque cela est possible.

30

Concernant le primaire d'adhésion (P), il peut être à base de solvant(s) organique(s) ou à base aqueuse.

Concernant la colle (C), elle peut être à base de solvant(s) organique(s) ou à base aqueuse.

On peut donc avoir une combinaison de primaire d'adhésion (P) à base solvant(s) ou à base aqueuse avec une colle (C) à base solvant(s) ou à base aqueuse, sachant que l'activateur d'adhésion (A) peut être soit :

- déposé au niveau de l'interface d'adhésion, c'est à dire entre le Substrat (S1) et le primaire (P) ou la colle (C) ;
- incorporé dans le primaire d'adhésion (P) et/ou dans la colle (C) sachant qu'il doit, dans ce cas, être capable de migrer à l'interface entre le Substrat (S1) et le primaire ou la colle.

L'activateur d'adhésion (A) peut être combiné pour l'application d'un primaire d'adhésion (P) à base solvant(s) à faible pouvoir d'adhésion mais à base de composant(s) organique(s) volatil(s) (abrégié V.O.C) réduit(s) ou à base aqueuse avec une colle (C) à base solvant(s) ou à base aqueuse.

L'activateurs d'adhésion peut comprendre plusieurs composants.

L'activateur d'adhésion (A) est avantageusement choisi pour être capable d'activer la surface du substrat (S1) :

- (i) en réagissant avec des groupements fonctionnels du polymère ou d'au moins un polymère du substrat (S1) lorsque celui-ci comprend un mélange de polymères et/ou en réagissant avec des groupements fonctionnels du primaire (P) et/ou de la colle (C); et/ou
- (ii) en complexant les chaînes du polymère ou d'au moins un polymère du substrat (S1) lorsque celui-ci comprend un mélange de polymères et/ou en complexant des chaînes de polymère du primaire (P) et/ou en complexant des chaînes de polymère de la colle (C); et
- catalyser la réaction de collage.

Les groupements fonctionnels peuvent être, par exemple, du type -OH, -COOH, -NH₂, =NH, =C=O, fonction époxydique, la liste étant non exhaustive.

Le ou les activateurs d'adhésion (A) peuvent être aptes à réagir à chaud ou à froid.

5 L'activateur d'adhésion (A) peut être introduit dans la solution de nettoyage ou dans le polymère par une opération de compoundage ou à l'aide d'un mélange maître contenant le ou les promoteur d'adhésion ou lors de la polycondensation du TPE ou par incorporation par mélange à sec lors de la transformation des parties moulées.

10 On peut incorporer l'activateur d'adhésion (A) dans le revêtement en contact avec (S1) à condition que l'activateur d'adhésion (A) puisse réagir avec le polymère de (S1), le revêtement étant défini comme étant la solution de nettoyage, le primaire (P) et/ou la colle (C). On appelle l'interface d'adhésion la surface de contact entre le substrat (S1) et le revêtement.

15 La solution d'incorporer l'activateur d'adhésion (A) dans la solution de nettoyage est une solution préférée.

20 Les solutions de nettoyage sont celles généralement utilisées pour éliminer les impuretés, graisses, agents étrangers qui peuvent altérer l'adhésion des primaires (P) et/ou des colles (C) sur les substrats.

25 Ces solutions de nettoyage peuvent également contenir des additifs tels des agents mouillants ou des détergents pour favoriser l'élimination de produits polluants et/ou pour améliorer la mouillabilité des supports.

On peut citer par exemple les solutions de nettoyage à base d'eau, à base de solvants organiques aliphatiques ou à base de solvants aromatiques et leurs mélanges composés de 2 ou des 3 solvants précédents.

30 Les principaux groupes de solvants sont :

- les cétones(ex :Acetone, méthyléthylcétone).
- Les alcools(ex : méthanol,éthanol,isopropanol, glycols).
- Les Esters(ex : acetates, agrosolvants).
- Les Ethers(ex : Ethers éthyliques,THF,dioxane)
- 35 • Les Ethers de glycol.

- Les Hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène ,cumène).
- Les Solvants pétroliers (hors aromatiques :alcanes ,alcènes).
- Les Hydrocarbures halogénés : (chlorés bromés ou fluorés).
- 5 • Solvants particuliers (amines,amides,terpènes).

Les solvants organiques ou les solutions à base d'eau et à base de solvants organiques seront judicieusement choisis de manière à réduire au maximum les émissions de solvants, réduire
10 les risques liés à la toxicité et à l'écotoxicité et favoriser une bonne solubilité de l'activateur d'adhésion et une stabilité des mélanges.

Il a été démontré que certains solvants et/ou mélange de solvants dits fonctionnels jouent le rôle d'activateur d'adhérence
15 (A) et permettent d'augmenter l'adhérence de primaires aqueux et/ou de colles aqueuses sur des supports en polymères thermoplastique (TPE). C'est le cas des mélanges butanol/butanediol. La simple présence de ce type de solvant et d'activateur selon l'invention à l'interface du substrat permet
20 d'augmenter le niveau d'adhérence initiale ainsi que la permanence de la réactivité de ce traitement de surface.

Par le fait que cette solution permet d'augmenter le temps d'activation des surfaces à encoller, celle ci apporte à l'assembleur plus de flexibilité en lui donnant les moyens de
25 gérer chaque étape de l'assemblage des pièces à coller ainsi que leur manipulation et conditionnement.

Les activateurs d'adhésion (A) sont choisis parmi les catalyseurs utilisés dans les réactions chimiques impliquants les
30 fonctions isocyanates. On peut citer en particulier les catalyseurs de type amine (amine secondaire ou tertiaire), de type sels métalliques ou de type organo métalliques.

Comme catalyseur de type amide, on peut citer par exemple la Diéthylamine (DEA), la Diéthanolamine, la Diméthyléthanolamine, la
35 triéthylamine (TEA), la Triéthanolamine (TEOA), la triisopropanol amine (TIPA), la Triéthylénediamine (TEDA), la

- Diméthylaminopropylamine (DMPA), la
 Diméthylcyclohexylamine (DMCHA), la Triéthylénetetramide, la
 Triisopropylamine, la N,N,N,N'-tétraéthyléthylénediamine, la
 N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butanediamine,
 5 le 2,2'-bis(diméthylaminoéthyl)éther (BDMAEE), le 1-(3-aminopropyl)imidazole (API), le N-méthylimidazole (NMI), le 1,2-diméthylimidazole (DMI), l'imidazole, le 1,4-diazol(2.2.2)-bicyclooctane (DABCO), la N-méthyl, N-ethylmorpholine.
- 10 Comme catalyseurs à bases de sels métalliques, on peut citer par exemple ceux à base de: Bi, Pb, Sn, Ti, Fe, Sb, U, Cd, Co, Th, Al, Hg, Zn, Ni, R₃N, Ce, Mo, V, Mn, Zr, R₃P.
- Pris dans un sens large les organo métalliques sont caractérisés par l'association de liaison métal segments
 15 organiques. Sans être exhaustif, on cite par exemple:
 Le dibutyldilaurate d'étain, l'octoate acétate d'étain, l'oléate d'étain, le 2-ethylhexanoate d'étain, le dibutyldilauryl mercaptide d'étain, le dibutyldiacétate d'étain, le naphtéate de plomb, le stearate de zinc, les produits de réaction des oxide
 20 d'étain (SnO) ou les produits de réaction des dibutyloxyde d'étain avec un acide carboxylique ayant de 1 à 20 atomes de carbone, l'oxide d'hydrate de monobutyl étain, le butyl chloro dihydroxyde étain, le butyl tris (2-ethylhexoate)étain, l'acide butyl stannique, le dioctyl dilaurate d'étain, le dioctyl maléate
 25 d'étain, l'oxalate d'étain, les carboxylates de zinc, les carboxylates de bismuth, les composés organomercureux, les dicétones de zirconium avec comme dicétones la 2,4-pentanedione, l'éthylacétoacétate, la chlorocyclopentadiène, la dibenzoylméthane, la 3-éthyl-acétylacétone, la 1,1,1-trifloro-
 30 acétylacétone, la dibenzoylméthane benzoylacétone, la benzoylacétone, le triacétylméthane, la 2,2,6,6-tétra-méthyl-3,5-heptanedione, la 6-méthyl-2,4-heptanedione, la 6-méthyl-2,4-heptanedione, la 2,4-pentanedione, la 2,2-diméthyl-6,6,7,7,8,8-heptafluoro-3,5-octanedione, la 6-méthyl-2,4-heptanedione, la 2,2-
 35 diméthyl-6,6,7,7,8,8-heptafluoro-3,5-octanedione, la 6-méthyl-2,4-heptanedione et butanol, la 6-méthyl-2,4-heptanedione et acétylacétate d'éthyle, la 6-méthyl-2,4-heptanedione et 2-

acétocyclopentanone, la 6-méthyl-2,4-heptanedione et dibenzoylméthane et dicétonates d'hafnium, le butoxide de zirconium, le molybdène et/ou tungstène avec un état d'oxydation de au moins +4, le bismuth 2-éthylhexanoate, les composés

5 organiques stanniques(IV), le molybdate d'ammonium, le molybdate de lithium, le molybdate de sodium, le molybdate de césium, le molybdate de potassium, le molybdate de rubidium, le paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le molybdényl bisacétylacétonate $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, le dioxyde de molybdène tetraméthylheptadionate

10 $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, les alkoxides de molybdène formé de 1,2-, 1,3-, ou 1,4-diols tel que l'éthylène glycol, le propylène glycol ou l'acide 1,4-butanediolmolybdique, les oxydes de molybdène, le tétraéthylammonium de molybdate, le tungstène de sodium, le molybdate de magnésium, le molybdate de calcium, l'acide de

15 tungstène, le tungstène de lithium, l'acide phosphotungstique, les composés à base de molybdène et/ou tungstène en état d'oxydation +6, les composés à base de vanadium en état d'oxydation d'au moins +4, le vanadate d'ammonium, le vanadate de lithium, le vanadate de sodium, le vanadate de potassium, l'orthovanadate de lithium,

20 l'orthovanadate de sodium, l'orthovanadate de potassium, le vanadate de magnésium, le vanadate de calcium, le vanadyl(IV) acétylacétonate $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, le vanadyl bistétraméthylheptadionate $\text{VO}(\text{TMHD})_2$, l'acide vanadique, le naphtenate de zinc, l'octoate de plomb, l'oxyde de tributylétain, $\text{Zr}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, le cobalt

25 naphtenate, le zirconium naphtenate, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{VO}(\text{OBu})_3$, Oct_2SnO , Ph_3SnOH , le cobalte acétylacétonate, les dionates d'Al, les dionates de Mn, les dionates de Ni, les dionates de Co, les monocarboxylates de fer, l'acétate de fer, l'isobutyrate de fer, le trifluoroacetate de fer.

30

On peut en particulier citer le Dabco T12, le Fomrez SUL-4, le Fascat 4202, le Dabco T9, le Fomrez C-2 et le Cata Chek.

35 L'activateur d'adhésion (A) est présent à 0,001 à 8%, de préférence de 0,001 à 4% en poids par rapport au poids total du milieu dans lequel il se trouve à savoir le polymère ou le revêtement (solution de nettoyage, primaire et/ou colle).

Les exemples suivants (**tableau 1**) illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans les exemples, les abréviations suivantes sont utilisées.

5

Substrats :

5533 : PEBA de type PA12-PTMG (polyamide 12 - polytétraméthylène glycol), commercialisé par la Société ARKEMA sous la dénomination « PEBAX® 5533 ».

10

7033 : PEBA de type PA12-PTMG (polyamide 12 - polytétraméthylène glycol), commercialisé par la Société ARKEMA sous la dénomination « PEBAX® 7033 ».

15 Le PEBAX® 7033 est plus dur que le PEBAX® 5533.

Solvant :

MEK : méthyl éthyl cétone

20 **Primaires :**

W104 : primaire à base aqueuse commercialisé par la Société DONGSUNG sous la dénomination « Aquace® W104 ». (Extrait sec - 30 min à 150°C= 40% en poids)

25 Agent de réticulation ARF-40® commercialisée par la société Dongsung. (Extrait sec - 30 min à 150°C= 83,5% en poids)

Dply 165 : primaire à solvant commercialisé par la Société DONGSUNG sous la dénomination « D-Ply® 165 » (Extrait sec - 30 min à 150°C= 10% en poids)

30

Agent de réticulation RFE® commercialisée par la société Bayer. (Extrait sec - 30 min à 150°C= 26,9% en poids)

Activateur d'adhésion :

35

Borchi Kat22 de la Société Borchers est un Carboxylate de Zinc (Organo métallique).

Borchi Kat24 de la Société Borchers est un Carboxylate de Bismuth (Organo métallique).

Borchi KatVP244 de la Société Borchers est un Carboxylate de Zinc et de Bismuth en mélange (Organo métallique).

5

Colle :

W01 : colle aqueuse commercialisée par la Société DONGSUNG sous la dénomination « Aquace® W01 ». (Extrait sec - 30 mn 150°C= 46.9% en poids)

10 Agent de réticulation ARF-40® commercialisée par la société Dongsung.

Les essais ont été réalisés en utilisant le matériel suivant :

- 15 - presse en A524 (WKD 029 consigne Pression maximum (indication 78,4 à 147,1 Pa (8 à 15 kg/cm²) ;
- étuve Heraeus en A524 (FGE 138) consigne 70°C, ventilée ;
- emporte pièce ISO 34 ;
- presse pneumatique pour la découpe d'éprouvettes.

20 **Mode opératoire général d'assemblage :**

Les substrats (S1) et (S2) sont des plaques de dimensions 100 x 100 x 1 mm.

➤ **Préparation du substrat (S1)**

25

- Nettoyage (dans les exemples comparatifs) ou nettoyage avec activateur d'adhésion (dans les exemples selon l'invention) par un solvant ou mélange de solvants contenant un activateur d'adhésion d'une face lisse du substrat (S1);

30

Temps de nettoyage : 10 à 30s

- séchage 2 minutes à température ambiante (sauf indication contraire) ;

35

- application du primaire W104 aqueux (+5% agent de réticulation ARF-40®) au pinceau ;

- séchage 5 minutes à 70°C en étuve ventilée ;
 - refroidissement 2 minutes à la température ambiante ;
 - application de la colle W01 (+5% agent de réticulation ARF-40®) aqueuse au pinceau ;
- 5 - séchage : 5 minutes à 70°C en étuve ventilée.

➤ Préparation du substrat (S2)

- 10 - nettoyage au solvant MEK d'une face lisse du substrat S2 ;

Temps de nettoyage 10 à 30s.

- séchage 2 minutes à température ambiante ;
 - application du primaire Dply 165(+5% agent de réticulation RFE®)
- 15 au pinceau ;
- séchage 3 minutes à 70°C en étuve ventilée ;
 - refroidissement 2 minutes à température ambiante ;
 - application de la colle W01 (+5% agent de réticulation ARF-40®) aqueuse au pinceau ;
- 20 - séchage 5 minutes à 70°C en étuve ventilée.

TABLEAU 1

Exemples/comparatifs	S1	Solution de Nettoyage (% en poids)	Temps de séchage	Présence d'Activateur d'adhésion	S2	Force de pelage (kg/cm)	Remarque
Comparatif 1	5533	MEK	2 min à 23°C	Non	7033	1 à 2	Adhésion très irrégulière
Comparatif 2	5533	n-butanol/1,3 butanediol (70/30)	5 min à 23°C	Non	7033	7,5 8,0	Adhésion régulière
Comparatif3	5533	n-butanol/1,3 butanediol (70/30)	7 min à 50°C	Non	7033	<2	
Exemple 4	5533	n-butanol/1,3 butanediol (70/30)	7 min à 50°C	Oui	7033	7,4 9,8 8,5	

Exemples/comparatifs	S1	Solution de Nettoyage (% en poids)	Temps de séchage	Présence d'Activateur d'adhésion	S2	Force de pelage (kg/cm)	Remarque
		+2%dibutyllaurate d'étain (DBTL)				7,6 10,2	
Exemple 5	5533	n-butanol/1,3 butanediol (70/30) +0,5%dibutyllaurate d'étain (DBTL)	5 min à 50°C	oui	7033	7,6 9,7 8,0 9,8	
Comparatif 6	5533	n-butanol/1,3 butanediol (50/50)	7 min à 50°C	Non	7033	1,2 0,5	Adhésion très irrégulière
Exemple 7	5533	n-butanol/1,3 butanediol (50/50) +2% Dibutyl laurate d'étain (DBTL)	7 min à 50°C	Oui	7033	4,2 7,5 8,7	
Exemple 8	5533	MEK+ 2% Borch Kat22	10 min à 50°C	Oui	7033	8,2 9,2 7,1 8,5 7,9 7,5	
Exemple 9	5533	MEK+ 2% Borch Kat24	10 min à 50°C	Oui	7033	7,2 6,1 9,2 5,7 7,1	
Exemple 10	5533	MEK+ 2% Borch KatVP244	10 min à 50°C	Oui	7033	6,9 7,1 7,9 7,3	
Exemple 11	5533	MEK+ 0,5% dibutyllaurate d'étain(DBTL).	5 min à 50°C	Oui	7033	8,9 10,6	
Exemple 12	5533	MEK+ 0,5% dibutyllaurate d'étain(DBTL).	10 min à 50°C	Oui	7033	10 10,1	

Exemples/comparatifs	S1	Solution de Nettoyage (% en poids)	Temps de séchage	Présence d'Activateur d'adhésion	S2	Force de pelage (kg/cm)	Remarque
Exemple 13	5533	MEK+ 0,5% dibutylaurate d'étain(DBTL).	20 min à 50°C	Oui	7033	10,1 10,4 11,0	
Exemple 14	5533	MEK+ 2,0% dibutylaurate d'étain(DBTL).	5 min à 50°C	Oui	7033	9,9 9,8	
Exemple 15	5533	MEK+ 2,0% dibutylaurate d'étain(DBTL).	10 min à 50°C	Oui	7033	8,8 9,0	
Exemple 16	5533	MEK+ 2,0% dibutylaurate d'étain(DBTL).	20 min à 50°C	Oui	7033	8,2 9,1 9,7	

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un activateur d'adhésion (A) destiné à :

5 (iii) réagir avec les groupements fonctionnels d'au moins un polymère d'un substrat (S1) au niveau d'une surface de collage (F1) dudit substrat (S1) et/ou

10 (iv) complexer les chaînes d'au moins un polymère dudit substrat (S1), au niveau de ladite surface de collage (F1) dudit substrat (S1),

ledit polymère dudit substrat (S1) étant choisi parmi :

15 • les polymères thermoplastiques élastomères (TPE), lesquels comportent une chaîne formée d'une alternance de segments durs et de segments souples, et

• les polyamides, homo ou copolymère,

en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2).

20

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'activateur d'adhésion (A) est choisi parmi les catalyseurs qui interviennent dans les réactions chimiques impliquant des fonctions isocyanates.

25

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'activateur d'adhésion (A) est choisi parmi les catalyseurs de type amine, de type sels métalliques, de type organométallique et leurs mélanges.

30

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le substrat (S2) est de même nature que le substrat (S1).

35

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le substrat (S1) et le substrat (S2) sont de nature différente, sachant que (S2) est choisi parmi les

(TPE), les homopolymères et les copolymères tels que les polyoléfines, polyamines, les polyesters, les polyéthers, les polyesteréthers, les polyimides, les polycarbonates, les résines phénoliques, les polyuréthanes réticulés ou non, notamment les mousses, les poly (éthylène acétate de vinyle), les élastomères naturels ou synthétiques tels que les polybutadiènes, les polyisoprènes, les styrène-butadiène-styrène (SBS), les styrène-butadiène-acrylonitrile (SBN), les polyacrylonitriles, les tissus naturels ou synthétiques, notamment les tissus en fibres polymères organiques tels que les tissus en fibres de polypropylène, polyéthylène, polyesters, alcool polyvinylique, polyacétate de vinyle, polychlorure de vinyle, polyamide, les tissus en fibres de verre ou en fibres de carbone, ainsi que les matériaux comme le cuir, le papier et le carton.

15

6.Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le substrat (S1) est choisi parmi (a) les copolymères à blocs polyesters et blocs polyéthers, (b) les copolymères à blocs polyuréthanes et blocs polyéthers, (c) les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéthers et leurs mélanges.

20

7. Procédé de traitement de surface d'un substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère (TPE) ou en polyamide homo ou copolymère afin de favoriser l'accrochage d'un primaire (P) et/ou d'une colle (C) en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2), caractérisé par le fait qu'on applique sur le substrat (S1) un activateur d'adhésion (A).

25

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'on applique l'activateur d'adhésion (A) seul ou en mélange avec un solvant de dégraissage et/ou inclus dans un primaire (P) d'adhésion à base solvant organique ou à base aqueuse et/ou inclus dans une colle (C) sur la surface de collage (F1) du substrat (S1) en vue de l'assemblage par collage dudit substrat (S1) à un autre substrat (S2).

35

9. Procédé d'assemblage par collage d'un substrat (S1) en polymère thermoplastique élastomère (TPE) ou en polyamide homo ou copolymère ayant une surface de collage (F1) à un substrat (S2) ayant une surface de collage (F2) caractérisé par le fait que l'on
5 traite la surface de collage (F1) du substrat (S1) par le procédé de traitement de surface tel que défini à l'une quelconque des revendications 7 à 8, et qu'on assemble les deux substrats (S1) et (S2) par leurs deux surfaces de collage (F1) et (F2), dont au moins l'une a été encollée.

10

10. Assemblage collé de deux substrats (S1) et (S2), ayant été obtenu selon le procédé d'assemblage selon la revendication 9.

15

11. Assemblage collé de deux substrats (S1) et (S2), notamment semelle de chaussure à deux couches de substrat (S1) et (S2), l'un au moins étant un polymère thermoplastique élastomère (TPE) ou un polyamide homo ou copolymère ayant été activé par
20 l'utilisation d'un activateur d'adhésion (A) selon l'une des revendications 1 à 6.

