

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

**3 072 965**

②1 N° d'enregistrement national : **17 71132**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 09 J 177/06** (2018.01), C 09 J 5/04, 5/06, 7/35,  
11/00, 177/02

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 31.10.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 03.05.19 Bulletin 19/18.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *PROTECHNIC Société anonyme —  
FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *CONZATTI FRANCIELE.*

⑦3 Titulaire(s) : *PROTECHNIC Société anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *HIRSCH Marc-Roger.*

⑤4 **COMPOSITION ET STRUCTURE D'UN ADHESIF MULTIPHASIQUE RETICULABLE.**

⑤7 La présente invention concerne les compositions et les structures multiphasiques d'adhésifs thermo-réticulables destinés au collage de deux matériaux. Plus précisément les structures de tels adhésifs sont constituées de deux ou plusieurs phases superposées et (ou) interpénétrées, dont les composants respectifs A et B peuvent réagir ensemble par contact lors d'un procédé d'assemblage en présence de chaleur et d'une éventuelle pression pour former un joint de colle réticulé ou très visqueux é chaud. Dans leur utilisation la plus avantageuse les compositions de cet adhésif se présentent sous forme de films (par superposition), de mailles (superposées et (ou) interpénétrées) ou de non tissés (superposées et (ou) interpénétrées).

Dans le cas de la superposition de plusieurs phases, la position de celles-ci dépendra de la nature des matériaux à coller.

Selon une autre forme de l'invention une phase de composition (A) peut être positionnée sur une des faces à coller et une phase de composition B fixée sur la face opposée, la mise en contact des compositions (A) et (B) en présence de chaleur et éventuellement d'une pression exercée sur les matériaux constitue un adhésif réticulé qui assemble les deux matériaux.

**FR 3 072 965 - A1**



## COMPOSITION ET STRUCTURE D'UN ADHESIF MULTIPHASIQUE RETICULABLE

[Domaine de l'invention]

- 5 La présente invention concerne les compositions et les structures multiphasiques d'un adhésif thermo-réticulable destiné au collage de deux matériaux. Plus précisément les structures de tels adhésifs sont constituées de deux ou plusieurs phases superposées et (ou) interpénétrées, dont les composants respectifs A et B peuvent réagir ensemble par contact lors d'un procédé d'assemblage en présence de chaleur et d'une éventuelle
- 10 pression pour former un joint de colle réticulé ou très visqueux à chaud.
- Dans leur utilisation la plus avantageuse les compositions de cet adhésif se présentent sous forme de films (par superposition) , de mailles (superposées et (ou) interpénétrées ) ou de non tissés appelés également web (superposées et (ou) interpénétrées).
- Dans le cas de la superposition de plusieurs phases , la position de celles-ci dépendra
- 15 de la nature des matériaux à coller.

[L'art antérieur et le problème technique]

- La plupart des colles thermofusibles sont composées de matériaux thermoplastiques
- 20 solides à une température inférieure à leur température de fusion et qui se ramollissent sous l'action de la chaleur et durcissent en se refroidissant, de manière réversible.
- Ces colles exemptes de solvants sont désignées communément par l'abréviation HMA (Hot Melt Adhesives) et sont généralement utilisés pour assembler une variété de matériaux tel que le bois, les métaux, le cuir, les imitations cuir, les tissés et non tissés,
- 25 le papier , le verre et différents supports plastiques etc.. Il est connu d'utiliser des copolyamides, copolyester, des polymères à base de polyoléfines, l'acétate de vinyle, les acrylates et analogues, comme des adhésifs thermofusibles à chaud.
- Le collage peut être réalisé par enduction à chaud entre deux substrats, suivie d'un refroidissement. Un autre procédé consiste à apposer, à l'état solide, la colle sous la
- 30 forme d'un film, d'un web ou d'une maille entre les deux substrats puis à chauffer l'ensemble jusqu'à l'obtention de la fusion de celle-ci. Les supports sont ainsi collés après refroidissement.
- Cependant par leur caractère réversible, les adhésifs thermofusibles sont généralement utilisés dans des domaines d'application où les niveaux de température d'utilisation sont
- 35 inférieurs à leurs points de fusion. Proche ou au dessus de leurs points de fusion l'adhésion diminue et les risques de décollement deviennent importants. Cet

inconvenient peut imposer certaines limitations dans l'application de ces compositions adhésives dans certains secteurs.

5 On peut remédier à cet inconvenient en procédant à une réaction de réticulation ou à une réaction d'allongement de chaines de l'adhésif lors de la phase de collage. Ainsi l'adhésif reste à l'état solide ou très visqueux quand la température augmente et se rapproche ou dépasse la température de fusion initiale de l'adhésif avant réaction. De façon à diminuer le temps de collage et augmenter le taux final de réticulation ou le degré d'allongement de chaines, une préréticulation ou préréaction est envisageable. L'art  
10 antérieur a décrit de nombreuses solutions de ce type.

Les brevets DE 3725486, EP940461, WO2002026887, JP1249873 décrivent une réticulations par des isocyanates bloqués ou non bloqués.

15 Le brevet US 6515048 décrit une formulation poudre composée de résine époxy et polyamine

Le brevet GB 2135673 décrit un tissus de verre dont les fibres sont enduites d'une résine liquide epoxy, puis d'une enduction polyamide qui réagissent ensemble sous l'effet de la pression et de la température.

20 Le brevet US 3409497 décrit un procédé identique au brevet GB 2135673 mais en faisant réagir une résine bisphénol à terminaisons hydroxylées avec une résine époxy

Le brevet 326444 décrit un textile recouvert sur l'une de ses faces d'un adhésif HMA dans lequel est dispersé un agent de réticulation encapsulé. On pose ce textile sur un matériau de telle sorte que l'adhésif soit du côté du matériau. Sous les actions conjuguées de la pression et de la température on obtient simultanément un collage et  
25 une réticulation.

Le brevet US 6111030 décrit un système latent à base de polyamide pour la réticulation des époxy, des polysulfures ou des cyanoacrylates.

30 Le brevet **EP 1685204A1** décrit un système bicomposants solides dont le premier réactif est à base d'un Copolyamide, et le deuxième réactif est composé de copolymères de l'éthylène du méthacrylate de glycidyle (GMA) et éventuellement d'un (meth)acrylate d'alkyle et les copolymères à base d'épichloridrine ou des polymères portant des fonctions anhydrides d'acide carboxylique tels que les copolymères de l'éthylène de l'anhydride maleique (MAH) et éventuellement d'un (meth)acrylate d'alkyle, les  
35 polymères portant des fonctions acide carboxylique tels que les copolymères de l'éthylène de l'acide acrylique et éventuellement d'un (meth)acrylate d'alkyle.

L'inconvénient de ce système réside au fait que l'un des réactifs est à base de polyoléfines fonctionnelles dont la viscosité de fusion très élevée rend difficile sa transformation en non tissés ou sous forme de mailles. La viscosité de fusion très élevées de ces produits rendent difficile l'homogénéité de la colle par contact avec l'autre  
5 l'élément réactif. Les fonctions réactives sont greffées le long de la chaîne principale, ce qui limite leur taux et en conséquence leur réactivité vis à vis du premier composant.

Le brevet **EP 940461** décrit un HMA constitué de polyéthylène dans lequel sont dispersés une poudre réactive et un agent de réticulation et tels qu'ils ne réagissent pas  
10 tant que le polyéthylène n'est pas fondu. Le brevet **EP 373878** décrit un adhésif sous la forme d'une résine acrylique modifiée par un aminoamide mélangée avec un polyol et un initiateur radicalaire. On provoque la réticulation par chauffage.

Le brevet EP 20050290820 concernent des polyamides branchés à extrémités insaturées qui peuvent être réticulés sous l'action de rayonnement UV , par irradiation  
15 gamma ou bêta ou l'action de peroxydes .

L'inconvénient de ces techniques est qu'il faut soit : Bien séparer les composants de l'adhésif pour éviter une réticulation avant le collage des deux matériaux soit : Bien choisir les composants de l'adhésif pour qu'il n'y ait pas de réaction de réticulation ou  
20 d'allongement de chaînes avant une température déterminée et/ou que les matériaux ne soient bien disposés l'un contre l'autre pour constituer un assemblage définitif.

Certains composants de l'adhésif peuvent également à cause de leur instabilité thermique se décomposer et disparaître progressivement de la composition de l'adhésif (cas des peroxydes), ou par leur sensibilité à l'humidité par exemple (isocyanates) ne  
25 plus assurer leur fonction d'agent de réticulation ou d'allongement de chaînes moléculaires.

Les conditions de stockage de transport ou de manipulations sont rendues d'autant plus difficiles par l'instabilité de ces composants réactifs.

Nous nommerons "phases" les parties de l'adhésif sous formes de voiles , grilles, ou de  
30 films.

En fonction de ces critères il nous est apparu plus aisé à travers plusieurs compositions d'adhésifs d'adapter la réactivité chimique afin de contrôler les taux de réticulation ou d'allongement de chaînes d'un système composé de deux phases superposées ou  
35 interpénétrées.

Ainsi nous avons pu développer des adhésifs réactifs avec des taux de réticulation ou des allongement de chaînes plus ou moins importants et qui ont permis d'augmenter les tenues en température et chimiques des joints de colle.

5 Nous désignerons par compositions (A) les compositions de la phase (A) de l'adhésif sous forme de web, film, nets ou d'un réseau interpénétré avec la phase (B).

Les compositions (A) sont essentiellement constituées de polymères du type COPA (copolyamides) possédant des fins de chaînes réactives aminés.

Nous désignerons par compositions (B) les compositions de la phase (B) de l'adhésif sous forme de web, film, nets ou d'un réseau interpénétré avec la phase (A).

10 La composition (B) est constituée d'une phase majoritaire en poids (B1) de la composition (B) de polymères tels, les copolyamides, les polyesters, les phénoxy ne possédant pas de fonctions réactives avec une phase minoritaire en poids (B2) constituée de résines époxydiques comportant des sites réactifs oxirane. Les phases (B1) et (B2) peuvent être associées par simple mélange mécanique à froid, ou sous forme  
15 de compound à chaud. Ces deux mélanges étant ensuite transformés par extrusion sous forme de webs, de nets, ou de films.

Lors du contact à froid des deux phases (A) et (B) aucune réaction chimique ne se produit. Lors du collage à chaud et sous pression les deux phases se mélangent et peuvent réagir ensemble soit en créant des allongements de chaînes moléculaires soit  
20 en formant un réseau réticulé plus ou moins dense en fonction des compositions des phases (A) et (B). Ces réactions chimiques sont contrôlées en fonction de la proportion de fins de chaînes aminés de la phase (A) et de la proportion de sites réactifs oxirane contenus dans la phase (B).

#### 25 Compositions de la phase (A) :

Il s'agit des copolyamides connus comme adhésifs du type "hot melt adhesives" (ou HMA). Le point de fusion de ces CoPA (HMA) est généralement compris dans la gamme de 80 à 190°C, de préférence de 90 à 160°C. La composition en monomères et le ratio  
30 en poids entre les monomères déterminent notamment les propriétés d'adhérence sur différents supports et la résistance chimique de ces CoPA. Ces propriétés des CoPA (HMA) sont déjà exploitées dans le textile, dans la fabrication de films, filaments, voiles ou grilles, de vernis, de peintures, d'encre et le revêtement de matériaux, notamment sous la forme de poudres fines de CoPA.

35 En fonction de la réactivité désirée les CoPA constituant la phase (A) comporteront des extrémités aminées (NH<sub>2</sub>) ou acides (COOH). Une forte réactivité vis à vis de la phase (B) contenant par exemple des résines types époxydiques impliquera un nombre

important d'extrémités aminés (NH<sub>2</sub>). Inversement une plus faible réactivité fera appel à un nombre d'extrémités acides plus important par rapport au nombre total d'extrémités acides et aminées.

5 Un mélange de plusieurs CoPA à différents taux de terminaisons acides et (ou) amines est envisageable.

De préférence la phase (A) sera composée majoritairement de CoPA (HMA) à terminaisons type aminées, les dits copolyamides comportant plus de 50% molaire d'extrémités aminées sur le nombre total d'extrémités aminées et acides du copolyamide.

10 Il est également possible d'adapter les extrémités des CoPA (HMA) par l'utilisation de composés polyfonctionnels au cours de la synthèse.

Par composé polyfonctionnel, on entend un composé ayant plus de 2 fonctions acide(s) et/ou amine(s). On peut citer à titre d'exemples, la diéthylène triamine (DETA); une polyéthertriamine, telle que la Jeffamine T403 ; la Bis(Hexaméthylène)Triamine ; l'EDTA  
15 ; l'acide mellitique.

On utilise de préférence les composés monoamines et/ou diamines, pour obtenir des (co)polyamides conformes à l'invention qui possèdent des extrémités de chaîne majoritairement aminées. Lors de la synthèse de ces (co)polyamides, les réactions de condensation peuvent être effectuées avec un excès de fonctions aminées.

20 Par CoPA on entend les produits de polymérisation d'au moins deux monomères différents choisis parmi :

- les monomères de type aminoacides ou acides aminocarboxyliques, et de préférence les acides alpha,oméga-aminocarboxyliques;

25 - les monomères de type lactames ayant de 3 à 18 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués ;

- les monomères de type « diamine. diacide » issus de la réaction entre une diamine aliphatique ayant de 4 et 36 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone et un diacide carboxylique ayant de 4 et 36 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone ; et

30 - leurs mélanges, avec des monomères à nombre de carbone différent dans le cas de mélanges entre un monomère de type aminoacide et un monomère de type lactame.  
Monomères de type aminoacides :

A titre d'exemples d'alpha,oméga-aminoacides, on peut citer ceux ayant de 4 à 18

atomes de carbone, tels que les acides aminocaproïque, 7-aminoheptanoïque, 11-aminoundécanoïque, N-heptyl-11-aminoundécanoïque et 12-aminododécanoïque.

Monomères de type lactames :

A titre d'exemples de lactames, on peut citer ceux ayant de 3 à 18 atomes de carbone

- 5 sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le  $\beta,\beta$ -diméthylpropiolactame, le  $\alpha,\alpha$ -diméthylpropiolactame, l'amylo lactame, le caprolactame aussi appelé lactame 6, le capryllactame aussi appelé lactame 8, l'oenantholactame et le lauryllactame aussi appelé lactame 12.

Monomères de type « diamine. diacide » :

- 10 A titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer les acides ayant de 4 et 36 atomes de carbone de carbone. On peut citer par exemple, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides
- 15 gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ , et l'acide tétradécanedioïque.

- On entend plus particulièrement par dimères d'acides gras ou acides gras dimérisés, le produit de la réaction de dimérisation d'acides gras (contenant généralement 18 atomes
- 20 de carbone, souvent un mélange d'acide oléique et/ou linoléique). Il s'agit de préférence d'un mélange comprenant de 0 à 15% de monoacides en C18, de 60 à 99% de diacides en C36, et de 0,2 à 35% de triacides ou polyacides en C54 ou plus.

- A titre d'exemple de diamine, on peut citer les diamines aliphatiques ayant de 4 à 36 atomes, de préférence de 4 à 18 atomes, pouvant être aryliques et/ou cycliques
- 25 saturées. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine (abrégée « Pip »), l'aminoéthylènepiperazine, la tétraméthylène diamine, roctaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPMD), la bis(aminocyclohexyl)
- 30 méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM), la méthaxylyènediamine, et le bis-p aminocyclohexylméthane.

A titre d'exemples de monomères de type « diamine. diacide », on peut citer ceux résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine avec un diacide C6 à C36, notamment les monomères : 6.6, 6.10, 6.11, 6.12, 6.14, 6.18. On peut citer les monomères résultant de la condensation de la décanediamine avec un diacide C6 à C36, notamment les monomères : 10.10, 10.12, 10.14, 10.18.

A titre d'exemples de copolyamides formés à partir des différents types de monomères décrits ci-dessus, on peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux acides alpha,oméga-aminocarboxyliques ou de deux lactames ou d'un lactame et d'un acide alpha,oméga-aminocarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha,oméga-aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et d'au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent.

A titre d'exemples de copolyamides, on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryllactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique (PA 6/6.6), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique (PA 6/12/6.6), des copolymères de caprolactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide azélaïque, d'acide 11-aminoundécanoïque, et de lauryllactame, (PA 6/6.9/11/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine, d'acide 11-aminoundécanoïque, de lauryllactame (PA 6/6.6/11/12), des copolymères d'hexaméthylène diamine, d'acide azélaïque, et de lauryllactame (PA 6.9/12), des copolymères de caprolactame et d'acide 11-aminoundécanoïque (PA 6/11), des copolymères de lauryllactame et de capryllactame (PA 12/8), des copolymères de capryllactame et de caprolactame (PA 8/6), des copolymères de lauryllactame et de capryllactame (PA 12/8), des copolymères de lauryllactame et d'acide 11-aminoundécanoïque (PA 12/11).

### 30 COMPOSITIONS DE LA PHASE (B) :

La composition de la Phase (B) comprend une partie majoritaire (B1) représentant 51 à 99% en poids et préférentiellement 70 à 95% en poids et d'une phase minoritaire (B2) représentant 1% à 49% en poids et préférentiellement 5% à 30% en poids de la composition totale.

35 La partie (B1) est constituée de polymères types ( Hot Melt Adhesive) parmi lesquels

on nommera les polymères du type Polyester et (ou) Copolyester, les CoPA (Copolyamide Hotmelt), et les résines du type Phénoxy.

Les polymères constituant la partie majoritaire (B1) sont utilisés séparément, cependant la demanderesse n'exclut pas la possibilité d'utiliser un mélange de deux ou plusieurs polymères en fonction des caractéristiques de collage à atteindre. Exemple un mélange  
5 d'un polymère Copolyamide avec une résine du type phénoxy pour l'amélioration de l'adhérence sur un support métallique.

#### PARTIES MAJORITAIRES (B1) DE LA PHASE (B) :

##### Les polymères polyester et/ou Copolyester

10 Les polymères polyester et/ou Copolyester sont connus selon l'homme de l'art et décrits dans les brevet US. N ° 3,932,326. 3,505,293; 3,502,620; 3,668,277; 3,669,921; 3,682,863; 3,699,187, 3,423,281; Publication défensive T925,005; et Hill et al Journal of Polymer Science, Vol. 3 (5), (1948), pages 609-629. Les polyesters utilisés par exemple  
15 comme adhésifs thermofusibles sont préparés à partir d'acides dicarboxyliques et de diols .Les polyester sont formulés par exemple à partir d'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique, de 1,4-butanediol.

##### Les Copolyamides (HMA)

Les Copolyamides (HMA) constituant la partie majoritaire de la phase (B) sont identiques à ceux décrits pour la composition de la phase (A). De manière à ne pas réagir avec la  
20 partie minoritaire (B2) comportant des sites réactifs du type époxydique, les fins de chaînes sont de préférence du type acide COOH et /ou les groupements d'extrémités amine seront neutralisées par un acide de Brønsted à base de phosphore (« acide P »).

Par acide de Brønsted à base de phosphore, on entend tout acide comprenant du phosphore et susceptible de céder un proton c'est-à-dire un ion H<sup>+</sup> en milieu aqueux.  
25 L'acide de Brønsted à base de phosphore comprend notamment au moins un des acides suivants : acide hypophosphoreux H<sub>3</sub>P<sub>02</sub>, acide phosphoreux H<sub>3</sub>P<sub>03</sub>, acide phosphorique H<sub>3</sub>P<sub>04</sub>, acide perphosphorique H<sub>3</sub>P<sub>05</sub> et leurs dérivés tels que l'hypophosphite de sodium NaH<sub>2</sub>P<sub>02</sub>, l'hypophosphite de potassium KH<sub>2</sub>P<sub>02</sub>, et leurs mélanges.

30 De même et de façon à limiter toute réaction de la phase (B1) avec la phase (B2) constituée de résines époxydiques, il est également possible d'adapter lors de la

synthèse les extrémités des chaînes COPA (HMA) par des limitateurs de chaînes. Par composés limitateurs de chaînes, on entend des composés monofonctionnels ayant une fonction réactive acide tels à titre d'exemples, l'acide acétique, l'acide laurique, l'acide stéarique, les monoacides insaturés tels les acides acrylique, méthacrylique, cinnamique, crotonique, citraconique, itaconique, vinylacétique, undécylénique, maléique, fumarique, 5-norbornène-2 acrylique, 3-furan-2 acrylique, 3-pyrrole-2 acrylique, N-allyl aminobenzoïque N-acryloyl aminobenzoïque, N-méthacryloyl aminobenzoïque, acryloyloxybenzoïque, méthacryloyloxybenzoïque, N-acryloyl ou N-méthacryloyl p- aminophénylacétique, N-allyl amino-11-undécanoïque. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de deux ou plusieurs de ces acides. On peut aussi utiliser les sels et les esters de ces acides.

La partie acide de ces composés monofonctionnels réagit avec les fins de chaînes aminées, empêchant ainsi toute réactivité avec des résines époxydiques.

#### Les résines phénoxy :

Les résines phénoxy sont des polyéthers hydroxylés linéaires possédant des terminaisons alpha glycol. Les résines phénoxy ont des masses moléculaires moyennes en poids élevées de l'ordre de 25000 à 60000.

La formule chimique générale est décrite figure 2.

Figure 2 :



20

Où "n" représente le nombre de motifs répétitifs

Ces résines sont par exemple commercialisées par les sociétés Inchem Gabriel chemistry) et Mitsubishi respectivement sous les noms commerciaux : Résines Phénoxy – PKHA,PKHB,PKHC,PKHH,PKHJ,PKFE (Inchem) et résines Phénoxy 1256,4250,4275,1256B40,YX8100BH30,YX6954BH30(Mitsubishi). Sans exclure l'ensemble de ces références et pour des raisons de facilité de transformation particulièrement sous formes de voiles (webs) les résines et/ou les mélanges de résines comportant des basses moléculaires en poids seront préférées.

25

PARTIE MINORITAIRE B2 DE LA PHASE B

- 5 La partie (B2) est constituée d'un polymère ou d'un mélange de plusieurs polymères époxydes encore appelés d'une manière générale "résines époxy ou polyépoxydiques ou époxydiques"

On désignera par "résine époxydique" tout composé organique possédant au moins deux fonctions du type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle.

- 10 Dans la structure chimique générale décrites (Figure 1) , n représente le nombre de sous unités polymérisées, pouvant varier entre 0 à environ 25. En fonction de n les résines époxydiques se présentent sous forme d'un liquide très visqueux ( $n < 2$ ) ou sous forme solide  $n > 2$  (figure 2)

Figure 1

- 15 Fonction oxirane

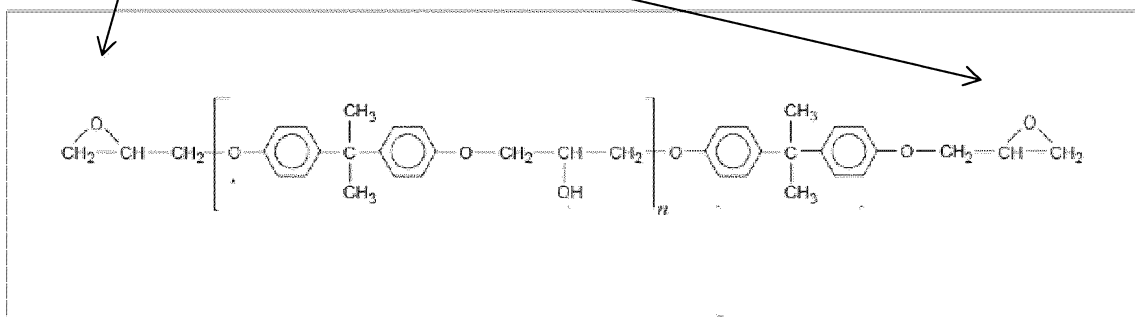
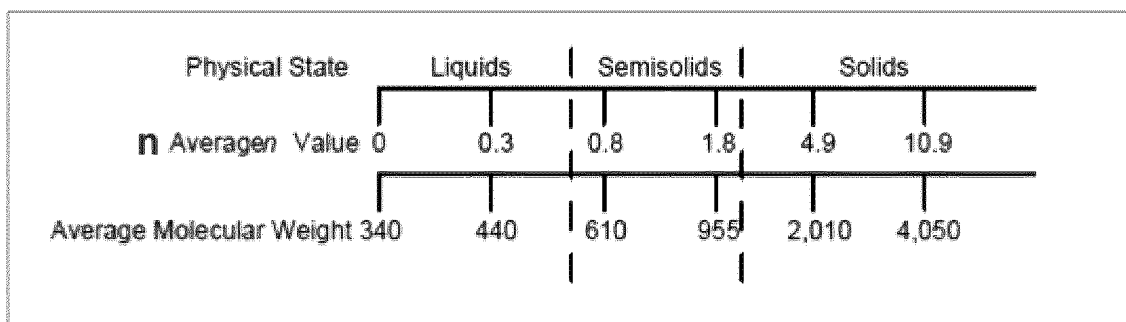


Figure 2



Sans exclure les résines époxydiques liquides, on préférera les résines époxydiques qui sont solides à température ambiante et de préférence des produits de réaction de l'épichlorhydrine avec du bisphénol A et / ou produits de réaction de l'épichlorhydrine avec du bisphénol F. Il est également possible d'utiliser des résines époxydiques polyfonctionnelles contenant plusieurs fonctions oxirane telles les résines novolac. (exemples :TGAP : TriGlycidyle p-amino phenol et TGDDM Tetraglycidylether of 4,4'diaminodiphenyl methane).

La chimie et les structures des différentes familles de résines époxydiques sont décrites dans " Epoxy Resin adhesive" (chapitre 19-Handbook 1990) – Allan.R.MEATH- Dow Chemical (USA)-Freeport ;Texas.

Il n'est pas exclu d'introduire des catalyseurs pour accélérer la réaction entre la partie (A) et la partie (B), en exemple des amines de faibles masses moléculaires dans la partie (A) et de catalyseurs acide (acide salicylique) dans la partie (B)

### **EXEMPLES :**

Dans tous les exemples une éprouvette témoin ne contenant pas la partie résine époxydique minoritaire est testée en parallèle.

#### **Exemple 1 :**

##### **Composition de la partie (A) :**

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 160°C DIN EN 1133 : 195

##### **Composition de la partie (B) :**

Mélange à chaud des parties majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

5 **Partie majoritaire (B1) :**

Composée à 60% en poids d'un copolyester de caractéristiques suivantes :  
Point de fusion (DSC): 120-130°C

10 Melt Flow Index (MFI) :160°C/21.2N :110-120g/10mn

**Partie minoritaire (B2) :** composée à 40% en poids d'une résine époxydique

de caractéristiques suivantes :

15

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

20 **Conditions expérimentales et complexe de collage**

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m<sup>2</sup>

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m<sup>2</sup>

25

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

30

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

**Exemple 2 :**

35

**Composition de la partie (A) :**

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/

40

kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

45

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 160°C DIN EN 1133 : 195

**Composition de la partie (B) :**

Mélange à chaud des parties majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

50

**Partie majoritaire (B1) :**

Constitué à 90% en poids d'un copolyamide dont les extrémités  
de chaînes sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques  
5 sont les suivantes :

10 Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 130°C DIN EN 1133 :10-15

15 **Partie minoritaire (B2)** Constitué à 10 % d'une résine époxydique de  
caractéristiques suivantes :

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

20 Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

### **Conditions expérimentales et complexe de collage**

25 La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m<sup>2</sup>

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m<sup>2</sup>

30 Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm  
d'épaisseur

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis  
refroidies à température ambiante (20°C).

### 35 **Exemple 3 :**

#### **Composition de la partie (A) :**

40 Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/  
kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

45 Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 160°C DIN EN 1133 : 195

#### **Composition de la partie (B) :**

50 Mélange à chaud des parties Majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et  
(B2)

#### **Partie majoritaire (B1) :**

Constitué à 85 % en poids d'un copolyamide dont les extrémités

de chaînes sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques sont les suivantes :

5

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 130°C DIN EN 1133 :10-15

10

**Partie minoritaire (B2)** Constitué à 15 % en poids d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

15

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

#### **Conditions expérimentales et complexe de collage**

20

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m<sup>2</sup>

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m<sup>2</sup>

25

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis

30

refroidies à température ambiante (20°C).

#### **Exemple 4 :**

35

##### **Composition de la partie (A) :**

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/

kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

40

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 160°C DIN EN 1133 : 195

45

##### **Composition de la partie (B) :**

Mélange à chaud des parties Majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

50

##### **Partie majoritaire (B1) :**

Constitué à 70 % en poids d'un copolyamide dont les extrêmités

de chaînes sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques

sont les suivantes :

- 5 Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125°C  
 Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 130 °C DIN EN 1133 :10-15

10

**Partie minoritaire (B2)**

Constitué à 30 % d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

- 15 Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 1700-2300

Viscosité à 25 °C Cp : ASTM D445 : 50-100

- 20 Point de fusion °C ASTM D3461 : 120 - 130

**Conditions expérimentales et complexe de collage**

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m<sup>2</sup>

- 25 La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m<sup>2</sup>

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

- 30 Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

**Exemple 5 :**

35

**Composition de la partie (A) :**

Copolyamide à terminaisons amines de concentration en amine 5mg/g soit 313mmole/

- 40 kg (/de résine) soit 3194g/eq (quantité pondérale en résine /eq)

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 115-130°C

- 45 Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 160 °C DIN EN 1133 : 195

**Composition de la partie (B) :**

Mélange à chaud des parties Majoritaires et minoritaires respectivement (B1) et (B2)

50

**Partie majoritaire (B1) :**

Constitué à 70 % en poids d'un copolyamide dont les extrémités

de chaînes sont bloqués par un monoacide insaturé et dont les caractéristiques sont les suivantes :

5

Plage de fusion DIN EN ISO 3146 : 110-125°C

Indice de fluidité à chaud (MVR) / cm<sup>3</sup>/10mn à 130°C DIN EN 1133 :10-15

10

### **Partie minoritaire (B2)**

Composée d'un mélange de deux résines époxydiques respectivement

15

de 5 % en poids d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 525-550

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 7.0-9.6.

20

et de 25% en poids d'une résine époxydique de caractéristiques suivantes :

Poids Epoxy g/eq : Méthode ASTM D 1652 : 1700-2300

25

Viscosité à 25°C Cp : ASTM D445 : 50-100

Point de fusion °C ASTM D3461 : 120 - 130

30

### **Conditions expérimentales et complexe de collage**

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m<sup>2</sup>

35

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m<sup>2</sup>

Les deux parties sont mises en contact et placées entre deux tissus de coton 0.3 mm d'épaisseur

40

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

### **Exemple 6 :**

45

Idem exemples 1 à 5 avec les conditions expérimentales et complexe de collage suivants :

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m<sup>2</sup>

50

La partie (B) est transformée sous forme de film de grammage 50g /m<sup>2</sup>

Les deux parties sont mises en contact et placées **entre deux tissus de polyester 0.3 mm d'épaisseur**

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

5

10

### **Exemple 7 :**

Idem exemples 1 à 6 avec les conditions expérimentales et complexe de collage suivants :

15

La partie (A) est transformée sous forme de web à un grammage de 20 g/m<sup>2</sup>

La partie (B) est transformée sous forme de web de grammage 20g /m<sup>2</sup>

20

Les deux parties sont mises en contact et placées **entre deux tissus de polyester et/ou coton**

**0.3 mm d'épaisseur**

25

Les éprouvettes sont ensuite collées dans une presse Meyer 60s à 150°C, puis refroidies à température ambiante (20°C).

30

### **Tests de pelage à chaud**

Tests de pelage à chaud effectué sur les exemples 1 à 7

35

Ce test est effectué 24heures après collage

Les deux bras des éprouvettes sont mises sous tension avec un poids de 20g et placées verticalement dans une étuve.

40

On augmente progressivement la température de l'étuve de 0.5 degrés par minute dans un intervalle de 70°C à 180°C.

45

### **Résultats :**

On ne constate aucune séparation des bras d'éprouvettes jusqu'à une température de 180°C , contrairement au témoin ne contenant pas de parties minoritaire (B1) et pour

50

lesquelles on observe une séparation complète des supports

### **REVENDEICATIONS**

## REVENDEICATIONS

1. Structures multiphasiques d'adhésifs thermo-réticulables destinés au collage de deux matériaux, lesdites structures étant constituées de deux ou plusieurs phases superposées et (ou) interpénétrées et dont les compositions respectives (A) et (B) peuvent réagir ensemble par contact lors d'un procédé d'assemblage en présence de chaleur et d'une éventuelle pression pour former un joint de colle réticulé ou très visqueux à chaud.
2. Structures selon la revendication 1 caractérisées en ce que les phases de compositions (A) et (B) se présentent sous forme de films, de mailles (nets) ou de non tissés (webs).
3. Structures selon la revendication 2 caractérisées en ce que les phases de compositions (A) et (B) qui se présentent sous forme de films, de mailles (nets) ou de non tissés (webs) peuvent, indépendamment de leurs structures, être associées en systèmes biphasiques ou multiphasiques.
4. Structures selon la revendication 3 dans lesquelles les phases de compositions (A) et (B) qui se présentent sous forme de non tissés (webs), sont caractérisées en ce que ces structures peuvent être constituées de réseaux interpénétrés (A) et (B).
5. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (A) est choisie parmi les copolyamides (CoPA HMA) comportant des fins de chaînes aminées et de préférence plus de 50% molaire d'extrémités aminées sur le nombre total d'extrémités aminées et acides du copolyamide.
6. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (A) est choisie parmi les copolyamides (CoPA HMA) caractérisés en ce que les extrémités de chaînes ont été modifiées par l'utilisation de composés polyfonctionnels aminés au cours de la synthèse.
7. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est constituée d'une partie majoritaire (B1) représentant de préférence 70% à 95% de la composition totale (B) et d'une partie réactive minoritaire en poids (B2) de préférence 5% à 30% de la composition totale (B).
8. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est composée d'une partie majoritaire (B1) cette dernière étant constituée de polymères tels les copolyamides, les polyesters, les phénoxy ne possédant pas ou peu de fonctions réactives avec une phase minoritaire en poids (B2).
9. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est composée d'une partie majoritaire (B1) du type copolyamides (CoPA HMA) les dits copolyamides possédant des fins de chaînes acides.
10. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est composée d'une partie majoritaire (B1) de type copolyamides (CoPA HMA) les dits copolyamides possèdent des fins de chaînes neutralisées par un

acide de Brôsted, et /ou par des limitateurs de chaines composés d'acides monofonctionnels et/ou de mono acides insaturés.

11. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est composée d'une partie majoritaire (B1) constitué d'un mélange de résines polyester et/ou phénoxy et/ou copolyamide.
12. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est composée d'une partie minoritaire (B2) est constituée de résines époxydiques : composés organiques possédant au moins deux fonctions du type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle.
13. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la composition (B) est obtenu par mélange mécanique et/ou compoundage des parties majoritaires (B1) et minoritaires (B2).
14. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles est incorporée un catalyseur type amine dans la composition (A).
15. Structures selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles est incorporée un catalyseur type acide dans la composition (B).



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 851126  
FR 1771132

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2005/061640 A1 (ARKEMA [FR]) 7 juillet 2005 (2005-07-07) * revendication 1 * * page 9 * -----	1-15	C09J177/06 C09J177/02 C09J5/04 C09J5/06 C09J7/35 C09J11/00
X	US 5 952 071 A (RIJSDIJK HENK [BE] ET AL) 14 septembre 1999 (1999-09-14) * exemples A1, B1, A1B1 * -----	1-15	
X	WO 00/71343 A1 (REICHHOLD INC [US]; ILKKA JOHN ROBERT [US]; YU HAIBIN [US]) 30 novembre 2000 (2000-11-30) * revendication 4 * -----	1-15	
X,D	GB 2 135 673 A (RAYCHEM LTD) 5 septembre 1984 (1984-09-05) * exemple 7 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 septembre 2018		Barrère, Matthieu	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1771132 FA 851126**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-09-2018**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005061640 A1	07-07-2005	CN 1906263 A	31-01-2007
		EP 1685204 A1	02-08-2006
		KR 20060088563 A	04-08-2006
		WO 2005061640 A1	07-07-2005
-----			
US 5952071 A	14-09-1999	AU 2079995 A	30-10-1995
		EP 0755424 A1	29-01-1997
		JP H09511772 A	25-11-1997
		US 5952071 A	14-09-1999
		WO 9527764 A2	19-10-1995
		ZA 9503025 B	22-01-1996
-----			
WO 0071343 A1	30-11-2000	AUCUN	
-----			
GB 2135673 A	05-09-1984	AUCUN	
-----			