(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 844 802**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **03 08393**

(51) Int Cl[7] : **C 09 J 11/06,** C 09 J 161/10, 161/30, D 21 H 21/16, 27/00, B 32 B 21/00, B 27 N 3/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 09.07.03.

(30) **Priorité :** 25.09.02 FR 00211845.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 26.03.04 Bulletin 04/13.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *CLARIANT Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** PIZZI ANTONIO, FAUCHER PHILIPPE et ZANETTI MICHELA.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** SANTARELLI.

(54) NOUVEAUX ADHESIFS RENFERMANT DES DIACETALS.

(57) Colle à haute résistance mécanique renfermant un diacétal, linéaire ou cyclique, pouvant être préparé à partir d'aldéhydes en C_2 - C_6 et d'alcools en C_1 - C_{12}, déchets agricoles, compositions de bois, papiers ou cartons stratifiés contenant une telle résine ou colle ou préparés en utilisant une telle colle et produits préparés à l'aide de tels papiers ou cartons stratifiés et procédé pour l'encollage des fibres minérales dans lequel en encolle les fibres à l'aide d'une résine ou colle ci-dessus.

FR 2 844 802 - A1

La présente invention concerne de nouveaux adhésifs renfermant des diacétals et leurs utilisations.

On recherche toujours de meilleurs adhésifs, procurant une bonne résistance mécanique au collage.

EP-A-1 174 480 décrit des colles aminoplastes ou phénoplastes renfermant un acétal d'alcool en C_1-C_6 et leur utilisation dans la fabrication de panneaux de particules de bois. Des exemples sont donnés de deux monoacétals, à savoir le méthylal et l'éthylal.

FR-A-1 576 716 décrit des colles phénoplastes renfermant un acétal d'alcool en C_1-C_8 utilisées notamment pour la fabrication de matériaux ligneux.

Dans le domaine apparenté des papiers et notamment des produits en papier stratifié (stratifié décoratif, feuille de papier décor), on utilise de nombreuses résines, par exemple des résines mélamine-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde, comme décrit dans WO-A-97/00172, ou WO-A-01/45940.

EP-A-1 225 278 décrit un procédé pour imprégner un papier décoratif à l'aide d'une résine mélamine, et des papiers ainsi fabriqués.

Les résines phénoliques sont également bien connues pour leur utilisation dans la préparation des liants pour produits à base de fibres minérales, comme décrit dans EP-A-406498.

Or, la demanderesse vient de découvrir que l'utilisation de certains acétals, de préférence des diacétals, et particulièrement le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane (ci-après TME) procurait aux résines et colles une résistance tout à fait exceptionnelle, tout en étant plus aisé à manipuler industriellement, en raison de ses températures d'ébullition et de point éclair.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet une colle caractérisée par le fait qu'elle renferme un diacétal, linéaire ou cyclique, pouvant être préparé à partir de dialdéhydes en C_2 - C_6 et d'alcools en C_1 - C_{12}.

Dans la présente demande et dans ce qui suit, le terme "colle" désigne les composés habituellement appelés habituellement colles ou résines.

Par "diacétal", on entend les composés pouvant être préparés à partir de dialdéhydes et d'alcools mais aussi les compositions pouvant faire cohabiter des structures de type diacétal, monoacétal et hémiacétal.

Egalement par "diacétal", on entend les composés pouvant être préparés à partir de dialdéhydes et de polyols comme le glycérol, le penta-érythrol qui conduisent à des composés acétaliques mais aussi à des compositions pouvant faire cohabiter des structures de type diacétal, monoacétal et hémiacétal.

Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, la colle renferme un diacétal, et plus particulièrement le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane.

Les diacétals utilisables dans la présente invention peuvent être préparés à partir d'aldéhydes en C_2 - C_6 et d'alcools en C_1 - C_{12}, de préférence à partir d'aldéhydes en C_2 – C_4 et d'alcools en C_1 – C_8 , et plus particulièrement à partir d'aldéhydes en C_2 – C_3 et d'alcools en C_1 – C_3.

A titre d'exemples, les diacétals peuvent être le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane (TME), le 1,1,2,2-tétraéthoxyéthane (TEE), le 1,1,2,2,-tétrapropoxyéthane (TPE), le 1,1,3,3-tétraméthoxypropane (TMP), le 1,1,3,3-tétraéthoxypropane (TEP) et de manière préférentielle le TME.

On peut aussi utiliser dans une colle selon l'invention une combinaison quelconque des acétals mentionnés ci-dessus.

Les aldéhydes à partir desquels peuvent être préparés les acétals utilisables selon la présente invention sont par exemple des dialdéhydes comme le glyoxal, le malonaldéhyde, le glutaraldéhyde.

Les alcools à partir desquels peuvent être préparés les acétals utilisables selon la présente invention sont par exemple des monoalcools comme le méthanol, l'éthanol, des diols comme l'éthylèneglycol le diéthylèneglycol, le 1,4-butanediol, le néopentylglycol, des polyols comme le glycérol, le penta-érythrol.

Par exemple on considère qu'un diacétal comme le TME peut être préparé à partir du glyoxal et du méthanol.

La colle peut être par exemple une colle aminoplaste, telle que de type urée-résorcinol-formaldéhyde, mélamine-urée-phénol-formaldéhyde, urée-formaldéhyde, de préférence mélamine-formaldéhyde et particulièrement de type mélamine-urée-formaldéhyde.

Elle peut être aussi une colle phénoplaste telle qu'une colle phénol-urée-formaldéhyde et de préférence résorcinol-phénol-formaldéhyde ou phénol-formaldéhyde.

On peut également citer les colles à base de résorcinol telles que les colles tanin-résorcinol-formaldéhyde ou lignine-résorcinol-formaldéhyde.

On peut également citer les colles aminoplastes, phénoplastes ou résorcinol sans formaldéhyde telles les colles de types urée-diméthoxyéthanal, éthylèneurée-diméthoxyéthanal, dihydroxyéthylèneurée-diméthoxyéthanal, mélamine-diméthoxyéthanal-polyols dont le polyol est par exemple le dipropylène glycol, le glycérol tripropoxylate ou l'alcool polyvinylique, mélamine-urée-diméthoxyéthanal-polyols comme mélamine-diméthoxyéthanal-glycérol ou mélamine-diméthoxyéthanal-dipropylèneglycol-glycéroltriéthoxylate ou encore mélamine-diméthoxyéthanal ou enfin phénol-diméthoxyéthanal, résorcinol-diméthoxyéthanal et phénol-résorcinol-diméthoxyéthanal. Ces colles aminoplastes et phénoplastes sont commercialisées par la société CLARIANT (France) dans sa gamme Highlink®.

Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, on utilise une colle aminoplaste avec formaldéhyde ou une colle phénoplaste.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention :

- dans le cas des colles aminoplastes, celles-ci sont fondées sur un mélange composé azoté / formaldéhyde, de préférence dans les proportions de 1 / 0,2 à 3, notamment 1 / 1,3 à 1,6, particulièrement 1 / 1,5 environ.
- dans le cas des colles phénoplastes, celles-ci sont fondées sur un mélange phénols / formaldéhyde, de préférence dans les proportions de 1 / 0,7 à 2,8, notamment 1 / 1,5 à 1,8, particulièrement 1 / 1,7 environ.

Les acétals peuvent représenter par exemple pondéralement de

1,7 à 25 % de l'ensemble des constituants de la colle, de préférence de 1,7 à 20 %, notamment de 3 à 18 %, particulièrement de 5,5 à 15 %.

Les résines et colles selon la présente invention contenant des diacétals, particulièrement du TME, sont dotées de remarquables propriétés illustrées ci-après dans la partie expérimentale.

Les diacétals qu'elles contiennent abaissent par exemple la viscosité et l'énergie de surface des résines et colles selon la présente invention, ce qui se traduit notamment par une meilleure capacité d'imprégnation des substrats. En conséquence, notamment on observe une résistance améliorée des collages réalisés. De ce fait, il est possible de diminuer sensiblement les quantités de colle utilisées pour obtenir la même résistance du collage.

Par ailleurs, les résines et colles selon l'invention relâchent peu de formaldéhyde.

De plus, certains acétals ont une température d'ébullition et un point éclair élevés.

Par exemple le TME a une température d'ébullition de 156°C et un point éclair de 50°C, ce qui notamment le distingue des monoacétals inférieurs comme le méthylal, dont la température d'ébullition est de 42,3°C et le point éclair de -18°C. Il est donc considérablement plus facile à utiliser industriellement et à transporter.

En effet, outre le fait qu'il n'est pas toxique, il n'a pas tendance à s'évaporer fortement lors de sa mise en œuvre. Il convient de rappeler à ce sujet que dans le cadre d'utilisations comme liant pour la fabrication d'agglomérés, les copeaux de bois malaxés sont à une température de 30 à 50°C, souvent 40°C environ, ce qui provoque des pertes importantes des acétals volatils par évaporation lors de la fabrication.

De surcroît, l'addition d'un diacétal permet de stabiliser les résines et colles, notamment de type phénoplaste particulièrement de type phénol-formaldéhyde.

Ces propriétés justifient l'utilisation des résines et colles selon l'invention dans la fabrication de matériaux ligneux: déchets agricoles et bois

comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux orientés de particules (Oriented Strand Boards ou OSB), les panneaux à fibres à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués.

C'est pourquoi la présente demande a encore pour objet des déchets agricoles et compositions de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les "Oriented Strand Boards" (OSB), les "Medium and High Density Fiberboards" (MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués contenant une résine ou colle ci-dessus ou préparés en utilisant une colle ci-dessus.

La présente demande a aussi pour objet un procédé de fabrication de déchets agricoles et de compositions de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les "Oriented Strand Boards" (OSB), les "Medium and High Density Fiberboards" (MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de mélange du substrat à lier à une colle ci-dessus et de durcissement du produit fini.

Ces propriétés justifient également l'utilisation des colles et résines selon l'invention dans la fabrication de substrats imprégnables incluant les papiers ou cartons stratifiés et notamment les feuilles de papier décor ou les stratifiés décoratifs .

En effet, classiquement, la fabrication de stratifiés utilisant des résines thermodurcissables est réalisée par imprégnation d'un support papetier avec différentes résines, par exemple phénoliques ou à base de mélamine, puis séchage et découpe. Après le séchage et la découpe, les papiers enduits (préimprégnés) sont empilés et stockés. La phase de stratification permet, par empilement de ces feuilles et pression à chaud, de terminer la réaction des résines et ainsi d'avoir le produit final. Il existe aussi des procédés combinant, après imprégnation, séchage et stratification.

C'est pourquoi la présente demande a encore pour objet des papiers ou cartons stratifiés contenant une résine ou colle ci-dessus ou préparés en utilisant une résine ou colle ci-dessus, ainsi que les matériaux à

base de bois revêtus de tels papiers ou cartons stratifiés, par pressage auto-adhésif sous pression ou par collage avec l'aide d'un adhésif, comme par exemple les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux à fibres à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués.

La présente demande a autant pour objet des produits préparés à l'aide de tels papiers ou cartons stratifiés comme des plans de travail pour cuisine, salle de bains ou laboratoire, ou des revêtements de sol.

Les résines et colles ci-dessus décrites présentent également une bonne aptitude à la pulvérisation ainsi qu'une bonne diluabilité à l'eau et trouvent ainsi leur application dans la préparation de compositions d'encollage ou de liants pour produits à base de fibres minérales, comme des fibres de verre, destinées aux isolants thermiques ou acoustiques, ou pour des nappes de fibres de verre destinées au renforcement par exemple des produits pour toitures ou des matières plastiques.

Les liants qui contiennent généralement d'autres adjuvants tels que des silanes, des huiles minérales ou des composés azotés peuvent être appliqués suivant des procédés traditionnels sur les fibres, par exemple par pulvérisation. Ensuite, les fibres ainsi traitées sont habituellement soumises à un traitement thermique pour polycondenser la résine et obtenir un produit présentant des propriétés désirées telles que stabilité dimensionnelle, résistance à la traction, résistance à l'humidité.

C'est pourquoi la présente demande a encore pour objet un procédé pour l'encollage des fibres minérales dans lequel on encolle les fibres par un moyen classique comme la pulvérisation à l'aide d'une résine ou colle ci-dessus.

Les conditions préférentielles de mise en œuvre des résines et colles ci-dessus décrites s'appliquent également aux autres objets de l'invention visés ci-dessus, notamment aux déchets agricoles et compositions de bois et aux papiers ou cartons stratifiés.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

Dans la présente demande et dans ce qui suit, le terme "parties"

signifie "parties en poids", "%" signifie "% en poids".

EXEMPLE 1 : Préparation d'une colle de type aminoplaste

On a préparé une colle aminoplaste selon l'invention comme suit:

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un pH mètre on introduit 71 parties de formurée (concentré de formaldéhyde stabilisé avec de l'urée, contenant 54% de formaldéhyde et 23% d'urée) auquel on ajoute 8,2 parties d'urée et 19 parties d'eau. Le pH est porté à une valeur comprise entre 10 et 10,4 par addition de quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium à 33%, et la température portée à 92 - 93°C sous agitation mécanique. Le pH diminue jusqu'à une valeur de 7,8 et la réaction continue à la même température jusqu'à ce que le pH chute à une valeur de 5,2 en 1 H 30 environ. On ajoute alors au mélange quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium à 33% puis 40 parties de mélamine et 2 parties de diméthylformamide, en maintenant la température à 93°C. La tolérance à l'eau est testée toutes les 10 minutes et le pH chute de lui-même. Quand la tolérance à l'eau est de 180% - 200% (normalement après 35 - 40 minutes et à une valeur de pH de 7,2), 21,4 parties d'urée sont ajoutées et le pH est porté à 9,5. La réaction continue jusqu'à atteindre une tolérance à l'eau qui ne doit jamais être inférieure à 150% (le pH a une valeur de 7,7 à ce moment). Le pH est corrigé à une valeur de 9,5 et le mélange est refroidi et stocké. Une résine fabriquée selon cette procédure a un contenu solide de 58% à 65%, une densité de 1,260 à 1,280 à 20°C, une viscosité de 70 à 150 mPa.s, un temps de gel de 55 à 60 s à 100°C avec 3% de durcisseur (sulfate d'ammonium).

On ajoute à 100 parties de la colle Mélamine - Urée - Formaldéhyde ci-dessus, 5 parties de TME et 3 parties d'une solution à 50% de sulfate d'ammonium pour obtenir une colle selon l'invention.

Le test de tolérance à l'eau a été réalisé comme suit: On a placé 1 g de résine dans un tube à essais et ajouté de l'eau distillée jusqu'à ce que le mélange devienne blanc. La tolérance à l'eau TE a été donnée par application de la formule

TE = (masse d'eau / masse de résine) x 100

EXEMPLE 2 : Préparation d'une colle de type phénoplaste

On a préparé une colle phénoplaste (Phénol - formaldéhyde) selon l'invention comme suit:

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un pH mètre et d'un agitateur mécanique, on place 94 parties de phénol, 40 parties d'une solution méthanol/eau (20/80) et 55 parties de paraformaldéhyde à 96%. Après 30 minutes d'agitation mécanique à 40°C, la température est portée lentement jusqu'au reflux (94°C). 20 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 33% sont ajoutées en 4 parties égales à 15 minutes d'intervalle. Le mélange est laissé au reflux pendant 30 à 60 minutes et refroidi dans un bain de glace. La couleur de la résine est jaune pâle et sa viscosité se situe entre 180 et 750 mPa.s, correspondant à un contenu solide de 58 à 60 %. On ajoute à 100 parties de la colle Phénol - formaldéhyde préparée ci-dessus, 10 parties de TME et 5 parties d'une solution à 99 % de triacétine pour obtenir une colle selon l'invention.

Tests mécaniques

1) Analyse thermomécanique (TMA)

On a assemblé deux plaquettes de bois de hêtre à l'aide de la colle à analyser.

Protocole opératoire

Le principe de cette méthode repose sur un système de modélisation du pressage de panneaux obtenu par l'assemblage de deux plaquettes au moyen de la colle à analyser, la qualité de l'assemblage obtenue étant directement liée à celle du mélange collant utilisé. Plus particulièrement, 30 mg de mélange collant sont déposés entre deux plaquettes de hêtre, et l'assemblage ainsi obtenu est disposé sur un support de telle sorte que ledit assemblage soit supporté par ses deux extrémités, et le tout est placé dans un four. Le four est soumis à un programme d'augmentation en température de 25 à 250°C, à raison de 10°C/min, ce qui conduit à un durcissement de la colle

entre les deux plaquettes, et à la formation d'une seule plaquette de bois massif. Pendant la montée en température, une force est appliquée verticalement (F = 30 g) au milieu de la plaquette, cette force induisant une flexion (f) qui permet de déterminer le module d'élasticité. Cette flexion (f) diminue en fonction de la température, démontrant une augmentation de la résistance mécanique. L'appareil utilisé dans cette expérimentation est un analyseur thermomécanique "METTLER TMA 40", relié à un processeur et à un ordinateur permettant d'enregistrer les thermogrammes et de traiter les données obtenues. Plus particulièrement, et pour chaque échantillon testé, on a mesuré la déflexion (f en µm) en fonction de la température, et on a calculé le module d'élasticité (E en Mpa) selon l'équation:

$$E = [1/(f-3,2)] \times 47386$$

Résultats

Sur le tableau I ci-après sont réunis les résultats obtenus pour la colle aminoplaste de l'exemple 1.

TABLEAU I

Adjuvant	Module d'élasticité maximal (moyenne corrigée) de la colle testée (Mpa)
Témoin = Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	1 989
Colle aminoplaste de l'exemple 1	2305

Sur le tableau II ci-après sont mentionnés les résultats obtenus pour la colle phénoplaste de l'exemple 2.

TABLEAU II

Adjuvant	Module d'élasticité maximal (moyenne corrigée) de la colle testée (Mpa)
Témoin = Colle phénoplaste de l'exemple 2 sans TME	3 729
Colle phénoplaste de l'exemple 2	4 652

Les résultats figurant dans les tableaux I et II démontrent clairement l'effet du TME sur le module d'élasticité mesuré et, par conséquent, sur l'augmentation de la résistance mécanique obtenue.

2) Mesure de résistance de la traction sur panneaux de particules

a) Préparation des panneaux

A 1 000 g de bois sec ont été additionnées les quantités des divers constituants indiquées en grammes dans le Tableau III ci-après.

TABLEAU III

	N° d'échantillon			
	1	2	3	4
Bois sec	1 000	1 000	1 000	1 000
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	100	100		
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine et sans TME			100	100
TME		10		10

Les panneaux ont été pressés à une température de surface de 190°C, à une pression maximale de 28 Kg / cm², avec un cycle de pressage de 3 minutes, pour une épaisseur finale de panneau de 14 mm (temps de pressage 12,8 sec/mm).

b) Résultats

Sur les panneaux ainsi obtenus, des mesures de résistance à la

traction ont été effectuées, en utilisant la méthode décrite dans la norme européenne EN 319. Les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

N° d'échantillons	Résistance à la traction
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	0,858
Colle aminoplaste de l'exemple 1	0,966
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine et sans TME	1,077
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine	1,227

Il ressort tout d'abord de ces résultats que, tous les autres paramètres étant identiques, la résistance à la traction obtenue est nettement améliorée pour les échantillons avec TME par rapport aux témoins (échantillons sans TME). L'addition de TME permet donc de diminuer la quantité de colle, tout en conservant une résistance à la traction comparable. La présente invention permet donc d'obtenir une diminution des coûts des panneaux fabriqués, et surtout une diminution des émissions de formaldéhyde, tant durant la production que durant le vieillissement des panneaux. En outre, la mélamine étant introduite dans les colles Urée - Formaldéhyde pour augmenter leur résistance mécanique, la présence de TME permet donc de diminuer la quantité de mélamine nécessaire pour une résistance mécanique équivalente, ce qui contribue également à une diminution du prix des colles et des panneaux fabriqués avec celles-ci. Enfin, il convient encore de relever que la présence de TME dans une colle aminoplaste ou phénoplaste augmente la compatibilité à l'eau de celle-ci. Après son élaboration, le degré de polymérisation d'une colle augmente avec le temps; la colle est alors dite plus "avancée", ce qui a pour conséquence d'augmenter la vitesse de réaction de ladite colle lors de son utilisation. Cependant, plus une colle est polymérisée plus sa compatibilité à l'eau et donc son aptitude à être diluée est faible. Le fait que la présence de TME dans une colle augmente sa compatibilité à l'eau a donc une double conséquence, à savoir d'une part pour un même degré de polymérisation, la

compatibilité à l'eau est accrue et, d'autre part, pour une même compatibilité à l'eau, le degré de polymérisation, donc la vitesse de réaction lors de l'utilisation, peut être également augmenté.

EXEMPLE 3. Préparation d'une colle de type aminoplaste sans formaldéhyde

On a préparé une colle aminoplaste sans formaldéhyde selon l'invention comme suit :

Dans un réacteur équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un pH mètre, on introduit 126 parties de mélamine, 520 parties d'une solution aqueuse à 60 % de diméthoxyéthanal (DME) et 164 parties d'eau.

Le pH est porté à une valeur d'environ 5,8 par addition d'acide sulfurique à 20 %.

La réaction est maintenue à 95 °C pendant 3,5 heures sous agitation continue.

On ajoute alors 4,8 parties d'urée puis le mélange est refroidi lentement durant 2 heures jusqu'à température ambiante.

On ajoute alors à 67 mg de la colle aminoplaste sans formaldéhyde ci-dessus 5,1 mg de TME et 7,9 mg de $SO_4(NH_4)_2$ en solution aqueuse à 20 % pour obtenir une colle selon l'invention.

EXEMPLE 4. Préparation d'une colle de type aminoplaste sans formaldéhyde

On opère comme à l'exemple 3, mais en remplaçant le TME par le 1,1,3,3-tétraméthoxypropane (TMP) (catalogue Acros).

EXEMPLE 5. Préparation d'une colle de type aminoplaste sans formaldéhyde

On opère comme à l'exemple 3, mais en remplaçant le TME par le 1,1,3,3-tétraéthoxypropane (TEP) (catalogue Acros).

Tests mécaniques

Analyse thermomécanique (DMTA)

On a assemblé deux plaquettes de bois de hêtre à l'aide des différents échantillons de colle à analyser des exemples 3, 4 et 5 ainsi qu'avec les témoins ci-dessous :

TABLEAU V

Echantillon	Colle aminoplaste sans formaldéhyde de l'exemple 3 (mg)	Durcisseur ($SO_4(NH_4)_2$) (solution aqueuse à 20 %) (mg)
1 (témoin)	80	
2 (témoin + durcisseur)	75,2	4,8

Protocole opératoire

40 mg de mélange collant sont déposés sur chaque plaquette de hêtre (38 x 8 x 0,5 mm) puis un sandwich de plaquettes de hêtre est formé par regroupement de 2 plaquettes, l'assemblage ainsi obtenu est disposé sur un support et le tout est placé dans un four.

Le four est soumis à un programme d'augmentation en température de 40 à 250 °C, à raison de 4 °C / minute. La force appliquée est de 0,3 N, la fréquence de 1 Hz et la déformation (Strain) de 0.

L'appareil utilisé dans cette expérimentation est un DMTA MkIII, Rheometric Scientific en flexion 3 points.

Résultats

Sur le tableau VI ci-après sont réunis les résultats obtenus pour les échantillons indiqués.

TABLEAU VI

Echantillon	Module d'élasticité maximum (Mpa)
1 (témoin)	4810
2 (témoin + durcisseur)	4330
Colle de l'exemple 3	5480
Colle de l'exemple 4	6030
Colle de l'exemple 5	5360

Les résultats figurant dans le tableau VI démontrent clairement l'effet des acétals sur le module d'élasticité mesuré, et par conséquent sur l'augmentation de la résistance mécanique obtenue.

EXEMPLE 6. Préparation d'une colle de type phénoplaste

On a préparé une colle phénoplaste (Phénol – formaldéhyde) selon l'invention comme suit :

Dans un réacteur avec agitation magnétique et chauffage par bain d'huile, on incorpore 400 g de phénol à 92% et 22 g de potasse à 50%. Après avoir porté le mélange à 50 °C, on ajoute, goutte à goutte, 282 g de formaldéhyde à 50% puis on chauffe le mélange à 85 °C en environ 1 heure..A 85 °C, on démarre le palier de condensation et on stoppe la synthèse lorsque la diluabilité en masse (tolérance à l'eau) est de 40 g d'eau pour 10 g de résine. Enfin le mélange est refroidi à 50 °C en 30 minutes environ et on ajuste le pH autour de 7 à 20 °C par addition de HCl à 20%.

a) Tests

Evolution de la viscosité

Au moyen d'un viscosimètre Brookfield LV++ et en s'inspirant de la norme NF T76-102, on a mesuré l'influence de l'addition de TME sur la viscosité.

Pour ce faire, les mélanges ont été réalisés juste avant utilisation, dans les conditions opératoires suivantes :

- Mobile S00

- Vitesse 5 rpm
- Température 20°C

Evolution de la tension de surface

On a mesuré l'influence de l'addition de TME sur la tension de surface selon la méthode décrite dans la norme ISO 4311 en utilisant une balance de Wilhelmy.

Les mélanges sont réalisés juste avant utilisation et en prenant la moyenne de 3 relevés pour chaque % de TME.

Evolution de la diluabilité (tolérance à l'eau WT)

Elle est réalisée en déterminant la quantité d'eau requise pour produire une turbidité irréversible même après 30 secondes d'agitation du mélange eau / résine :

WT = masse d'eau ajoutée / masse résine

Evolution de la pénétration papetière

On a mesuré l'influence de l'addition de TME sur la pénétration papetière selon la méthode décrite dans la norme NF Q03-069.

L'appareillage consiste en deux récipients reliés par un tuyau souple, l'un fixe, l'autre mobile, permettant d'assurer, lorsqu'on le déplace une pression d'eau donnée dans l'éprouvette fixée sur le premier récipient : cette pression d'eau permet d'obliger le liquide à traverser le papier, mais le temps que met la première goutte à traverser le papier est variable et fonction de la résistance du papier à la pénétration.

Un papier kraft de 180 g/m^2 est utilisé et on relève 2 valeurs pour chaque essai :

- Le temps qui est nécessaire pour apercevoir sur le papier une zone ronde complète, représentant le fait que toute la surface de contact résine / papier a

été imprégnée,

- Le temps nécessaire pour avoir une goutte réellement formée en surface.

résultats

Les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau VII ci-après.

TABLEAU VII

Echantillon	% TME	Viscosité (mPa.s)	Tension de surface ($mJ.m^{-2}$)	Diluabilité	Temps de formation du cercle (s)	Temps 1ère goutte (s)
1	0	55	55,4	0,8	20	217
2	5	43	46,7	1,0	10	157
3	10	42	42,0	1,2	6	147
4	15	-	41,2	-	-	-
5	20	40	40,6	1,6	-	-
6	30	38	39,9	-	4	110

Il ressort de ces résultats que :

- L'addition de TME abaisse la viscosité, ce qui est un facteur intéressant pour faciliter la mise en œuvre de la colle
- L'addition de TME diminue rapidement la tension de surface de la résine PF et ceci très rapidement dès l'addition de quelques %, ce qui va influencer favorablement l'étalement de la colle sur le support (papier par exemple) mais aussi sa faculté à pénétrer dans les porosités et à s'y répartir de manière homogène.
- L'addition de TME augmente la diluabilité, ce qui indique une meilleure compatibilité entre la résine PF et l'eau ainsi qu'une meilleure stabilité
- Les résultats obtenus sur la pénétration papetière sont en accord avec la diminution de la viscosité et de la tension de surface, facteurs favorisant l'imprégnation.

REVENDICATIONS

1. Une colle à haute résistance mécanique caractérisée par le fait qu'elle renferme un diacétal, linéaire ou cyclique, pouvant être préparé à partir d'aldéhydes en C_2 - C_6 et d'alcools en C_1 - C_{12}.

2. Une colle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme un diacétal préparé à partir d'aldéhydes en C_2 - C_4 et d'alcools en C_1 - C_8.

3. Une colle selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle renferme un diacétal préparé à partir d'aldéhydes en C_2 - C_3 et d'alcools en C_1 - C_3.

4. Une colle selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle renferme le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane, le 1,1,2,2-tétraéthoxyéthane, le 1,1,2,2,-tétrapropoxyéthane, le 1,1,3,3-tétraméthoxypropane ou le 1,1,3,3-tétraéthoxypropane.

5. Une colle selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle renferme le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane.

6. Une colle selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme une combinaison quelconque de deux ou trois diacétals.

7. Une colle selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est une colle aminoplaste, particulièrement de type mélamine-urée-formaldéhyde.

8. Colle selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est une colle phénoplaste, particulièrement de type phénol-formaldéhyde.

9. Colle selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est une colle aminoplaste, phénoplaste ou résorcinol, avec ou sans formaldéhyde.

10. Colle selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est fondée sur un mélange composé azoté / formaldéhyde dans les proportions de 1 / 0,2 à 3.

11. Colle selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle est

fondée sur un mélange phénol / formaldéhyde dans la proportion de 1 / 0,7 à 2,8.

12. Colle selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le ou les acétals représentent pondéralement de 1,7 à 25 % de l'ensemble des constituants de la colle.

13. Un déchet agricole ou une composition de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux orientés de particules (Oriented Strand Boards ou OSB), les panneaux à fibres à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués contenant une colle telle que définie à l'une des revendications 1 à 19 ou préparés en utilisant une telle colle.

14. Un papier ou carton stratifié contenant une résine ou colle telle que définie à l'une des revendications 1 à 12 ou préparé en utilisant une résine ou colle ci-dessus, ou un produit préparé à l'aide de tels papiers ou cartons stratifiés.

15. Un procédé pour l'encollage de fibres dans lequel on encolle des fibres à l'aide d'une résine ou colle telle que définie à l'une des revendications 1 à 12.