



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

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b>  <b>C09J 5/06, C08J 5/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 94/04623</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> 3 mars 1994 (03.03.94)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/CH93/00205  <b>(22) Date de dépôt international:</b> 17 août 1993 (17.08.93)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 2622/92-0                    24 août 1992 (24.08.92)            CH  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US/CH]; 7, route de Drize, CH-1227 Carouge (CH).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> BERCE, Tatjana [CH/CH]; 34, avenue Blanc, CH-1202 Genève (CH). KORNMANN, Michel [FR/CH]; 31, chemin des Pa- lettes, CH-1212 Grand-Lancy (CH). VERMOT-GAUD, Jacques [FR/CH]; 23a, route de Certoux, CH-1258 Perly (CH). NEGATY-HINDI, Guy [CH/CH]; 103, avenue du Bois-de-la-Chapelle, CH-1213 Onex (CH).		<b>(74) Mandataires:</b> DOUSSE, Blasco etc. ; 7, route de Drize, CH-1227 Carouge (CH).  <b>(81) Etats désignés:</b> JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR GLUEING TWO NON-METALLIC SUBSTRATES BY MEANS OF AN ADHESIVE		
<b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE COLLAGE DE DEUX SUBSTRATS NON METALLIQUES A L'AIDE D'UN ADHESIF		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>A glueing process consists in distributing the ferromagnetic fillers in an adhesive or in the substrate and in inductively heating them within a magnetic field of 10 kHz to 1 MHz. For that purpose, a material having a resistivity of 10 to 10<sup>8</sup> ohm · m, a coercive field of less than 60 A/m, an induced magnetic field of less than 1000 mT and a particle size of 1500 to 100.000 μm<sup>3</sup> is selected, or a material having a resistivity of 10 to 10<sup>8</sup> ohm · m, a coercive field of 60 to 12.000 A/m, an induced magnetic field of 1000 to 10.000 mT and a particle size of 1 to 1500 μm<sup>3</sup>, so that the sum of the losses by eddy currents and by hysteresis allows these fillers to provide a power of 1000 to 10.000 W/cm<sup>3</sup>. The heating temperature is limited to about the maximum polymerisation temperature of the adhesive by setting its duration to less than 40 s for the temperature at the interface to correspond at least to the minimum polymerisation temperature.</p>		
<b>(57) Abrégé</b>		
<p>Ce procédé de collage consiste à répartir des charges ferromagnétiques dans un adhésif voire dans le substrat et à les chauffer par induction dans un champ magnétique compris entre 10 kHz et 1 MHz. On choisit soit un matériau à résistivité comprise entre 10<sup>8</sup> ohm · m avec un champ coercitif &lt; 60 A/m un champ magnétique induit &lt; 1000 mT et une taille de particules de 1500 à 100.000 μm<sup>3</sup> soit un matériau à résistivité comprise entre 10 et 10<sup>8</sup> ohm · m avec un champ coercitif entre 60 et 12.000 A/m, un champ magnétique induit entre 1000 et 10.000 mT et une taille de particules entre 1 et 1500 μm<sup>3</sup> de sorte que l'addition des pertes par courant de Foucault et par hystérésis permette de produire une puissance de 1000 à 10.000 W/cm<sup>3</sup> de ces charges. On limite la température de chauffage aux environs de la température maximum de polymérisation de l'adhésif en fixant la durée à &lt; 40s pour que la température à l'interface corresponde au moins à la température minimum de polymérisation.</p>		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

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

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

PROCEDE DE COLLAGE DE DEUX SUBSTRATS NON METALLIQUES  
A L'AIDE D'UN ADHESIF

La présente invention se rapporte à un procédé de collage de deux substrats non métalliques à l'aide d'une résine polymérisable à chaud.

On a déjà proposé d'ajouter des charges ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à des résines polymérisables à chaud pour les chauffer par induction.

Pour qu'un tel procédé de chauffage présente un intérêt économique par rapport au chauffage dans un four dans lequel l'ensemble substrat résine est amené progressivement à la température supérieure de polymérisation de la résine, il faut que ce chauffage permette d'amener dans un temps inférieur à une minute l'ensemble de la masse de résine et surtout l'interface résine substrat à la température de polymérisation, la température de ce dernier ne descendant pas au-dessous de la limite inférieure de polymérisation. Ce temps de chauffage ne doit pas faire intervenir les très hautes fréquences dont l'utilisation à l'échelle industrielle pose trop de problèmes, aussi bien vis-à-vis de l'installation que de la sécurité; il ne doit pas non plus faire intervenir des proportions trop grandes de charges sous peine de nuire aux propriétés mécaniques de la résine. Compte tenu de la faible conductivité thermique, aussi bien de la résine que du substrat à coller, la température des particules chauffées par induction ne doit pas dépasser sensiblement la température supérieure de polymérisation sous peine de brûler la résine en contact avec les particules. Ceci veut dire que la montée en température des particules doit être relativement lente pour permettre la diffusion de la chaleur vers la résine et le substrat. Le chauffage est interrompu dès que la température supérieure de polymérisation est atteinte. Si cette montée en température est trop rapide, il faut aussi l'interrompre dès que la température supérieure de polymérisation est atteinte pour permettre à la chaleur de diffuser mais ensuite appliquer à nouveau le champ d'induction alternatif jusqu'à ce que

l'énergie nécessaire à la polymérisation soit transmise.

On sait que l'énergie thermique engendrée par induction dans un champ magnétique peut être le résultat de trois types de pertes, les pertes par courant de Foucault qui augmentent avec les dimensions de l'élément conducteur, et sont d'autant plus élevées que la résistivité est faible, les pertes par hystérésis qui sont presque indépendantes de la taille, mais dépendantes de la forme des particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques et qui sont plus importantes que les pertes par courant de Foucault lorsqu'il s'agit de particules fines, et les pertes résiduelles qui font intervenir des phénomènes tels que les pertes diélectriques ou la "viscosité magnétique" qui représentent une part importante des pertes dans le cas des ferrites. Les pertes par courant de Foucault et par hystérésis augmentent avec respectivement le carré de la fréquence et la fréquence.

Dans le cas du chauffage d'une résine par incorporation de charges susceptibles de chauffer par induction, selon l'état de la technique, on s'est déjà préoccupé des pertes par hystérésis et on a cherché à cet effet les particules aptes à monter le plus rapidement en température grâce à ces pertes.

Tel est notamment l'enseignement qui ressort du EP-A2-403276 dans lequel on a cherché des particules présentant des champs magnétiques coercitifs élevés associés à des champs d'induction magnétique de 1 à 15 fois la force coercitive des particules de chauffage. Ceci conduit à choisir des particules très fines < 1µm avec des résistivités très élevées en concentration importante et à appliquer des champs magnétiques pouvant aller jusqu'à 480 kA/m. Aucune information n'est donnée sur les propriétés mécaniques obtenues lorsque ce procédé est utilisé pour coller deux substrats non métalliques à l'aide d'une résine chauffée par induction.

Le US 5.075.034 se rapporte à une solution selon laquelle on associe du noir de carbone conducteur à des particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques dans une composition adhésive. Le noir de carbone a pour but d'abaisser la résistivité volumique du mélange adhésif pour permettre un chauffage par induction rapide à relativement basse fréquence,

sans doute par courant de Foucault. Cette solution conduit à mettre une proportion relativement importante de matières solides dans la résine, susceptible de nuire à ses propriétés de collage.

Le but de la présente invention est de montrer qu'il est possible de travailler à des fréquences inférieures à 250 kHz, de polymériser ou prepolymeriser la résine en moins de 60 s avec une résistance au cisaillement  $> 50 \%$  de la résistance du collage par polymérisation au four en utilisant une faible proportion de charges ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

A cet effet, cette invention a pour objet un procédé de collage de deux substrats non métalliques à l'aide d'une résine polymérisable à chaud selon la revendication 1.

L'avantage de la présente invention est de rendre possible l'obtention de résultats équivalents, voire supérieurs, à ceux obtenus selon l'état de la technique sans présenter les désavantages susmentionnés. On verra dans la suite de la description que le choix des paramètres selon l'invention permet une bonne transmission de l'énergie à la résine et à l'interface résine-substrat sans que la durée ne dépasse le temps fixé en fonction des impératifs industriels.

Cette invention met en évidence plusieurs facteurs qui ne semblent pas avoir retenu l'attention jusqu'ici, à savoir :

- l'inutilité voire l'inconvénient d'avoir un chauffage trop rapide des charges ferromagnétiques ou ferrimagnétiques dans un milieu présentant une faible conductivité thermique,

- la nécessité de chauffer non seulement la résine mais aussi l'interface résine substrat, c'est-à-dire au moins une partie du substrat, sans quoi on peut avoir une résine parfaitement polymérisée au milieu du joint et une résistance au cisaillement négligeable,

- la possibilité d'avoir peu de charges sans pour autant avoir des valeurs du champ coercitif et de l'induction maximum très élevés, malgré les fréquences auxquelles on limite le procédé pour des impératifs industriels,

- le fait qu'il n'est pas nécessaire de choisir des particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques uniquement en fonction des pertes par hystérésis, mais que les autres pertes

par courant de Foucault et résiduelles permettent d'obtenir l'énergie désirée même si les pertes par hystérésis ne sont pas optimales.

L'ensemble de ces réflexions a conduit au choix des paramètres du procédé de collage objet de l'invention.

D'autres avantages de cette invention apparaîtront dans la suite de la description, ainsi que dans les exemples qui l'accompagnent.

Pour effectuer les essais, on a utilisé une bobine d'induction de 40 mm de longueur comprenant 6 spires ovales de 20 x 30 mm alimentées par un générateur de 6 kW et 200 kHz, régulé en tension.

Les échantillons à coller sont constitués de deux substrats de 25 mm de largeur et de 3 mm d'épaisseur se recouvrant sur 25 mm et l'espace ménagé entre les substrats pour la colle est de 2 mm. Dans le cas des substrats composite polyester fibres de verre moulés en feuille connus sous le signe SMC (sheet moulding compound), la colle utilisée est soit du type polyuréthane, soit du type epoxy à un composant.

D'autres colles polymérisables à chaud sont utilisables suivant la nature du substrat. Les charges sont toujours ajoutées dans la résine. Toutefois on peut les mettre également dans les substrats à coller pour réduire la différence de température entre le milieu du joint et le substrat et garantir une température de polymérisation suffisante à l'interface substrat-adhésif. Les essais ont montré que ce n'est pas indispensable, mais que ce peut être utile. Lorsque l'épaisseur de l'adhésif est très faible, notamment de l'ordre de 0.1 mm, on peut mettre les charges soit dans le substrat, soit dans l'adhésif, ou encore dans les deux, mais cette dernière alternative n'est pas très utile compte tenu de la faible épaisseur d'adhésif à chauffer, celui-ci peut être chauffé avec une telle épaisseur, aussi bien de l'intérieur que de l'extérieur.

Selon une variante, on peut aussi imaginer dans le cas d'un substrat composite renforcé de fibres de verre, de remplacer simplement les fibres de verre par des fibres de matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques obtenues en

particulier par une technique d'extraction à partir du matériau en fusion. Outre l'effet de renforcement de la résine comparable à celui des fibres de verre, ces fibres sont aptes à chauffer par induction et peuvent être dimensionnées et/ou la composition adaptée pour présenter des propriétés de chauffage de la résine comparables aux autres types de charges.

A ce sujet il faut relever que la forme des charges a une influence importante sur le facteur de démagnétisation et donc sur le champ magnétique réel à l'intérieur du matériau et que cette influence croît avec l'augmentation de la perméabilité relative  $\mu_r$  du matériau. C'est ainsi que le champ magnétique et l'induction magnétique (B) à l'intérieur d'une fibre bien orientée sont plus grands qu'à l'intérieur d'une particule sphérique ou à portion plate.

Si nous examinons maintenant les paramètres influant sur les différentes pertes lorsque les charges sont soumises à un champ magnétique, rappelons que les pertes par courant de Foucault sont proportionnelles aux carrés de l'amplitude du champ magnétique induit  $B_m$ , de la taille D des particules et de la fréquence f et inversement proportionnelles à la résistivité  $\rho$  de ces particules. Ces pertes sont donc appréciables pour des particules relativement grosses (50 - 100  $\mu\text{m}$  typiquement) avec une résistivité  $< 10 \cdot 10^{-8}$  ohm  $\cdot$  m et l'amplitude d'induction  $B_0 > 0,01$  Tesla. Il est encore à relever que ceci n'est valable que lorsque l'effet de peau est négligeable, c'est-à-dire lorsque sa profondeur est supérieure au rayon de la particule. A titre indicatif, à 200 kHz cette profondeur est de 0,14 mm pour le fer.

Pour les pertes par hystérésis, rappelons que lorsqu'un matériau magnétique est soumis à un champ d'excitation alternatif, l'induction B décrit une boucle d'hystérésis en fonction du champ. La surface de cette boucle est à peu près égale à  $4 B_{\text{max}} H_c$  où  $B_{\text{max}}$  est l'induction maximum en Tesla et  $H_c$  est le champ coercitif en A/m. Cette surface est une énergie par unité de volume ( $\text{J}/\text{m}^3$ ). Lorsque la boucle d'hystérésis est complètement parcourue, c'est-à-dire lorsque le champ d'excitation maximum est supérieur au champ coercitif  $H_c$ , l'énergie

dissipée est égale à cette surface. La puissance dissipée est proportionnelle à la fréquence qui correspond au nombre de fois que la boucle d'hystérésis est parcourue par unité de temps.

En dehors de l'effet de peau qui doit être supérieur au rayon des particules, la dimension de celles-ci n'a pas d'influence sur les pertes par hystérésis lorsque  $H_c$  est constant.

La forme des particules a par contre une forte importance sur ces pertes par hystérésis en raison de l'influence de cette forme sur le champ magnétique réel à l'intérieur des particules comme on l'a expliqué précédemment. Compte tenu du facteur de démagnétisation avec des particules sphériques, la perméabilité magnétique est limitée à 3, alors qu'avec des particules aciculaires présentant typiquement un rapport longueur-largeur de 10, le facteur de démagnétisation diminue et la perméabilité effective est comprise typiquement entre 30 et 50 pour  $\mu_r$  égal à 100, respectivement 1000. Par conséquent, la valeur du champ d'induction maximum  $B_{max}$  est 10 fois plus élevée pour les particules aciculaires d'un rapport largeur-longueur de 10 présentant une perméabilité relative  $\mu_r > 100$  que pour des particules sphériques.

Pour chauffer la composition adhésive à sa température de polymérisation, il faut une puissance tenant compte du volume à chauffer, de la densité de la résine, de sa chaleur spécifique, de la température pour la polymériser, du rendement thermique tenant compte des pertes dans le substrat et du temps de chauffage. Cette puissance pour les essais susmentionnés est de l'ordre de 8 - 20 W par joint. Pour sélectionner les charges à ajouter à l'adhésif, il est important de déterminer les puissances spécifiques relatives au poids d'adhésif chargé ou au poids de charges. La puissance spécifique relative au poids d'adhésif chargé varie de 9,6 W par gramme d'adhésif à 4,8 W/g suivant que le rendement thermique est de 50 % ou de 100 %. La puissance spécifique pour les charges varie de 1000 à 10000 W par  $cm^3$  de charges suivant les rendements et les concentrations de charges.

Pour obtenir un chauffage efficace de l'adhésif qui est



un milieu à faible conductivité thermique, il est important que les particules ne soient pas trop grosses, c'est-à-dire qu'elles aient une surface d'échange élevée par rapport à leur volume sinon la chaleur des particules croît rapidement et il y a un risque de brûler l'adhésif en contact avec ces particules avant que la masse de l'adhésif n'arrive à la température de polymérisation.

On a déjà indiqué ci-dessus la géométrie des échantillons utilisés au cours des essais. Les exemples qui suivent ont été réalisés dans les conditions suivantes : avant d'appliquer l'adhésif, les surfaces des substrats à coller ont été nettoyées au trichloréthane. L'adhésif utilisé du type polyuréthane est le Togocoll FPM 500/24566, FMP 500/90096 de EMS Togo CH-8590 Romanshorn. Il s'agit d'adhésifs dont la température de polymérisation s'étend de 90° à 120°C. L'époxy 10 composant utilisé est le Naftotec 1361 de Chemetall dont la température de polymérisation s'étend de 120 à 140°C.

Les échantillons ont été obtenus en mélangeant les charges dans l'adhésif jusqu'à ce que la dispersion soit homogène. L'adhésif a alors été appliqué sur un des substrats qui a été ensuite placé sur une gabarit destiné à obtenir des assemblages de substrats reproductibles, puis le second substrat a été placé sur le gabarit et pressé pour que l'écartement d'environ 2 mm entre les substrats soit formé grâce au gabarit. L'adhésif qui déborde de la surface des substrats est éliminé.

Comme on l'a indiqué, les pertes des charges soumises au champ magnétique d'amplitude et fréquence données dépendent de la nature du matériau, de la concentration, de la dimension et de la forme des particules.

Dans ces conditions, certaines charges ont été utilisées telles que livrées. D'autres ont été tamisées au préalable. Enfin, les matériaux céramiques ne sont pas disponibles en poudre, de sorte qu'ils ont été broyés dans un broyeur à billes et tamisés pour ne conserver que les particules < 45 µm.

On a préparé des échantillons d'adhésifs de différentes concentrations de charges afin de déterminer la concentration

de charge apte à obtenir la température désirée en  $< 45$  s.

Pour fixer la durée de chauffage, on a observé l'évolution du dégagement de fumée qui se produit au-dessus de  $130^{\circ}\text{C}$  et mesuré le temps de chauffage, ensuite on a réduit progressivement cette durée pour atteindre  $120^{\circ}\text{C}$ .

La mesure de température a été effectuée à l'aide d'un thermo-couple. Etant donné que celui-ci chauffe dans un champ magnétique alternatif, la mesure s'est effectuée à l'arrêt du champ magnétique.

La montée de la température dans l'adhésif est presque linéaire avec le temps. Plus la tension d'alimentation de l'inducteur est élevée, plus le temps de chauffage diminue.

La répartition de la température dans la liaison adhésive pourrait ne pas être uniforme en cas d'une mauvaise dispersion des charges ainsi qu'en présence d'agglomérats, de sorte que certaines zones pourraient être surchauffées et d'autres pas assez polymérisées. Le risque de former des agglomérats se manifeste en particulier pour des particules  $< 5 \mu\text{m}$ . Plus l'adhésif a une faible conductivité thermique, plus il est important de ne pas mélanger des particules de tailles trop différentes qui ne chauffent et refroidissent pas de la même manière, de sorte que l'adhésif n'est pas polymérisé uniformément.

On a constaté que plus le temps de montée en température est court, plus le refroidissement l'est aussi. Ceci signifie que l'énergie totale transmise à l'adhésif, représentée par la surface formée par la courbe chauffage-refroidissement en fonction du temps, est inférieure lorsque la montée en température est rapide que lorsqu'elle est plus lente.

Ceci montre qu'il n'est pas forcément souhaitable de choisir des charges avec les plus grandes pertes par hystérésis et de leur appliquer un champ magnétique très élevé, comme on l'a cru jusqu'ici. Dès lors, les matériaux métalliques présentant une résistivité inférieure aux ferrites et des pertes par hystérésis faibles, voire très faibles, comme le fer ne sont pas forcément dépourvues d'intérêt, comme on le verra dans les exemples. Compte tenu du fait que les pertes par courant de Foucault sont plus faibles avec des

particules fines, il est recommandé dans ce cas d'augmenter la taille des particules entre 75 et 150  $\mu\text{m}$ , domaine dans lequel les pertes par courant de Foucault deviennent sensibles.

Avec des particules chauffant rapidement, la température maximum de polymérisation est atteinte rapidement. Etant donné que l'énergie transmise vers l'adhésif et substrat est insuffisante, il est alors nécessaire de re-chauffer les charges dès que la température s'est abaissée d'une certaine valeur, sans laisser refroidir à la température ambiante pour ne pas interrompre la réaction de polymérisation. Ce re-chauffage obtenu par la réalimentation de la bobine d'induction peut être répété jusqu'à ce que l'énergie transmise à l'adhésif et au substrat soit suffisante pour obtenir une polymérisation donnant une résistance du joint  $> 50 \%$  de la résistance résultante d'une polymérisation au four.

Il existe un troisième moyen pour limiter la puissance de chauffage tout en garantissant la production de l'énergie nécessaire sur une durée  $< 45 \text{ s}$ , ce moyen consiste à choisir des particules dont le point de Curie est légèrement supérieur à la température maximum de polymérisation de l'adhésif, de sorte que même si la montée en température est rapide, il n'existe aucun risque de surchauffe de l'adhésif, de sorte qu'il suffit d'ajuster la durée de chauffage à l'énergie nécessaire.

#### Exemple 1

On a ajouté 10 % en poids de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de Norsk Hydro dans l'adhésif susmentionné FPM 500/24566. La granulométrie moyenne était de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et le champ magnétique d'induction de l'ordre de 60,4 kA/m (tension d'alimentation 5kV). Le temps de chauffage pour chauffer l'adhésif à 120°C et que la température du substrat proche de l'adhésif ne descende pas au-dessous de 90°C, limite inférieure de polymérisation, est de 30 s. La résistance au cisaillement est de 60 % de la résistance obtenue par chauffage au four est de 60 %. Le champ coercitif des particules à température ambiante est de 12000 A/m et l'induction maximum  $B_s$  de 800 mT. La résistivité du matériau

dont les particules sont faites est de  $10^{-4}$  Ohm · m.

#### Exemple 2

On a utilisé de la magnétite de Norsk Hydro sous forme de fibres obtenues par extraction à partir de la matière en fusion et présentant un rapport L/D de 50 avec un diamètre de 20  $\mu\text{m}$ . En appliquant le même champ que dans l'exemple 1 et avec la même proportion de 5 % en poids, la durée de chauffage est de 15s.

#### Exemple 3

Magnétite de Cerac à grains sphériques de taille uniforme de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  d'une pureté de 99,5 %. Avec une concentration de 5 % en poids et un champ magnétique de 60,4 kA/m le temps de chauffage à 120°C est de 25s. Il descend à 15s avec un champ de 65,6 kA/m et à 8s avec 10 % en poids et le même champ de 65,6 kA/m. La résistance du collage au cisaillement est dans les deux premier cas, de l'ordre de 75 % de la résistance obtenue par chauffage au four. Les propriétés magnétiques et électriques du pigment sont les mêmes que celles de l'exemple 1.

#### Exemple 4

Ferrite FeMnZn de TDK, type PQ 32. Cette ferrite a tout d'abord été broyée et tamisée pour obtenir une granulométrie < 45  $\mu\text{m}$ . La résistivité du matériau est de 6,5 Ohm m, le champ coercitif  $H_c$  à température ambiante est de 14 A/m et l'induction maximum  $B_s$  est de 510 mT. L'adhésif utilisé est du type FPM 90096 la proportion de charges en poids est de 10 %, le champ appliqué 65,6 kA/m. Le temps pour atteindre 120°C est de 28s et la résistance au cisaillement par rapport à la résistance par chauffage au four est de 84 %.

#### Exemple 5

On a utilisé une ferrite FeMnZn de Philips type 3B1, présentant une résistivité de 0,2 Ohm · m un champ coercitif de 30 A/m une induction maximum  $B_s$  de 400 mT, avec un point de Curie de l'ordre de 160°C. Ces particules ont une taille de

l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . On a ajouté ces charges à un des composants d'une résine époxy à un composant Naftotec 1361 de Chemetall dans une proportion de 10 % en poids du mélange final. On a ensuite mélangé les deux composants. Il s'agit d'une résine dont le point supérieur de polymérisation est de 160°C. Pour atteindre 120°C, le temps de chauffage dans un champ de 65,6 kA/m est de 25s. On a atteint 148°C après 45s, 158°C après 60s et 160°C après 1 min 30s. Ceci montre que le choix de matériaux pour les charges présentant un point de Curie proche de la température de polymérisation de l'adhésif permet de limiter automatiquement la température sans risque de surchauffe.

#### Exemple 6

On a pris des particules de fer de Hoganas type NC 100.24 allongées avec un rapport longueur-largeur  $\geq 3$ , d'une structure spongieuse d'une dimension inférieure d'au moins 74  $\mu\text{m}$  avec une résistivité de  $10^{-7}$  Ohm  $\cdot\text{m}$  une induction maximum de 1000 mT, un champ coercitif  $H_c$  de 10 A/m. Ces particules produisent principalement des pertes par courant de Foucault d'où leur taille relativement élevée. On les a mélangées à raison de 20 % en poids dans un adhésif de type Togocoll. Avec un champ de 60,4 kA/m le temps de chauffage à 120°C avec la température à l'interface avec le substrat ne descendant pas au-dessous de 90°C est de 20s. La résistance obtenue est de 51,5 % de la résistance obtenue par chauffage dans un four.

#### Exemple 7

Dans cet exemple, on utilise des fibres d'acier inoxydable de Bekaert<sup>(R)</sup> comme charges dans une proportion de 2,5 % en poids. Leur résistivité est de  $74 \cdot 10^{-8}$  Ohm  $\cdot\text{m}$ , le champ coercitif de 20 A/m, l'induction rémanente de 0.9 mT, et la dimension des fibres de 2000/8  $\mu\text{m}$ . Le champ appliqué est de 56 kA/m. Le temps de chauffage à 120°C est de 26s et la résistance de la liaison est de 55 %.

Exemple 8

On mélange 5 % de paillettes de nickel de Novamet de 25 x 0,4  $\mu\text{m}$  présentant une résistivité de  $10^{-7}$  Ohm  $\cdot$  m un champ coercitif de 10 A/m, une induction de 700 mT. Avec un champ magnétique appliqué de 65,4 kA/m la durée de chauffage pour atteindre 120°C est de 20s avec 5 % en poids de charges et de 12s avec 10 % en poids. La résistance au cisaillement de la liaison est de 60 % par rapport à la polymérisation au four.

Exemple 9

On a utilisé du nickel sous forme de particules spongieuses de Sheritt Gordon d'une dimension  $< 30 \mu\text{m}$  dans une proportion de 10 % en poids. Avec un champ magnétique appliqué de 65,4 kA/m le temps de chauffage à 120°C est de 22s et la résistance au cisaillement de la liaison est de 68 % de celle obtenue par polymérisation au four.

Exemple 10

Comme on l'a dit précédemment si la montée en température est trop rapide pour fournir l'énergie nécessaire, on peut répéter le chauffage après un certain refroidissement.

On a repris la magnétite de l'exemple 1 dans une proportion de 5 % en poids on a chauffé dans un champ magnétique de 60,4 kA/m pendant 30s pour atteindre 120°C on a laissé refroidir pendant moins de 60s et on a rechauffé pendant 15s. La résistance au cisaillement de la liaison est de 80 %.

Exemple 11

On a repris les paillettes de Ni de Novamet de l'exemple 9 dans la même proportion. Après le premier chauffage de 20s on laisse refroidir jusqu'à environ 100°C durant moins de 30s et on rechauffe pendant 10s. La résistance au cisaillement obtenue est alors de 82 %.

Exemple 12

Il s'agit dans cet exemple de réaliser un stratifié en collant deux feuilles de papier de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur chacune

desquelles étant revêtue d'une couche de polyéthylène de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, le papier contient 2 % en poids de magnétite de Cerac comme dans l'exemple 3. Le champ magnétique appliqué est de 60,4 kA/m. La température du polyéthylène est montée à 90°C en 10s. La résistance au pelage s'élève à 3,5 N/15 mm à une vitesse de pelage de 127 mm/min.

#### Exemple 13

Comme dans l'exemple 13 il s'agit de coller deux feuilles de papier. Dans ce cas, on mélange 1 % en poids de magnétite de Cerac au polyéthylène et on revêt le papier par extrusion à 280°C et sur un composite aluminium-papier. Deux morceaux de ces feuilles ainsi recouvertes sont réunis par leurs faces enduites de polyéthylène chargé et sont soumises à un champ magnétique de 57,6 kA/m. Après 5s les morceaux sont collés. Immédiatement après le test de résistance au pelage est effectué et donne environ 2,5 N/15 mm à une vitesse de pelage de 127 mm/min.

#### Exemple 14

Cet exemple est relatif au collage de substrats type SMC dans lequel le substrat est chargé de particules ou de fibres ferromagnétiques ou ferrimagnétiques de façon que le substrat chauffe en même temps que l'adhésif ce qui permet de réduire le gradient de température.

On produit une feuille de 4 mm d'épaisseur en ajoutant 2,5 % en poids de magnétite en fibres obtenues par extraction à partir du matériau en fusion (rapport L/D = 100 et D = 50  $\mu$ ) dans un adhésif époxy à deux composants polymérisé à 180°C au four. Deux morceaux destinés à être collés par recouvrement comme expliqué précédemment sont découpés. Entre eux on place comme dans les exemples précédents un adhésif époxy à un composant dans lequel on a ajouté 7,5 % en poids de ferrite de l'exemple 4 et on forme entre les feuilles SMC un joint de 3 mm d'épaisseur que l'on chauffe avec un champ magnétique de 49,6 kA/m. Au bout de 15s la température du substrat est de 90°C et celle de l'adhésif de 140°C. La résistance au cisaillement représente 80 % de la résistance par

polymérisation au four.

Le chargement du substrat et de l'adhésif permet de diminuer le temps de chauffage, d'augmenter la résistance du collage et les charges du substrat peuvent servir en même temps à le renforcer lorsqu'elles sont sous forme de fibres.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé de collage de deux substrats non métalliques à l'aide d'un adhésif polymérisable à chaud, la conductivité thermique des substrats et de l'adhésif étant  $< 0.9 \text{ W/m}^\circ\text{C}$  selon lequel on répartit entre 1 et 20 % en poids de charges de matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques dans au moins un des éléments, substrats-adhésif et que l'on soumet l'ensemble à un champ magnétique d'une fréquence comprise entre 10 kHz et 1 MHz pour chauffer les charges par induction, caractérisé en ce qu'on choisit soit un matériau à résistivité comprise entre  $10$  et  $10^{-8} \text{ ohm} \cdot \text{m}$  avec un champ coercitif  $< 60 \text{ A/m}$  un champ magnétique induit  $< 1000 \text{ mT}$  et une taille de particules de  $1500$  à  $100.000 \text{ } \mu\text{m}^3$  soit un matériau à résistivité comprise entre  $10^7$  et  $10^8 \text{ ohm} \cdot \text{m}$  avec un champ coercitif entre  $60$  et  $12.000 \text{ A/m}$ , un champ magnétique induit entre  $1000$  et  $10.000 \text{ mT}$  et une taille de particules entre  $1$  et  $1500 \text{ } \mu\text{m}^3$  de sorte que l'addition des pertes par courant de Foucault et par hystérésis permette de produire une puissance de  $1000$  à  $10.000 \text{ W/cm}^3$  desdites charges, et en ce qu'on limite la température de chauffage aux environs de la température maximum de polymérisation de l'adhésif en fixant la durée à  $< 60\text{s}$ , de préférence  $< 40\text{s}$ , pour que l'énergie ainsi produite chauffe l'adhésif et que la température à l'interface adhésif-substrat corresponde au moins à la température minimum de polymérisation afin d'obtenir une résistance au cisaillement  $> 50 \%$  de la résistance du collage des substrats lorsque l'adhésif est polymérisé au four.

2. Procédé de collage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on choisit des particules sous forme aciculaire notamment sous forme de fibres.

3. Procédé de collage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on applique un champ magnétique coercitif compris entre  $10$  et  $100 \text{ kA/m}$ .

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour les charges métalliques ferromagnétiques on choisit la résistivité  $< 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ .

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce

qu'on choisit des charges sous forme de paillettes dont l'une des dimensions ne dépasse pas 30  $\mu\text{m}$ .

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on choisit les particules sous forme de fibres.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on choisit des particules.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on limite la température de chauffage en choisissant des charges dont le point de Curie est voisin de la température maximale de polymérisation.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on chauffe jusqu'à la température supérieure de polymérisation de l'adhésif, on laisse refroidir jusqu'à environ la température inférieure de polymérisation et on rechauffe au moins une deuxième fois jusqu'à la température supérieure de polymérisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00205

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b></p> <p>Int.Cl.5 C09J5/06; C08J5/12</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification symbols followed by classification symbols)</p> <p>Int.Cl.5 C09J; C08J</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>EP, A, 0 403 276 (DAI-ICHI HIGH FREQUENCY CO. LTD.) 19 December 1990 see page 2, line 54 - page 3, column 11 see page 3, line 51 - page 4, line 7 see claims 1-13</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO, A, 9 209 415 (FULLER LICENSING &amp; FINANCING INC. H.B.) 11 June 1992 see page 23, line 23 - page 24, line 9 see claims 1, 19-47</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DATABASE WPIL Week 8939, 17 August 1989 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-281460 &amp; JP, A, 1 204 982 (TOA GOSEI CHEM. IND. LTD.) 17 August 1989 * see abstract Derwent and PAJ *</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	EP, A, 0 403 276 (DAI-ICHI HIGH FREQUENCY CO. LTD.) 19 December 1990 see page 2, line 54 - page 3, column 11 see page 3, line 51 - page 4, line 7 see claims 1-13	1-9	A	WO, A, 9 209 415 (FULLER LICENSING & FINANCING INC. H.B.) 11 June 1992 see page 23, line 23 - page 24, line 9 see claims 1, 19-47	1-9	A	DATABASE WPIL Week 8939, 17 August 1989 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-281460 & JP, A, 1 204 982 (TOA GOSEI CHEM. IND. LTD.) 17 August 1989 * see abstract Derwent and PAJ *	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	EP, A, 0 403 276 (DAI-ICHI HIGH FREQUENCY CO. LTD.) 19 December 1990 see page 2, line 54 - page 3, column 11 see page 3, line 51 - page 4, line 7 see claims 1-13	1-9												
A	WO, A, 9 209 415 (FULLER LICENSING & FINANCING INC. H.B.) 11 June 1992 see page 23, line 23 - page 24, line 9 see claims 1, 19-47	1-9												
A	DATABASE WPIL Week 8939, 17 August 1989 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-281460 & JP, A, 1 204 982 (TOA GOSEI CHEM. IND. LTD.) 17 August 1989 * see abstract Derwent and PAJ *	1-9												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>• Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>														
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>14 Septmeber 1993 (14.09.93)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>20 October 1993 (20.10.93)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer  Telephone No.</p>												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPIL Week 8826, 23 May 1988 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-180172 & JP, A, 63 118 931 (TOKYO INK K. K.) 23 May 1988 * see the abstract. Derwent and PAJ * ---	1-9
A	DATABASE WPIL Week 9129, 11 June 1991 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-213213 & JP, A, 3 137 179 (TOA GOSEI CHEM. IND. LTD.) 11 June 1991 * see the abstract Derwent and PAJ * ---	1-9
A	DATABASE WPIL Week 8127, 16 May 1981 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-48575D & JP, A, 56 055 474 (SEKISUI CHEMI. IND. K. K.) 16 May 1981 * see the abstract Derwent and PAJ * ----	1-9

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 9300205  
SA 77701

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 14/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0403276	19-12-90	US-A- 5123989	23-06-92
		JP-A- 3285924	17-12-91
-----			
WO-A-9209415	11-06-92	US-A- 5182134	26-01-93
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/CH 93/00205

Demande Internationale No

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 C09J5/06; C08J5/12		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C09J ; C08J	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	EP,A,0 403 276 (DAI-ICHI HIGH FREQUENCY CO. LTD.) 19 Décembre 1990 voir page 2, ligne 54 - page 3, colonne 11 voir page 3, ligne 51 - page 4, ligne 7 voir revendications 1-13 ---	1-9
A	WO,A,9 209 415 (FULLER LICENSING & FINANCING INC. H.B.) 11 Juin 1992 voir page 23, ligne 23 - page 24, ligne 9 voir revendications 1,19-47 ---  -/--	1-9
<p><sup>o</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup></p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 SEPTEMBRE 1993		20. 10. 93
Administration chargée de la recherche internationale		Signature du fonctionnaire autorisé
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		OUDOT R.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	<p>DATABASE WPIL  Week 8939, 17 Août 1989  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 89-281460  &amp; JP,A,1 204 982 (TOA GOSEI CHEM. IND. LTD.) 17 Août 1989  * Voir les abrégés Derwent et PAJ *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-9
A	<p>DATABASE WPIL  Week 8826, 23 Mai 1988  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 88-180172  &amp; JP,A,63 118 931 (TOKYO INK K. K.) 23 Mai 1988  * Voir les abrégés Derwent et PAJ *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-9
A	<p>DATABASE WPIL  Week 9129, 11 Juin 1991  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 91-213213  &amp; JP,A,3 137 179 (TOA GOSEI CHEM. IND. LTD.) 11 Juin 1991  * Voir les abrégés Derwent et PAJ *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-9
A	<p>DATABASE WPIL  Week 8127, 16 Mai 1981  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 81-48575D  &amp; JP,A,56 055 474 (SEKISUI CHEMI. IND. K. K.) 16 Mai 1981  * Voir les abrégés Derwent et PAJ *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/CH 93/00205

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0403276	19-12-90	US-A- 5123989 JP-A- 3285924	23-06-92 17-12-91
WO-A-9209415	11-06-92	EP-A- 0559794 US-A- 5182134	15-09-93 26-01-93