



Quels adhésifs pour demain ?

Obsolescence, biosourcing, recyclage

Contexte

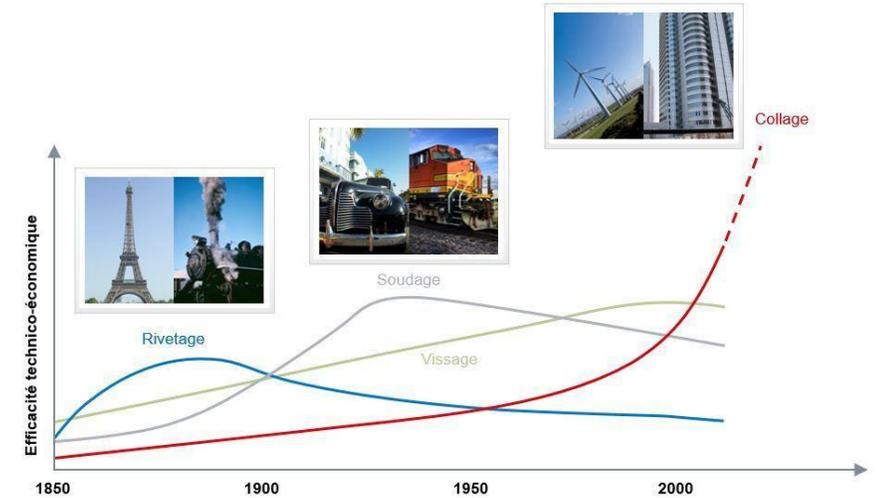
L'assemblage par collage s'est imposé dans la plupart des industries.

Une opération de collage est un procédé spécial

- Développement de méthodes
- Procédés de qualification

→ Investissement

Evolution des Technologies d'Assemblage



Les industriels cherchent à fiabiliser l'approvisionnement de leurs solutions adhésives

→ L'obsolescence sur les références d'adhésifs reste une problématique récurrente

■ Causes d'obsolescence



Réglementaire

Réglementation REACH



Déclaration des substances chimiques

Identifier les substances extrêmement préoccupantes

- CMR 1A et 1B
- Perturbateur endocrinien, sensibilisant
- Persistant, bio-accumulatif et toxique (PBT, vPvB)

Restrictions :

- Substances soumises à autorisation (Annexe XIV)
- Liste candidate
- Substances SVHC



Valide la mise sur le marché américain de produits pour l'alimentaire et le pharmaceutique



Contrôle l'importation et l'exportation de produits et services liés à la défense nationale américaine

■ Causes d'obsolescence



Economique

Faible volume de consommation



Ressources fossiles non-
renouvelables



Variation du prix du pétrole



▪ Les alternatives aux précurseurs pétrochimiques

→ Matières premières d'origine renouvelable



Précurseurs biosourcés



Produits d'origine recyclée



■ Cas n°1 : Développement d'adhésifs à base de matières biosourcées

Rapport de l'ADEME¹ (Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie) :

- **Consommation des produits biosourcés en croissance** depuis 2005
- Prévision : croissance stable aux horizons 2020 et 2030
- Peu de produits biosourcés dans le domaine des adhésifs



Société de recherche

Adhésifs époxydes employés dans le collage structural : propriétés mécaniques élevées / durabilité / adhésion multi-matériaux.

Objectif : développer un adhésif époxyde structural biosourcé avec des niveaux de performances égales ou supérieures aux adhésifs pétrochimiques

¹ADEME "Marchés actuels des produits biosourcés et évolutions à horizons 2020 et 2030", avril 2015

■ Les adhésifs époxydes bi-composants

- Réaction d'un prépolymère époxyde (résine) et d'un durcisseur porteur de fonctions antagonistes (amine, thiol, ...)



Résine époxyde biosourcée

Durcisseur biosourcé

- Les propriétés mécaniques des adhésifs époxydes peuvent être améliorées par l'utilisation d'**agent de renforcement**

Agent de renforcement
biosourcé

■ Résines époxydes biosourcées

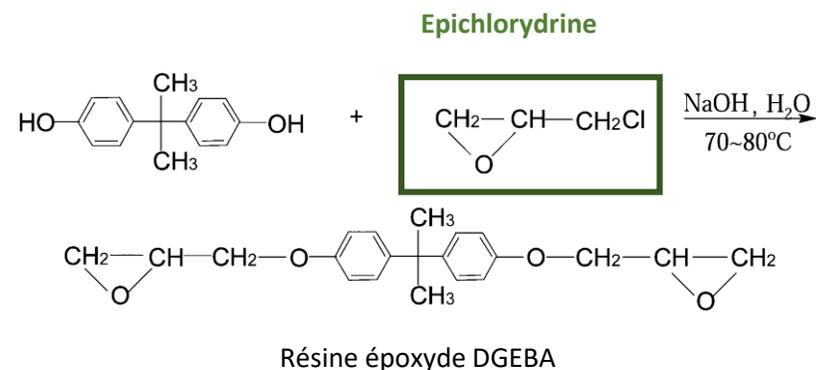


Résines époxydes biosourcées

- Nombreuses études menées sur le sujet
- Dérivées d'huiles végétales, de polyols, de lignine, etc...
- Les résines biosourcées industrielles² : destinées applications revêtement
 - Flexible
 - Module et Tg modérés



Résine époxyde DGEBA partiellement biosourcée

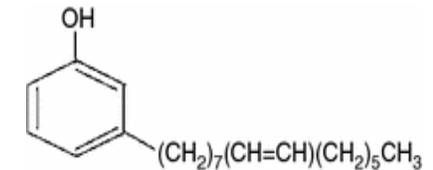


- Résine époxyde liquide DGEBA synthétisée à partir épichlorydrine issue de glycérine
- **Pourcentage de matière biosourcée : 28%**
- Caractéristiques proches des prépolymères DGEBA pétrochimiques

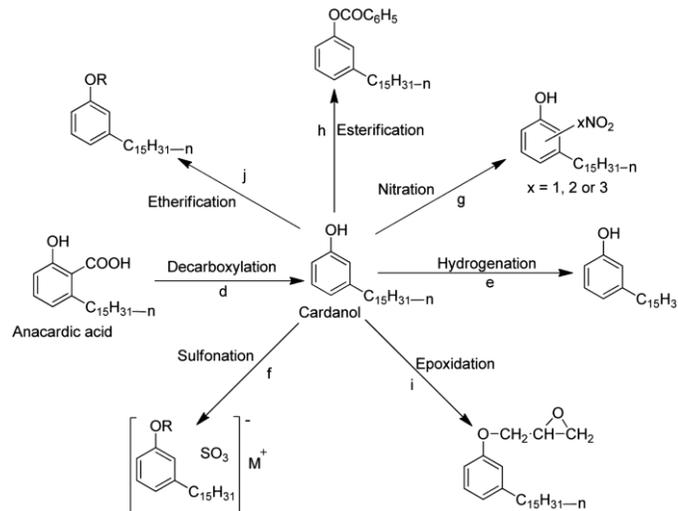
²Sylvain Caillol, "Les résines époxydes biosourcées", Techniques de l'Ingénieur, 2011

■ Durcisseurs biosourcés : dérivés du Cardanol

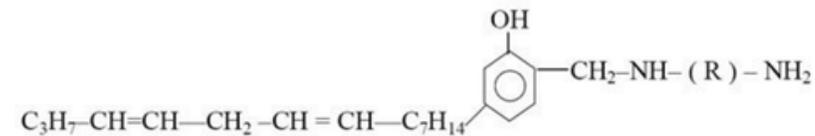
- Molécule issue de la distillation de l'huile de la coque de la Cajou (Cashew Nut Shell Liquid or CNSL)
- La coque de cajou est une matière première naturelle, renouvelable, rebut de l'industrie agroalimentaire



Cardanol (CAS : 37330-39-5)



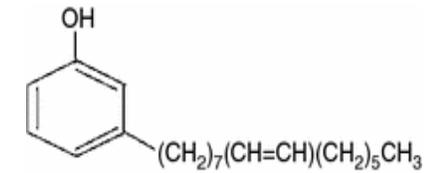
Durcisseur biosourcé



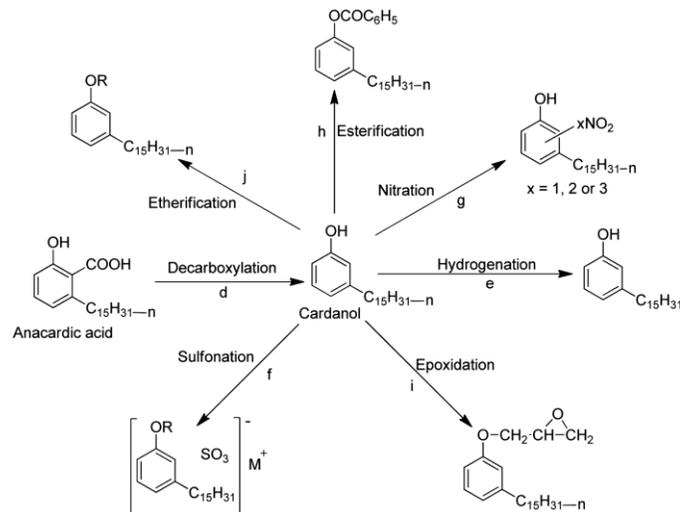
Phénalkamine

■ Agents de renforcements biosourcés : dérivés du Cardanol

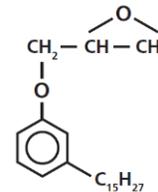
- Molécule issue de la distillation de l'huile de la coque de la Cajou (Cashew Nut Shell Liquid or CNSL)
- La coque de cajou est une matière première naturelle, renouvelable, rebut de l'industrie agroalimentaire



Cardanol (CAS : 37330-39-5)



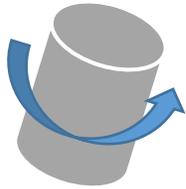
Agent de renforcement biosourcé



Cardanol modifié par une fonction glycidyléther

■ Préparation des assemblages collés

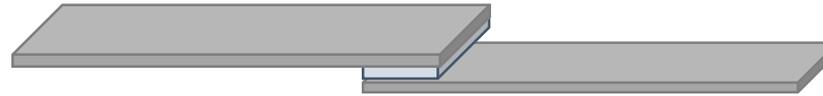
Mélange planétaire :
Résine + Durcisseur + Agent de renforcement



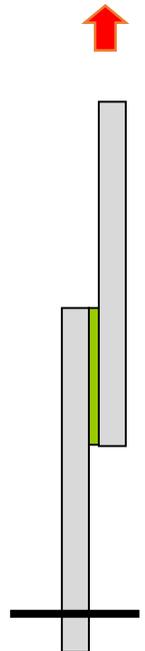
Traitement de surface :
Sablage + Bain chimique



**Eprouvettes de traction-cisaillement
simple recouvrement**
Substrat : Aluminium 2024



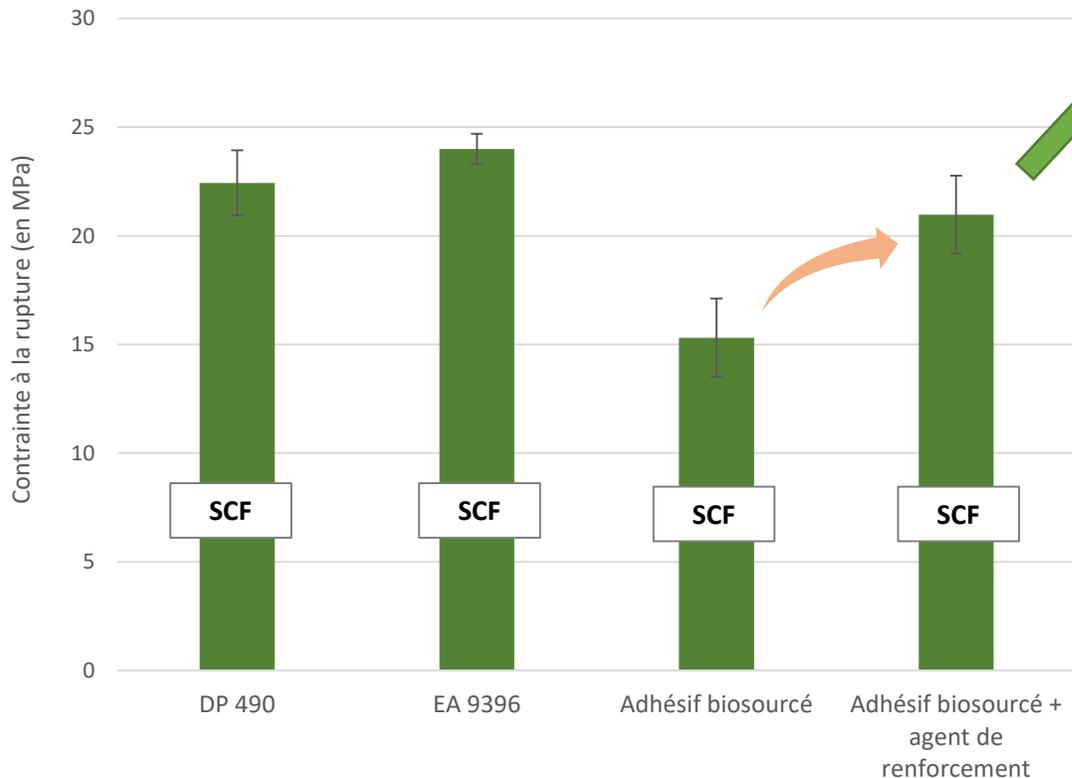
Polymérisation :
7 jours à 23°C



Norme NF EN 1465

Propriétés d'adhérence

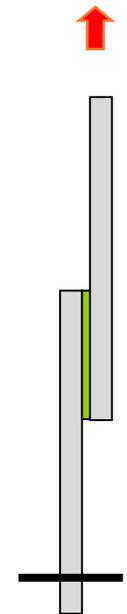
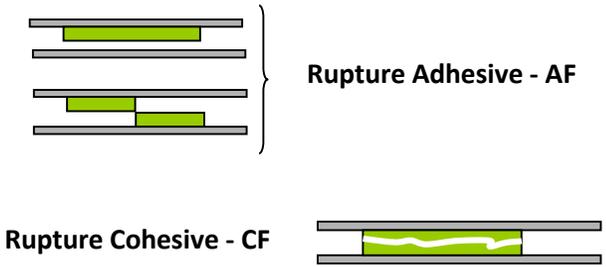
Essais de traction-cisaillement simple recouvrement (NF 1465)



Adhésif époxyde 2K
43% biosourcé

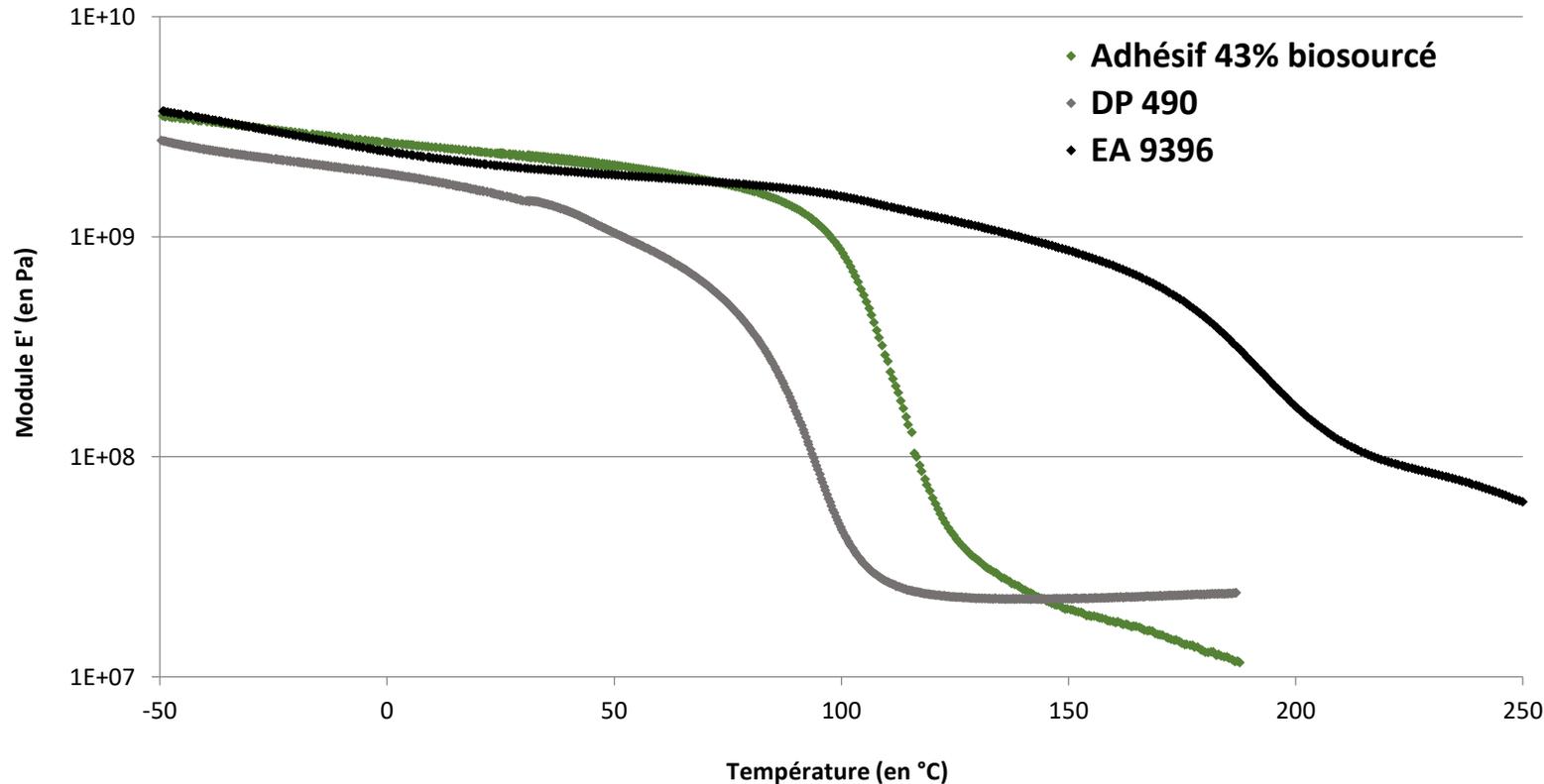
- Deux colles commerciales époxydes :
 - DP 490 de chez 3M
 - EA 9396 de chez HENKEL
- L'utilisation d'agent de renforcement biosourcé permet d'améliorer les propriétés mécaniques du joint de colle

→ Adhésif constitué de 43% biosourcées propriétés d'adhérence équivalentes aux références commerciales



Propriétés thermomécaniques

Module E' mesuré en DMA



Conditions d'essais :

- Polymérisation : 7 jours à 23°C + 1h à 120°C
- Sollicitation : traction compression sur barreau
- Vitesse de balayage : 2°C/min
- Fréquence : 10Hz
- Déplacement : 10µm

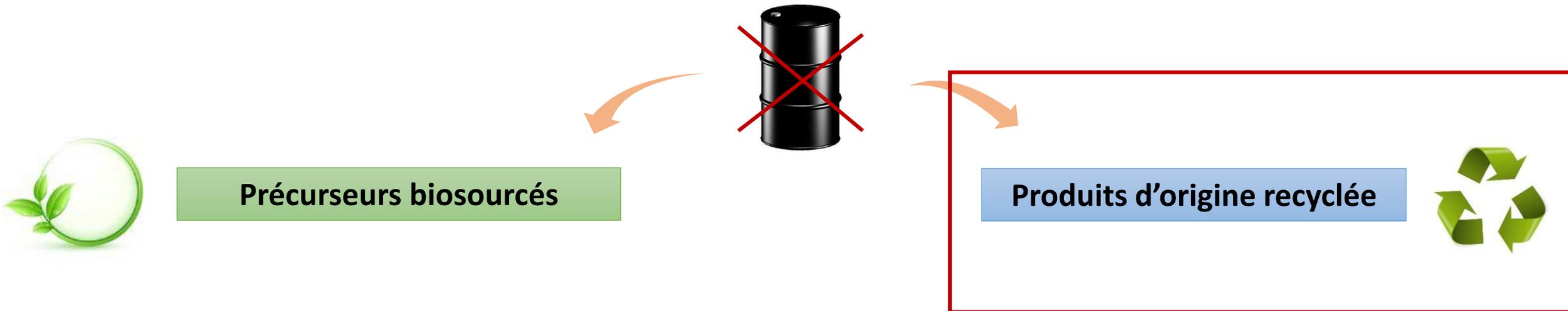
	Adhésif DP 490	Adhésif biosourcé	Adhésif EA 9396
Tg_{onset}	75°C	< 100°C	< 165°C
E' à 23°C	1,6GPa	< 2,4GPa	> 2,1GPa

■ Bilan

- ✓ Un adhésif époxyde biosourcé peut présenter des propriétés équivalentes ou supérieures à des références commerciales pétrochimiques
 - ⚠ Ces formulations ne sont que partiellement biosourcées. Il reste difficile de s'affranchir de l'utilisation de précurseurs pétrochimiques
 - ⚠ Le coût de ces matières est généralement supérieur aux références pétrochimiques
- ➔ **Actuellement, peu de fournisseurs proposent des adhésifs époxydes biosourcés dans leur catalogue**

▪ Les alternatives aux précurseurs pétrochimiques

→ Matières premières d'origine renouvelable



■ Cas n°2 : Développement d'adhésifs recyclés



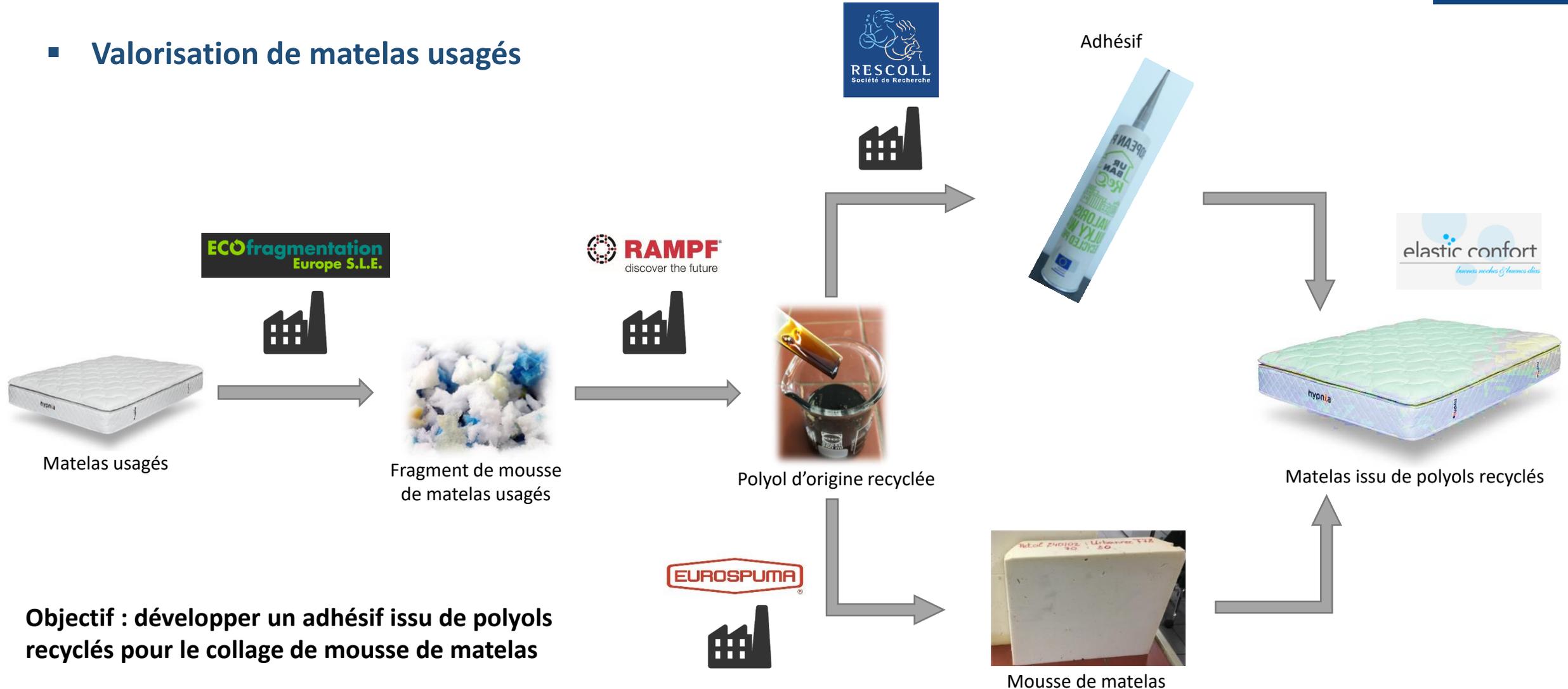
URBANREC

Projet européen destiné à développer et à promouvoir la valorisation des déchets urbains
Grant agreement n° 690103

- **21 partenaires dans 7 pays :**
Allemagne, Belgique, Espagne, France, Pologne, Portugal, Turquie
- **Objectifs :**
 - Diminuer de 50% les émissions de déchets urbains
 - Créer de nouvelles filières de valorisation
 - Développer de nouveaux produits issus de matières premières recyclées



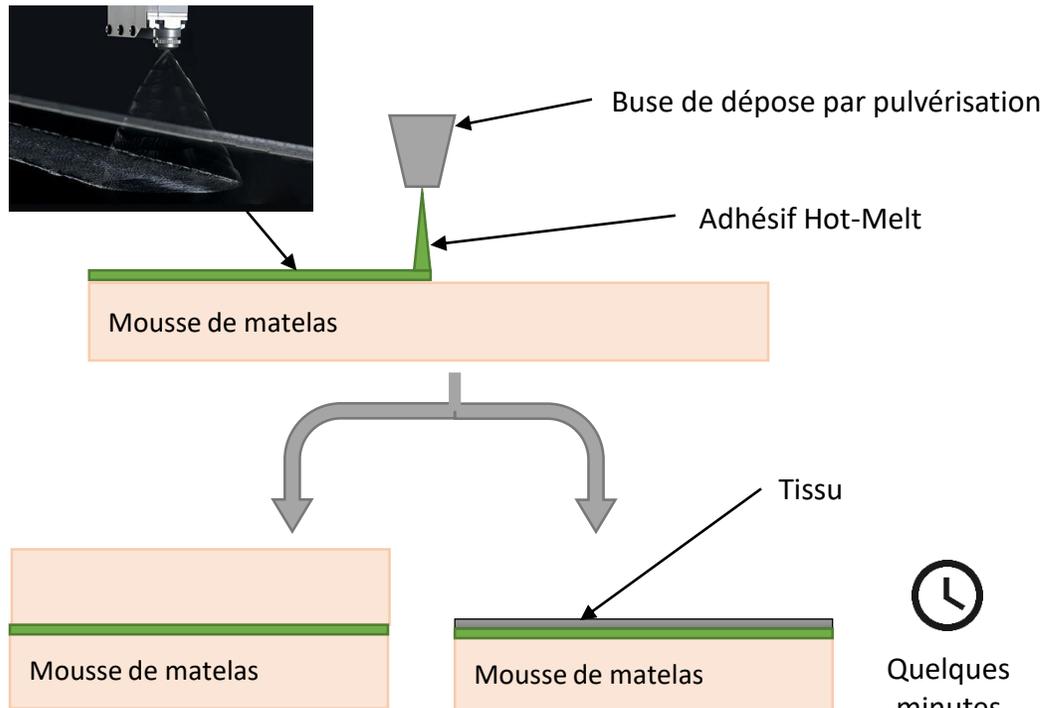
■ Valorisation de matelas usagés



Objectif : développer un adhésif issu de polyols recyclés pour le collage de mousse de matelas

■ Collage de mousse de matelas

A l'heure actuelle, le collage de mousse de matelas est réalisé par la dépose d'un adhésif Hot-Melt PSA



Technologie actuelle
Hot Melt PSA

Nouvelle technologie
Hot Melt PUR

- Valoriser les polyols recyclés
- Compatible avec le procédé de mise en œuvre actuel

→ Temps de prise ou
« Green strength »

■ Adhésif Hot-Melt – PUR



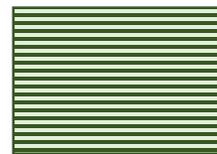
Mise en œuvre des adhésifs Hot-Melt PUR

AMOP

Prise de l'adhésif par refroidissement
« Green strength »



sec – min



AMOC

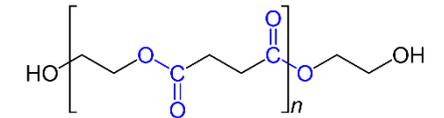
Polymérisation en présence d'humidité
via les fonctions isocyanates



24h – 7jours



Polyester - polyol



Semi-cristallin
Temps de prise ou « Green strength »

■ Etape 1 : utilisation unique de polyols recyclés



Polyols recyclés



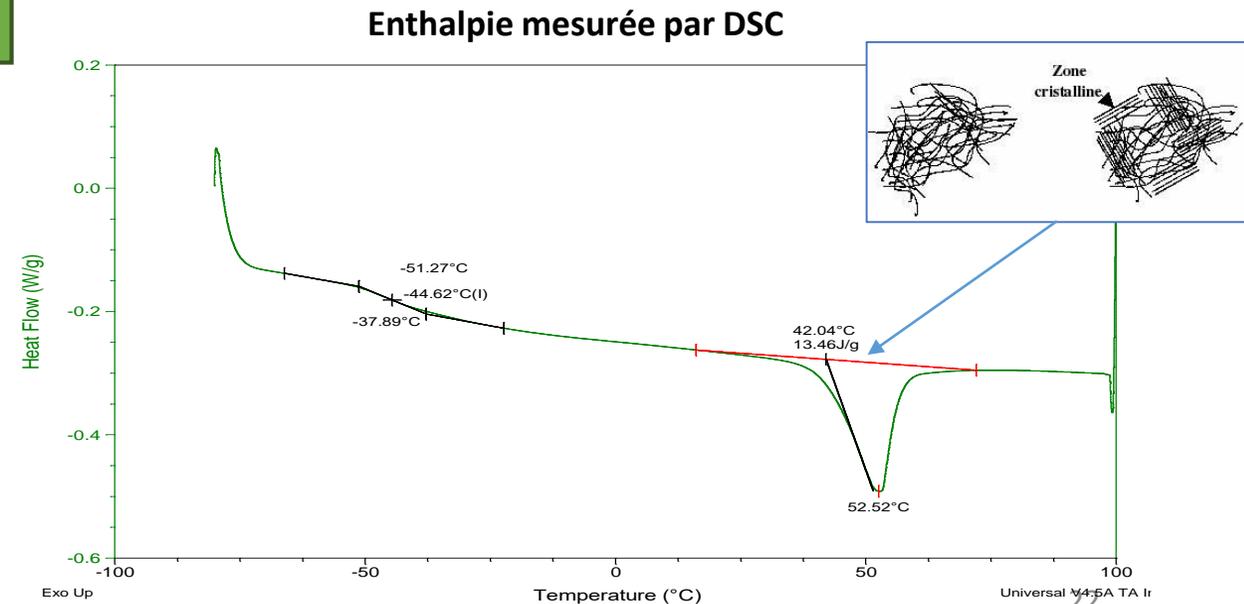
- ✓ Matériau cohésif
- ✓ Pas de tack résiduel
- ✗ Présence de bulles
- ✗ Temps de prise long (>2 heures)

■ Etape 2 : mélange de polyols recyclés et pétrochimiques



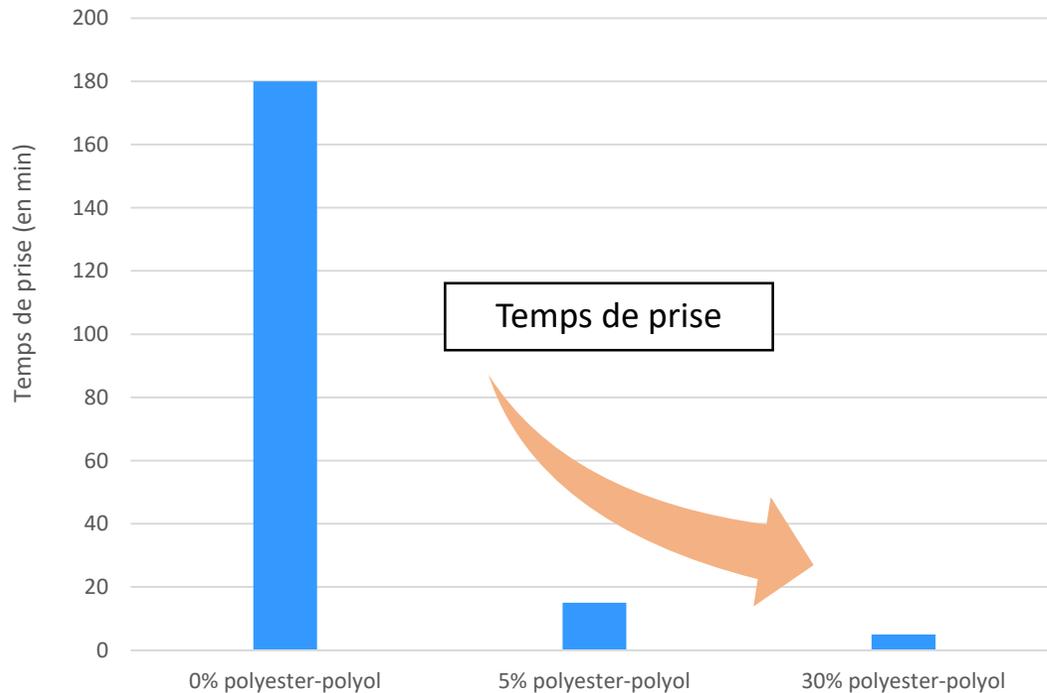
Polyols recyclés + pétrochimiques

- Utilisation de polyester-polyol pétrochimique
→ Présence phase cristalline



■ Etape 2 : mélange de polyols recyclés et pétrochimiques

Temps de prise à 23°C mesuré au Gel-timer



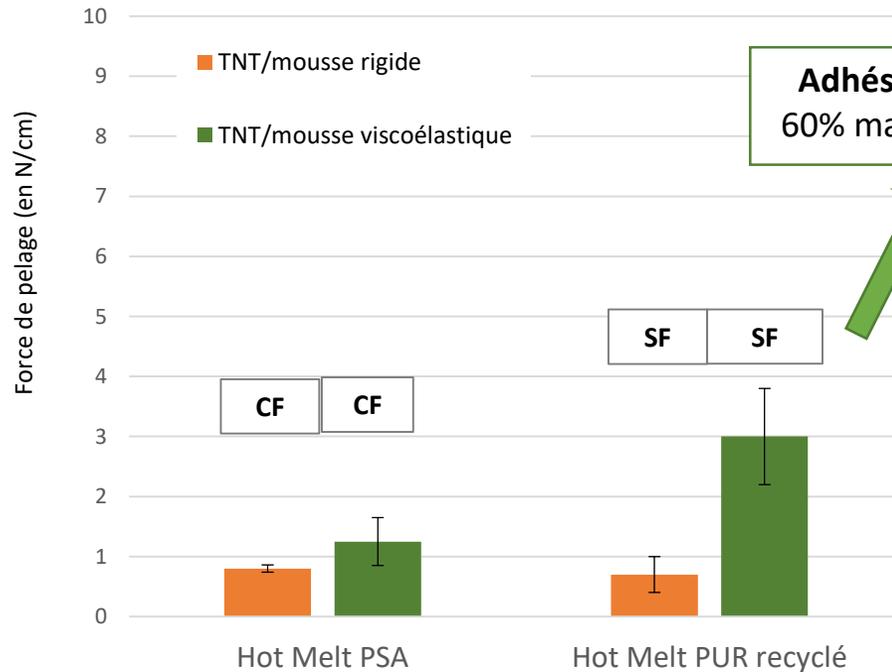
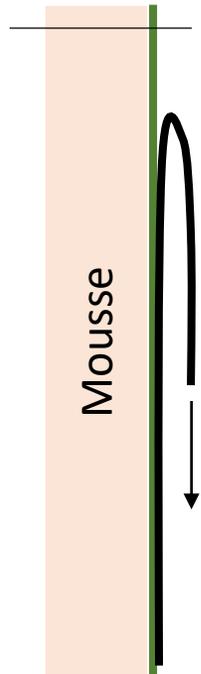
- ✓ Matériau cohésif
- ✓ Pas de tack résiduel
- ✓ Absence de bulles
- ✓ Temps de gel < 20min

- Le temps de prise diminue avec la teneur en polyester-polyol
- Le taux de cristallinité augmente avec la teneur en polyester-polyol

→ **L'utilisation de polyol d'origine pétrochimique est nécessaire pour pouvoir moduler les propriétés de mise en œuvre de l'adhésif**

Essais de pelage à 180°

Norme ISO 11339



Conditions de mise en œuvre :

- Conditionnement : cartouche 1K
- Température d'application : 150°C
- Polymérisation : 7 jours à 23°C / 50% HR
- Vitesse déplacement : 20cm/min

Adhésif Hot-Melt PUR
60% mass. polyol recyclé



- Adhésif Hot-Melt PUR recyclé présente des propriétés d'adhésion équivalentes ou supérieures à la référence
- Rupture substrat : propriétés d'adhésion élevées de l'adhésif Hot-Melt PUR recyclé sur mousse/textile

■ Bilan

✓ Les polyols recyclés peuvent rentrer dans la composition d'adhésifs Hot-Melt PUR jusqu'à des teneurs élevées (entre 30-60% mass.)

⚠ Il est nécessaire d'employer des polyols pétrochimiques pour moduler les propriétés de mise en œuvre



→ Prochains travaux dans le cadre du projet URBANREC :

- Essais de mise à l'échelle industrielle
- Etude de marché
- Analyse de cycle de vie



Rencontrer les partenaires du projet URBANREC

Pour suivre l'actualité du projet :

www.urbanrec-project.eu



■ Conclusions

- ✓ Des matières premières renouvelables peuvent rentrer dans la composition d'adhésifs hautes performances :
 - recyclées
 - biosourcées
- ⚠ En revanche, l'utilisation de précurseurs pétrochimiques reste indispensable
- ⚠ Limitations actuelles :
 - Prix généralement supérieur aux références pétrochimiques
 - Ne permettent pas de s'affranchir des risques chimiques (bisphénol A, épichlorhydrine, isocyanate)
 - Adhésif représente une fraction minoritaire dans une pièce collée
 - Peu d'intérêts de la part des utilisateurs
- Thématique porteuse dans les laboratoires de recherches universitaires :
 - Développement de précurseurs plus compétitifs en termes de performances et de coûts de production

Merci pour votre attention

Pour plus d'informations :
Thibaud PLOURABOUE
thibaud.plouraboue@rescoll.fr



