

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 octobre 2020 (29.10.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/217023 A1

(51) Classification internationale des brevets :

<i>C09J 175/06</i> (2006.01)	<i>C08G 18/73</i> (2006.01)
<i>C08G 18/10</i> (2006.01)	<i>C08G 18/76</i> (2006.01)
<i>C08G 18/28</i> (2006.01)	<i>C08G 18/79</i> (2006.01)
<i>C08G 18/42</i> (2006.01)	<i>C08G 18/80</i> (2006.01)
<i>C08G 18/72</i> (2006.01)	<i>C09D 175/06</i> (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2020/050690

(22) Date de dépôt international :

23 avril 2020 (23.04.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1904454 26 avril 2019 (26.04.2019) FR

(71) Déposant : **BOSTIK SA** [FR/FR] ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **PARDAL, Francis** ; Bostik SA, ZAC du bois de Plaisance, 101, rue du Champ Cailloux, 60280 VENETTE (FR). **PENET, David** ; Bostik SA, ZAC du bois de Plaisance, 101, rue du Champ Cailloux, 60280 VENETTE (FR).

(74) Mandataire : **GRANET, Pierre** ; ARKEMA FRANCE, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

(54) Title: LAMINATION ADHESIVE FOR STERILISATION

(54) Titre : ADHESIF DE LAMINATION POUR STERILISATION

(57) Abstract: 1) Solvent-based two-component polyurethane adhesive composition, comprising an -OH component and an -NCO component such that: - the -OH component comprises an amorphous prepolymer including 2 -OH end groups, with a number average molar mass M_n of between 8000 and 12000 g and chosen from: - a copolyester (A1) obtained by a polycondensation reaction of at least one aliphatic diol (i) with at least one aromatic diacid (ii) and at least one aliphatic diacid (iii); and - a polyurethane (A2) obtained by a polyaddition reaction between an aliphatic diisocyanate compound and an amorphous copolyester diol with a number average molecular mass M_n of between 4000 and 11500 g/mole, - the -NCO component comprises a compound (B1) including 3 -NCO end groups, obtained by the reaction of meta-xylylene diisocyanate (m-XDI) with a triol, the compound (B1) being alone or in a mixture with a compound (B2) derived from an aliphatic diisocyanate. 2) Multilayer film comprising 2 thin layers of material connected together by a continuous layer of two-component adhesive composition, in the cross-linked state, 3) Method for preparing the film and use thereof for manufacturing flexible packaging.

(57) Abrégé : 1) Composition adhésive bicomposante solvantée de type polyuréthane, comprenant un composant -OH et un composant -NCO tels que : - le composant -OH comprend un prépolymère amorphe incluant 2 groupes terminaux -OH, de masse molaire moyenne en nombre M_n de 8000 à 12000 g et choisi parmi: - un copolyester (A1) obtenu par une réaction de polycondensation d'au moins un diol aliphatique (i) avec au moins un diacide aromatique (ii) et au moins un diacide aliphatique (iii); et - un polyuréthane (A2) obtenu par une réaction de polyaddition entre un composé diisocyanate aliphatique et un copolyester amorphe diol de masse moléculaire moyenne en nombre M_n allant de 4000 à 11500 g/mole, - le composant -NCO comprend un composé (B1) incluant 3 groupes terminaux -NCO, obtenu par la réaction du diisocyanate de méta-xylylène (m-XDI) avec un triol, ledit composé (B1) étant seul ou en mélange avec un composé (B2) dérivé d'un diisocyanate aliphatique. 2) Film multicouche comprenant 2 couches minces de matériau liées entre elles par une couche continue de composition adhésive bicomposante, à l'état réticulé, 3) Procédé de préparation dudit film et son utilisation pour la fabrication d'emballages flexibles.

[Suite sur la page suivante]

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

ADHESIF DE LAMINATION POUR STERILISATION

5

La présente invention a pour objet une composition adhésive de type polyuréthane bi
composante solvantée, qui est adaptée au complexage (ou lamination) des couches minces de
10 matériaux notamment polymériques et/ou métalliques. Elle concerne également un film
multicouche comprenant au moins 2 couches minces desdits matériaux liées entre elle par ladite
composition adhésive réticulée. Elle concerne enfin l'utilisation dudit film pour la fabrication
d'emballages flexibles de produits agroalimentaires, plus particulièrement destinés à la
stérilisation.

15 Les emballages flexibles (ou souples) destinés, notamment, au conditionnement des
produits agroalimentaires, sont généralement constitués de plusieurs couches minces (sous
forme de feuilles ou de films) dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 150 μm et qui sont
constituées de différents matériaux comme le papier, un métal (par exemple l'aluminium) ou
encore par des polymères thermoplastiques. Ces couches minces sont liées par collage, et le
20 film complexe (ou multicouche) correspondant, dont l'épaisseur peut varier de 20 à 400 μm ,
permet de combiner les propriétés des différentes couches individuelles de matériau (également
qualifiées de "supports") et d'offrir ainsi au consommateur un ensemble de caractéristiques
adaptées à l'emballage souple final comme, par exemple :

- son apparence visuelle (notamment celle des éléments imprimés présentant
25 l'information concernant le produit emballé et destinée au consommateur, ou encore sa
transparence),

- un effet de barrière à la lumière ou à l'humidité atmosphérique ou aux gaz, notamment
à l'oxygène,

- un contact alimentaire sans risques de toxicité ou de modification des propriétés
30 organoleptiques des aliments emballés,

- une résistance chimique pour certains produits tels que le ketchup, et

- une résistance thermique appropriée.

On entend par une telle résistance thermique le maintien de la cohésion du film
multicouche lorsqu'il est exposé à des températures élevées, et notamment l'absence de

séparation entre les couches minces liées par collage qui le constituent. Une telle séparation est généralement désignée par le terme de "délamination".

Cette résistance thermique est en effet nécessaire lors de la mise en forme du film multicouche pour la fabrication de l'emballage final. Cette mise en forme comprend
5 généralement une étape de thermoscellage, durant laquelle ledit film est soumis pendant quelques secondes à une température comprise entre 120 et 250 °C et à une pression de quelques bars. Cette dernière technique est également utilisée pour la fermeture de l'emballage autour du produit agroalimentaire.

Cette résistance thermique est également requise pour les films multicouches qui sont
10 destinés aux traitements de stérilisation des produits alimentaires conditionnés dans l'emballage. Un tel traitement expose en effet le film multicouche à une température comprise entre 100 et 135°C durant une durée généralement supérieure à celle du thermoscellage, pouvant aller jusqu'à une heure.

Les diverses couches de matériaux qui composent le film multicouche sont combinées
15 ou assemblées par contrecollage, au cours de procédés industriels de complexage (ou encore de "lamination"). Ces procédés mettent en œuvre des adhésifs (ou colles) et des équipements (ou machines) qui sont conçus à cet effet et qui fonctionnent en continu avec des vitesses de ligne généralement très élevées, de l'ordre de plusieurs centaines de mètres par minute. Le film multicouche ainsi obtenu est souvent lui-même désigné par le terme "laminé".

Ces procédés de lamination comprennent tout d'abord une étape d'enduction de
20 l'adhésif sur un premier film de matériau, qui consiste en un dépôt d'une couche de colle continue et d'épaisseur contrôlée généralement inférieure à 10 µm, correspondant à une quantité de colle (ou grammage) ne dépassant pas en général 10 g/m². Cette étape d'enduction est suivie d'une étape de contrecollage d'un deuxième film de matériau, identique ou différent du premier,
25 consistant en l'application sous pression de ce deuxième film sur le premier film recouvert de la couche de colle.

Les films complexes sont ainsi finalement obtenus en très grande largeur et sont généralement conditionnés par enroulement, sous forme de larges bobines de 1 m à 1,50 m de diamètre ayant, comme le film qu'elles stockent, jusqu'à 2 m de largeur. Ces larges bobines
30 peuvent être stockées et transportées, en vue de leur utilisation :

- soit directement par les industriels de l'agroalimentaire, en vue du conditionnement de leur produit,
- soit par des transformateurs (ou complexeurs, désignés encore par le terme anglais de "converters").

Dans les 2 cas, on procède à la découpe du film pour en réduire la largeur, et à son façonnage pour fabriquer des sachets, eux-mêmes destinés à l'emballage d'un produit, par exemple d'un produit agroalimentaire.

Les adhésifs de lamination de type polyuréthane bicomposant avec solvant sont largement utilisés comme colle pour la fabrication de systèmes multicouches destinés au domaine de l'emballage flexible. La mise en œuvre desdits adhésifs solvantés dans le procédé de complexage rend nécessaire une étape d'évaporation du solvant organique. Cette étape est effectuée avant l'étape de contrecollage par passage dans un four du premier film recouvert de colle à la suite de l'étape d'enduction.

Les adhésifs de lamination de type polyuréthane bicomposant avec solvant sont fournis au complexeur sous la forme de 2 compositions (ou composants) :

- l'un (appelé composant -NCO) comprenant des entités chimiques porteuses de groupements terminaux isocyanates -NCO, et

- l'autre (appelé composant -OH) comprenant des entités chimiques porteuses de groupements terminaux hydroxyles -OH.

S'agissant d'un adhésif avec solvant, ces 2 compositions sont des solutions organiques de ces entités chimiques.

Le mélange de ces 2 solutions organiques est réalisé à température ambiante par l'opérateur de la machine de complexage préalablement à sa mise en route, ce qui permet le fonctionnement correct de celle-ci, grâce à une viscosité appropriée obtenue le cas échéant par rajout de solvant.

A l'issue de l'étape d'enduction du mélange ainsi obtenu sur la 1^{ère} couche mince, et de l'étape de contre collage de la 2^{ème} couche, les groupements isocyanate du composant -NCO réagissent avec les groupements hydroxyle du composant -OH, selon une réaction dite de réticulation, pour former un polyuréthane qui se présente sous la forme d'un réseau tridimensionnel à groupes uréthanes, assurant la cohésion du joint adhésif entre les 2 couches minces contrecollées. Les adhésif de lamination de type polyuréthane bicomposant avec solvant sont particulièrement adaptés aux films multicouches qui sont capables de résister aux traitements de stérilisation.

Cette cohésion doit être assurée en partie dès l'étape de contre collage, à un niveau suffisant pour que le film bicouche (ou duplex) constitué des 2 supports soit suffisamment solide pour résister aux contraintes mécaniques notamment de cisaillement appliquées par la machine de complexage. Ces contraintes résultent notamment de la vitesse de défilement très élevée du film bicouche et des multiples cylindres (ou rouleaux) avec lesquels il est en contact,

notamment pour son guidage et la régulation de sa tension. La résistance d'un tel film duplex aux dites contraintes est particulièrement critique lorsque ledit film est mis en œuvre dans la machine de complexage en tant que produit intermédiaire pour la fabrication d'un film triplex, par enduction d'une nouvelle couche de colle sur une des faces dudit duplex, puis contre collage d'un 3^{ème} film de matériau sur ladite face. De même, la résistance d'un film triplex à ces contraintes mécaniques est également critique lorsque ledit film est mis en œuvre dans la machine de complexage en tant que produit intermédiaire pour la fabrication d'un film quadruplex.

L'aptitude des adhésifs de type PU bicomposant avec solvant à assurer, dès l'étape d'enduction et de contre collage en vue de la production d'un film duplex, triplex ou quadruplex, cette cohésion initiale est désignée dans le métier par les termes de "collant initial" ou encore de "tack initial".

La durée requise pour achever complètement la réaction de réticulation, et assurer ainsi le niveau de cohésion requis en vue de l'utilisation du film complexe dans la fabrication d'emballages flexibles, est appelée "durée de réticulation". Elle est très importante, de l'ordre en général de 3 à 7 jours, et est obtenue, dans la pratique, par stockage des bobines de film complexe soit à température ambiante, soit à une température supérieure, ce qui entraîne des inconvénients pour l'organisation de la production industrielle des complexeurs, liés à la nécessité de disposer d'espaces de stockage appropriés.

Les films complexes fabriqués selon un tel procédé en utilisant des adhésifs de lamination de type polyuréthane bicomposant avec solvant sont généralement bien adaptés à la fabrication d'emballages flexibles souples résistant à la stérilisation en raison de leur bon niveau de cohésion.

On connaît de tels adhésifs de lamination, notamment par la demande EP 1283232 de MITSUI CHEMICALS.

Les entités chimiques présentes dans le composant -OH sont généralement des composés chimiques polymériques ou non, parfois d'origine naturelle (comme l'huile de ricin), et qui incluent généralement des polymères de type polyéther polyol et/ou polyester polyol, de masse molaire souvent comprise entre 400 et 4000 g/mole.

Les entités chimiques présentes dans le composant -NCO sont le plus souvent des composés chimiques polymériques qui sont dénommés prépolymères, puisque ce sont des précurseurs du polyuréthane réticulé final constitutif du joint adhésif. Ces prépolymères à groupes terminaux -NCO sont généralement eux-mêmes des polyuréthanes produits par la réaction de polyaddition d'un excès molaire d'un monomère diisocyanate, en général

aromatique tels que le diisocyanate de diphénylméthane (MDI) ou le diisocyanate de toluène (TDI), avec des polyéther polyols et/ou polyester polyols.

Or, pour des raisons qui tiennent à la spécificité de cette réaction de polyaddition et à la présence de l'excès molaire du diisocyanate, il reste dans le composant -NCO ainsi obtenu une certaine quantité de monomère diisocyanate non réagi. Ces quantités résiduelles de monomères aromatiques diisocyanates (dits libres) de faible masse moléculaire sont susceptibles de migrer à travers le film multicouche, après la mise en œuvre de l'adhésif bicomposant, et donc à travers l'emballage flexible final. Ainsi lesdits composés sont susceptibles de former par hydrolyse, au contact de l'eau ou de l'humidité présente notamment dans les aliments emballés, des amines primaires aromatiques (désignées souvent par les termes anglais de Primary Aromatic Amines ou PAA), lesquelles sont considérées comme très néfastes pour la santé humaine et l'environnement.

La présente invention a pour but de proposer un polyuréthane bicomposant avec solvant, qui peut être mis en œuvre dans un film multicouche sans risque de formation ultérieure d'amines primaires aromatique.

Un autre but de l'invention est de proposer un polyuréthane bicomposant avec solvant qui offre aux industriels du complexage, lors de la fabrication dudit film, un tack (ou collant) initial convenable.

Un autre but de l'invention est de proposer un polyuréthane bicomposant avec solvant qui offre aux industriels du complexage, lors de la fabrication dudit film, une durée de réticulation à température ambiante appropriée, de préférence inférieure ou égale à 5 jours, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 2 jours.

Un autre but de l'invention est de proposer un adhésif de lamination de type polyuréthane bicomposant avec solvant qui conduise, après lamination, et notamment après lamination de supports métalliques ou métallisés, à l'obtention d'un film complexe qui présente les propriétés de cohésion requises.

Un autre but de l'invention est de proposer un polyuréthane bicomposant solvanté conduisant à des films multicouches, notamment des films comprenant un support métallique ou métallisé, dont la cohésion est maintenue après les traitements de stérilisation appliqués sur les emballages par les industriels de l'agroalimentaire.

Il a à présent été trouvé que ces buts peuvent être atteints en totalité ou en partie, par la composition adhésive décrite ci-après.

La présente invention a donc pour objet une composition adhésive bicomposante solvantée de type polyuréthane, comprenant un composant -OH et un composant -NCO tels

que :

- le composant -OH est une composition **(A)** comprenant un prépolymère amorphe qui inclut 2 groupes terminaux -OH, dont la masse molaire moyenne en nombre Mn va de 8000 à 12000 g (correspondant à un IOH allant de 9,4 à 14 mg KOH/g) et qui est choisi parmi:

- 5 - un copolyester **(A1)** obtenu par une réaction de polycondensation :
 - d'au moins un diol aliphatique (i) ; avec
 - au moins un diacide aromatique (ii) choisi parmi l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique et un de leurs dérivés diesters ou anhydride ; et
 - au moins un diacide aliphatique (iii) ou un de ses dérivés diesters ou
10 anhydride ; et

 - un polyuréthane **(A2)** obtenu par une réaction de polyaddition entre un composé diisocyanate aliphatique (A2.P1) et un copolyester amorphe diol (A2.P2) dont la masse moléculaire moyenne en nombre Mn va de 4000 à 11500 g/mole, ledit copolyester étant obtenu par la réaction de polycondensation telle que définie ci-dessus pour (A1) ; et

- 15 - le composant -NCO est une composition **(B)** comprenant un composé **(B1)** qui inclut 3 groupes terminaux -NCO, et qui est obtenu par la réaction du diisocyanate de méta-xylylène (m-XDI) avec un triol, ledit composé **(B1)** étant :

- ou bien le seul composé compris dans (B) incluant 3 groupes terminaux -NCO;
 - ou bien en mélange avec un autre composé **(B2)** incluant 3 groupes terminaux -

- 20 NCO, (B2) étant dérivé d'un diisocyanate aliphatique et la teneur de (B1) dans ledit mélange étant d'au moins 40 % en poids, sur la base du poids total dudit mélange.

 La composition adhésive bicomposante solvantée telle que définie ci-dessus permet avantageusement d'obtenir, à l'issue d'une durée de réticulation à température ambiante inférieure ou égale à 2 jours, un film complexe qui est exempt de tout risque de formation
25 ultérieure de PAA néfastes pour la santé humaine. En effet les monomères diisocyanates utilisés le cas échéant dans la préparation des composants -NCO et -OH qui la constituent sont des monomères aliphatiques.

 Ladite composition adhésive permet en outre, de façon avantageuse, l'obtention de film duplex qui présente un tack initial supérieur à 2 N/15 mm, permettant la réalisation en ligne
30 d'un film triplex ou quadruplex, sans stockage intermédiaire, respectivement, des films duplex ou triplex.

 Enfin, les films complexes obtenus au moyen de ladite composition adhésive présentent d'excellentes propriétés de cohésion, notamment lorsque l'un des supports dudit film

est un support métallisé, comme par exemple un film d'Aluminium. Ces propriétés de cohésion sont de plus également excellentes après traitement thermique en vue de stérilisation.

L'obtention de ces propriétés pour le film complexe, s'accompagne d'une mise en œuvre aisée de la composition adhésive bi composante correspondante, qu'il s'agisse d'une introduction facile, au moyen d'une pompe, dans la machine de complexage des composants – NCO et –OH en raison de leurs propriétés de viscosité, ou qu'il s'agisse encore de la mise en œuvre, dans la machine de complexage elle-même, de la composition résultant du mélange desdits composants, là encore en raison d'un profil de viscosité approprié, pour ladite composition.

Composition (A) (composant –OH) :

La composition (A) comprend un prépolymère amorphe incluant 2 groupes terminaux –OH (également dénommé diol), qui peut être linéaire ou ramifié, et est choisi parmi le copolyester (A1) et le polyuréthane (A2).

Copolyester diol amorphe (A1) :

Selon un mode de réalisation, le prépolymère amorphe compris dans la composition (A) est le copolyester diol amorphe (A1).

Le copolyester diol amorphe (A1) peut être linéaire ou ramifié et possède une masse molaire moyenne en nombre (également appelée M_n) allant de 8000 à 12000 g/mole, ce qui correspond à un IOH allant de 9,4 à 14 mg KOH/g.

La masse molaire moyenne en nombre M_n est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, acronyme de « Size Exclusion Chromatography » en anglais) qui est également désignée par les termes de chromatographie par perméation de gel (ou par le sigle anglais correspondant GPC). L'étalonnage mis en œuvre est usuellement un étalonnage PEG (PolyEthylèneGlycol) ou PS (PolyStyrène), de préférence PS.

L'indice hydroxyle (noté IOH) du copolyester diol linéaire amorphe (A1), et plus généralement d'un polyol, (noté IOH) représente le nombre de fonctions hydroxyles par gramme de polyol et est exprimé sous la forme du nombre équivalent de milligrammes de potasse (KOH) utilisés dans le dosage des fonctions hydroxyles, déterminé par titrimétrie . selon la norme ISO 14900 :2017. L'IOH est relié à la masse molaire moyenne en nombre M_n par la relation :

$$\text{IOH} = (56,1 \times 2 \times 1000)/M_n$$

Le copolyester diol amorphe (A1) est obtenu par une réaction de polycondensation :

- d'au moins un diol aliphatique (i), avec
- au moins un diacide aromatique (ii) choisi parmi l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique et un de leurs dérivés diesters ou anhydride, ; et
- 5 - au moins un diacide aliphatique (iii) ou un de ses dérivés diesters ou anhydride.

Le diol aliphatique (i) peut être linéaire ou ramifié et est choisi dans le groupe constitué de l'éthylène glycol (CAS : 107-21-1), du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, du tétraéthylène glycol, du 1,2-propanediol, du dipropylène glycol, du tripropylène glycol, du
10 tétrapropylène glycol, du 1,6-hexanediol, du 3-éthyl-2-méthyl-1,5-pentanediol, du 2-éthyl-3-propyl-1,5-pentanediol, du 2,4-diméthyl-3-éthyl-1,5-pentanediol, du 2-éthyl-4-méthyl-3-propyl-1,5-pentadiol, du 2,3-diéthyl-4-méthyl-1,5-pentanediol, du 3-éthyl-2,2,4-triméthyl-1,5-pentadiol, 2,2-diméthyl-4-éthyl-3-propyl-1,5-pentanediol, 2-méthyl-2-propyl-1,5-pentanediol, du 2,4-diméthyl-3-éthyl-2-propyl-1,5-pentanediol, du 2,3-dipropyl-4-éthyl-2-méthyl-1,5-
15 pentanediol, du 2-butyl-2-éthyl-1,5-pentanediol, du 2-butyl-2,3-diéthyl-4-méthyl-1,5-pentanediol, du 2-butyl-2,4-diéthyl-3-propyl-1,5-pentanediol, du 3-butyl-2-propyl-1,5-pentanediol, du 2-méthyl-1,5-pentanediol (CAS : 42856-62-2), du 3-méthyl-1,5-pentanediol (MPD, CAS : 4457-71-0), du 2,2-diméthyl-1,3-pentanediol (CAS : 2157-31-5), du 2,2-diméthyl-1,5-pentanediol (CAS : 3121-82-2), du 3,3-diméthyl-1,5-pentanediol (CAS : 53120-
20 74-4), du 2,3-diméthyl-1,5-pentanediol (CAS : 81554-20-3), du 2,2-diméthyl-1,3-propanediol (Néopentylglycol - NPG, CAS : 126-30-7), du 2,2-diéthyl-1,3-propanediol (CAS : 115-76-4), du 2-méthyl-2-propyl-1,3-propanediol (CAS : 78-26-2), du 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol (CAS : 115-84-4), du 2-méthyl-1,3-propanediol (CAS : 2163-42-0), du 2-benzyloxy-1,3-propanediol (CAS : 14690-00-7), du 2,2-dibenzyl-1,3-propanediol (CAS : 31952-16-6), du 2,2-dibutyl-1,3-propanediol (CAS : 24765-57-9), du 2,2-diisobutyl-1,3-propanediol, du 2,4-diéthyl-1,5-pentanediol, du 2-éthyl-1,6-hexanediol (CAS : 15208-19-2), du 2,5-diméthyl-1,6-hexanediol (CAS : 49623-11-2), du 5-méthyl-2-(1-méthylethyl)-1,3-hexanediol (CAS : 80220-07-1), du 1,4-diméthyl-1,4-butanediol, du 1,5-hexanediol (CAS : 928-40-5), du 3-méthyl-1,6-hexanediol (CAS : 4089-71-8), du 3-tert-butyl-1,6-hexanediol (CAS : 82111-97-5), du 1,3-heptanediol (CAS : 23433-04-7), du 1,2-octanediol (CAS : 1117-86-8), du 1,3-octanediol (CAS : 23433-05-8), du 2,2,7,7-tétraméthyl-1,8-octanediol (CAS : 27143-31-3), du 2-méthyl-1,8-octanediol (CAS : 109359-36-6), du 2,6-diméthyl-1,8-octanediol (CAS : 75656-41-6), du 1,7-octanediol (CAS : 3207-95-2), du 4,4,5,5-tétraméthyl-3,6-dioxa-1,8-octanediol (CAS : 76779-60-7), du 2,2,8,8-tétraméthyl-1,9-Nonanediol (CAS : 85018-58-2), du 1,2-nonanediol

(CAS : 42789-13-9), du 2,8-diméthyl-1,9-nonanediol (CAS : 40326-00-9), du 1,5-nonanediol (CAS : 13686-96-9), du 2,9-diméthyl-2,9-dipropyl-1,10-décanediol (CAS : 85018-64-0), du 2,9-dibutyl-2,9-diméthyl-1,10-décanediol (CAS : 85018-65-1), du 2,9-diméthyl-2,9-dipropyl-1,10-décanediol (CAS : 85018-64-0), du 2,9-diéthyl-2,9-diméthyl-1,10-décanediol (CAS : 85018-63-9), du 2,2,9,9-tétraméthyl-1,10-décanediol (CAS : 35449-36-6), du 2-nonyl-1,10-décanediol (CAS : 48074-20-0), du 1,9-décanediol (CAS : 128705-94-2), du 2,2,6,6,10,10-hexaméthyl-4,8-dioxa-1,11-undécanediol (CAS : 112548-49-9), du 1-phényl-1,11-undécanediol (CAS : 109217-58-5), du 2-octyl-1,11-undécanediol (CAS : 48074-21-1), du 2,10-diéthyl-2,10-diméthyl-1,11-undécanediol (CAS : 85018-66-2), du 2,2,10,10-tétraméthyl-1,11-undécanediol (CAS : 35449-37-7), du 1-phényl-1,11-undécanediol (CAS : 109217-58-5), du 1,2-undécanediol (CAS : 13006-29-6), du 1,2-dodécanediol (CAS : 1119-87-5), du 2,11-dodécanediol (CAS : 33666-71-6), du 2,11-diéthyl-2,11-diméthyl-1,12-dodécanediol (CAS : 85018-68-4), du 2,11-diméthyl-2,11-dipropyl-1,12-dodécanediol (CAS : 85018-69-5), du 2,11-dibutyl-2,11-diméthyl-1,12-dodécanediol (CAS : 85018-70-8), du 2,2,11,11-tétraméthyl-1,12-dodécanediol (CAS : 5658-47-9), du 1,11-dodécanediol (CAS : 80158-99-2), du 11-méthyl-1,7-dodécanediol (CAS : 62870-49-9), du 1,4-dodécanediol (CAS : 38146-95-1), du 1,3-dodécanediol (CAS : 39516-24-0), du 1,10-dodécanediol (CAS : 39516-27-3), du 2,11-diméthyl-2,11-dodécanediol (CAS : 22092-59-7), du 1,5-dodécanediol (CAS : 20999-41-1), du 6,7-dodécanediol (CAS : 91635-53-9), et du cyclohexanedimethanol.

De préférence, le diol (i) est choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triméthylène glycol, l'hexaméthylène glycol, le propylène glycol (ou propane-1,2-diol), le propane-1,3-diol, le butanediol (-1,4, -1,3 ou -1,2), le néopentyl glycol, le 2-méthyl-1,3-propane diol, l'hexane diol ou encore le cyclohexanedimethanol.

Selon une variante préférée, le diol (i) est choisi parmi l'éthylène glycol et le diéthylène glycol.

De manière encore plus préférée, on utilise 2 diols (i) constitués, respectivement, par l'éthylène glycol et le diéthylène glycol.

Parmi les dérivés diesters de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique ou de l'acide phtalique utilisables comme monomères (ii), on peut citer par exemple le diméthyl téréphtalate ou le diméthyl isophtalate. Comme exemple de dérivé anhydride d'un diacide aromatique pour le monomère (ii), on peut citer l'anhydride phtalique.

De préférence, on utilise 2 diacides (ii) constitués, respectivement, par l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique.

Le diacide aliphatique (iii) peut être linéaire ou ramifié et est par exemple choisi parmi l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide cyclohexanedicarboxylique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide 1,10-décanedicarboxylique et l'acide succinique.

De préférence, l'acide adipique est utilisé comme diacide aliphatique (iii).

5 L'homme du métier peut déterminer la nature des comonomères (i), (ii) et (iii) et leur quantité relative de manière à obtenir un copolyester diol (A1) dont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n est dans le domaine indiqué ci-dessus et qui est de plus amorphe, c'est-à-dire dont l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) montre qu'il ne présente pas de point de fusion.

10 Selon un mode de réalisation préféré, la masse moléculaire moyenne en nombre M_n du copolyester diol (A1) est comprise dans un domaine allant de 8980 à 11810 g/mole, correspondant à un IOH allant de 9,5 à 12,5 mg KOH/g.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolyester diol (A1) est obtenu par polycondensation :

- 15 - de 2 diols aliphatiques (i) constitués, respectivement, par l'éthylène glycol et le diéthylène glycol ; avec
- 2 diacides (ii) constitués, respectivement, par l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique ; et
- de l'acide adipique en tant que diacide aliphatique (iii).

20 Lorsque certains parmi les monomères (ii) et éventuellement (iii) sont des dérivés diesters, comme par exemple des dérivés diesters méthyliques ou éthyliques, lesdits monomères sont, dans une 1^{ère} étape, mélangés avec un ou plusieurs monomères diols (i), ledit mélange étant porté à une température pouvant aller jusqu'à 190°C, de manière à réaliser, de préférence en présence d'un catalyseur à base de titane ou de zinc, une réaction de transestérification et

25 éliminer le méthanol ou l'éthanol formé. Dans une 2^{ème} étape, les monomères (ii) et éventuellement (iii) qui sont des diacides sont ajoutés, en mélange avec un ou plusieurs monomères diols (i), le milieu réactionnel étant porté à une température pouvant aller jusqu'à 230°C, de manière à réaliser la réaction d'estérification et éliminer l'eau formée. Enfin, dans

30 une 3^{ème} étape, la pression est abaissée à une valeur inférieure à environ 5 mbar, et le milieu réactionnel est porté à une température plus élevée, jusqu'à une valeur voisine de 250°C, afin d'augmenter la longueur des chaînes des copolyesters pour atteindre un IOH compris dans le domaine indiqué précédemment.

Polyuréthane diol amorphe (A2) :

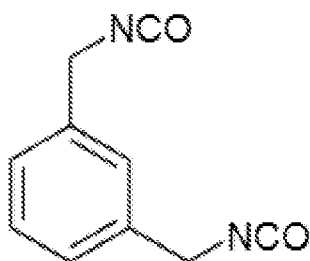
Selon un mode de réalisation, le prépolymère amorphe compris dans la composition (A) est le polyuréthane diol amorphe (A2).

Le polyuréthane diol amorphe (A2) peut être linéaire ou ramifié et possède une masse moléculaire moyenne en nombre M_n allant de 8000 à 12000 g/mole. Il est obtenu par une réaction de polyaddition entre un composé diisocyanate aliphatique (A2.P1) et un excès stœchiométrique d'un copolyester amorphe diol (A2.P2), linéaire ou ramifié, dont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n va de 4000 à 11500 g/mole et qui est obtenu par la réaction de polycondensation telle que définie ci-dessus pour (A1).

Le composé diisocyanate aliphatique (A2.P1) est avantageusement choisi parmi le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate de méta-xylylène (m-XDI), le diisocyanate de méta-xylylène hydrogéné (m-H6XDI), le diisocyanate de pentaméthylène (PDI) et le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI). Ces différents diisocyanates sont largement disponibles au plan commercial. Le diisocyanate de méta-xylylène (m-XDI) est par exemple disponible sous la dénomination TAKENATE® 500 auprès de MITSUI CHEMICALS. Le diisocyanate de méta-xylylène hydrogéné (m-H6XDI) également dénommé bis(isocyanatomethyl) cyclohexane est par exemple disponible sous la dénomination TAKENATE® 600 auprès de MITSUI CHEMICALS.

Selon une variante préférée, le composé diisocyanate aliphatique (A2.P1) est le diisocyanate d'isophorone (IPDI).

On entend, dans le présent texte, par composé diisocyanate aliphatique un composé hydrocarboné de faible masse molaire (inférieure à 300 g/mol) possédant deux groupes isocyanate, lequel composé est soit non aromatique soit tel que aucun des groupes NCO n'est relié par une liaison covalente à un atome de carbone faisant partie d'un cycle hydrocarboné aromatique tel qu'un groupe phényle. Au sens de cette définition, le m-XDI, de formule :



est ainsi un diisocyanate aliphatique.

On entend donc, dans le présent texte, par composé diisocyanate aromatique un composé hydrocarboné de faible masse molaire (inférieure à 300 g/mol) possédant deux groupes isocyanate, lequel composé est aromatique et tel que tous les groupes NCO sont reliés

par une liaison covalente à un atome de carbone faisant partie du cycle hydrocarboné aromatique.

Les quantités de composé diisocyanate aliphatique (A2.P1) et de copolyester diol linéaire (A2.P2) mises en œuvre dans la réaction de polyaddition sont telles que le rapport équivalent molaire -NCO/-OH est inférieur ou égal à 0,5, de préférence inférieur ou égal à 0,4, de préférence inférieur ou égal à 0,3, de préférence inférieur ou égal à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,1. On entend par rapport équivalent molaire -NCO/-OH le rapport du nombre équivalent de groupes -NCO présents dans le composé diisocyanate aliphatique (A2.P1) sur le nombre équivalent de groupes -OH présents dans le copolyester diol amorphe (A2.P2).

La réaction de polyaddition s'effectue généralement à une température comprise entre 70 et 85°C pendant une durée de quelques heures, éventuellement en présence d'un catalyseur.

Le polyuréthane diol amorphe, linéaire ou ramifié, obtenu à l'issue de cette réaction possède une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise dans un domaine allant de 8000 à 12000 g/mole, de préférence de 8980 à 11810 g/mole.

Composition (B) (composant -NCO) :

La composition (B) comprend un composé (B1) incluant 3 groupes terminaux -NCO, qui est obtenu par la réaction du diisocyanate de méta-xylylène (m-XDI) avec un triol, ledit composé (B1) étant :

- ou bien le seul composé compris dans (B) incluant 3 groupes terminaux -NCO;
- ou bien en mélange avec un autre composé (B2) incluant 3 groupes terminaux -NCO, (B2) étant dérivé d'un diisocyanate aliphatique et la teneur de (B1) dans ledit mélange étant d'au moins 40 % en poids, sur la base du poids total dudit mélange.

De préférence, ledit composé (B2) est autre que le produit de la réaction du m-XDI avec un triol.

Selon un 1^{er} mode de réalisation, la composition (B) comprend le composé (B1) comme seul composé trifonctionnel.

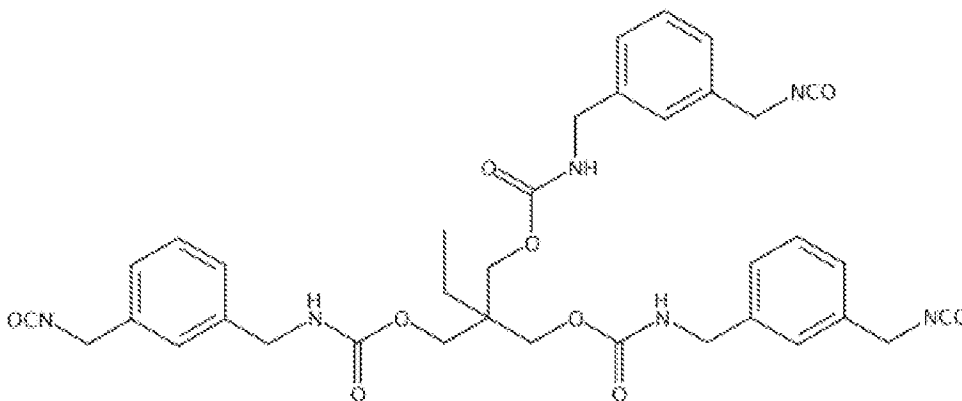
Ledit composé (B1), également qualifié d'adduit de m-XDI et de triol, est obtenu par une réaction d'addition mettant en œuvre lesdits composés. Les modalités d'une telle réaction d'addition sont par exemple décrites dans la demande de brevet EP3101044 de MITSUI CHEMICALS.

Le triol mis en œuvre est, de préférence un triméthylolalcane comprenant un alcane comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et 3 groupes méthylol tel que par exemple le

trimethylolmethane, le trimethylolethane, le trimethylolpropane, le tri-methyloln-butane, le trimethylolisobutane, le trimethylols-butane, le trimethylolt-butane, le trimethylolpentane, le trimethylolhexane, le trimethylolheptane, le trimethyloloctane, le trimethylolnonane, le trimethyloldecane, le trimethylolundecane, et le trimethyloldo-decane.

5 De manière plus préférée, parmi les triols utilisables pour obtenir l'adduit de m-XDI et de triol, on peut citer le Glycérol de formule $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, le Triméthylolméthane (TMM) de formule $\text{HC}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$, le Triméthyloléthane (TME) de formule $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$ et le Triméthylolpropane (TMP) de formule $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$.

10 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le composé (B1) est l'adduit de m-XDI et de TMP, de formule :



Des adduits de m-XDI et de triol sont également disponibles au plan commercial.

15 On peut citer par exemple l'adduit de m-XDI et de TMP disponible, en solution dans l'acétate d'éthyle à 75 %, auprès de la société MITSUI CHEMICALS sous la dénomination TAKENATE® D-110N. L'adduit de m-H6XDI et de TMP est également disponible, en solution dans l'acétate d'éthyle à 75 %, auprès de la société MITSUI CHEMICALS sous la dénomination TAKENATE® D-120N.

20 Selon un 2^{ème} mode de réalisation, la composition (B) comprend un mélange du composé (B1) et d'un autre composé (B2) incluant 3 groupes terminaux -NCO, qui est un dérivé d'un diisocyanate aliphatique.

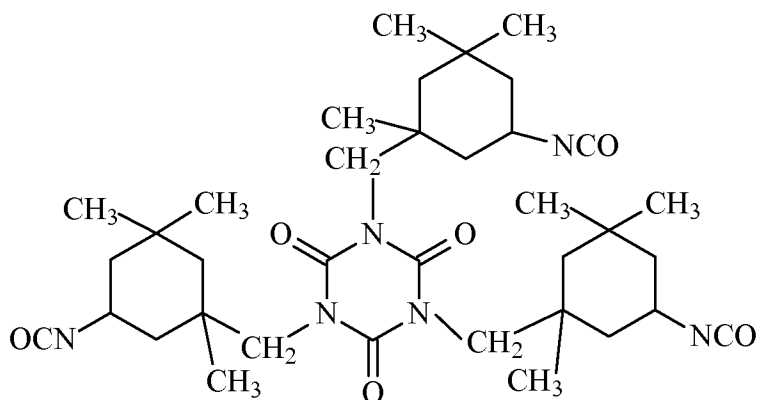
25 Selon une variante préférée, ledit diisocyanate aliphatique est choisi parmi le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), le diisocyanate de pentaméthylène (PDI), le diisocyanate de méta-xylylène (m-XDI), le diisocyanate de méta-xylylène hydrogéné (m-H6XDI).

Selon une autre variante préférée du 2^{ème} mode de réalisation, ledit dérivé **(B2)** est choisi parmi :

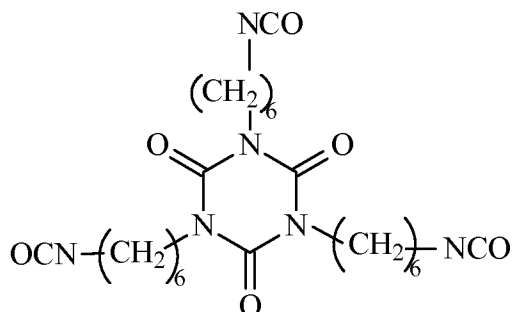
- l'isocyanurate (B2-1) dudit diisocyanate aliphatique ; et
- l'adduit (B2-2) dudit diisocyanate aliphatique et d'un triol.

5 L'isocyanurate (B2-1) peut également être dénommé comme le trimère cyclique dudit diisocyanate aliphatique. Il est ainsi avantageusement choisi parmi les composés de la liste suivante :

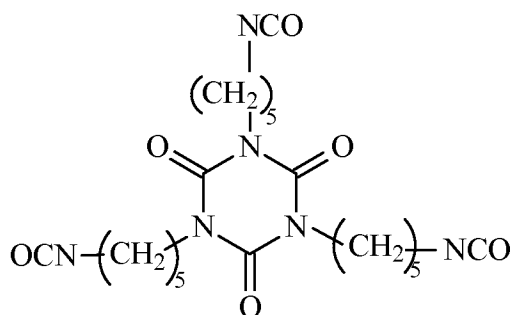
- l'isocyanurate d'IPDI, de formule :



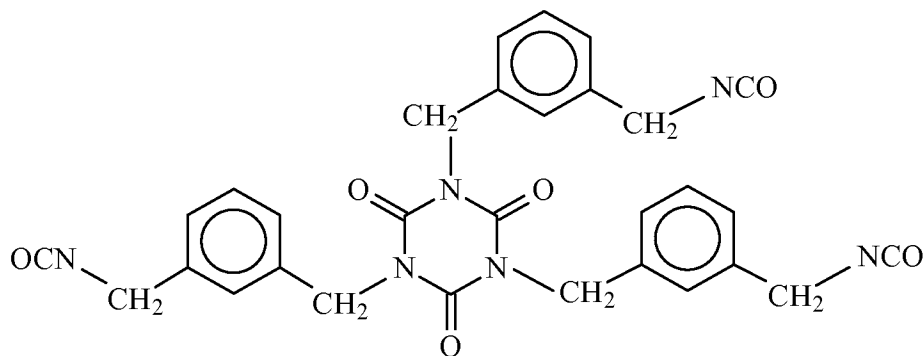
- 10 - l'isocyanurate d'HDI, de formule :



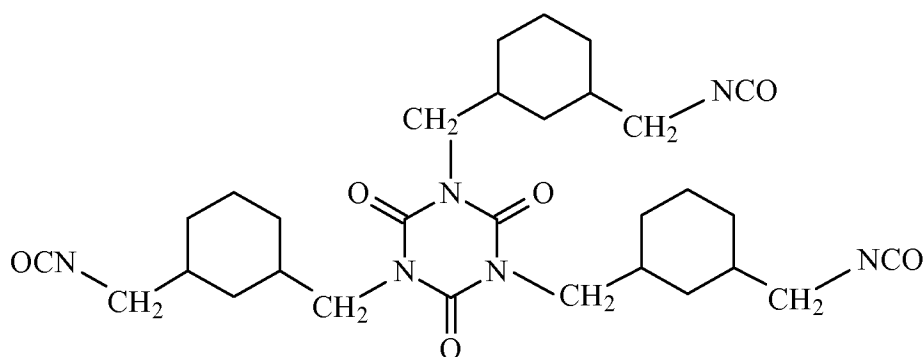
- l'isocyanurate de PDI, de formule :



- 15 - l'isocyanurate de m-XDI, de formule :



- l'isocyanurate de m-H6XDI de formule :



5

Ces isocyanurates sont généralement obtenus par une réaction de trimérisation des diisocyanates correspondants, telle que décrite par exemple dans les demandes de brevet EP 0047452 ou US 8097691 de BAYER.

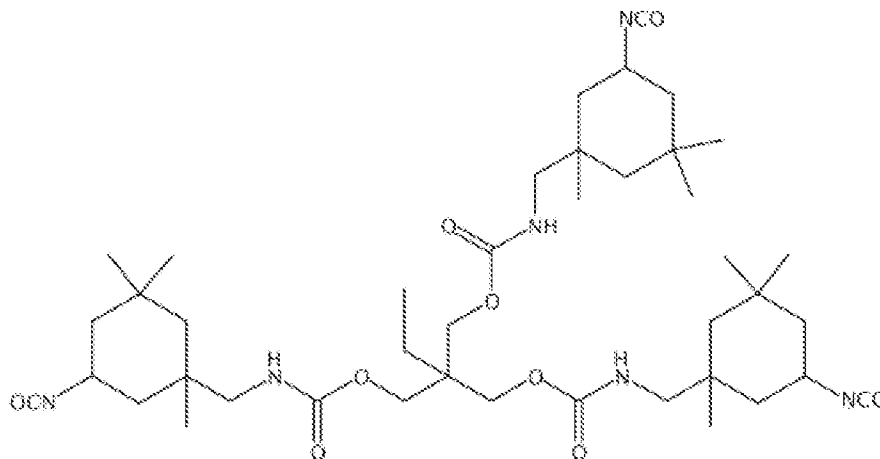
Certains isocyanurates sont également disponibles industriellement, comme par exemple l'isocyanurate d'IPDI (ou trimère cyclique d'IPDI) auprès de la société EVONIK, sous la dénomination VESTANAT[®] T1890/100, qui est un produit sans solvant.

L'adduit (B2-2) du diisocyanate aliphatique et d'un triol mentionné précédemment peut être obtenu à partir d'un triol qui est tel que défini précédemment pour (B1).

Un adduit (B2-2) obtenu avec le Triméthylolpropane (TMP) est préféré.

L'adduit (B2-2) constitué de l'adduit d'IPDI et de TMP est particulièrement intéressant (CAS Number : 68975-82-6).

Ce dernier adduit répond à la formule :



Il est disponible industriellement auprès de la société ALFA-CHEMISTRY sous la dénomination : 2-Ethyl-2-[[[(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexyl)methyl]amino]carbonyl]oxy]methyl]propylene[(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate (référence ACM68975826).

Ces adduits sont généralement obtenus par une réaction d'addition des diisocyanates correspondants sur des triols selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet EP3101044 de MITSUI CHEMICALS.

Selon une variante davantage préférée, le diisocyanate aliphatique dont est dérivé le composé (B2) est le diisocyanate d'isophorone (IPDI).

Selon une variante encore plus préférée de ce 2nd mode de réalisation, la composition (B) comprend un mélange de :

- l'adduit (B1) de m-XDI et de Triméthylolpropane (TMP) ; et de
- l'isocyanurate d'IPDI en tant que composé (B2).

Lorsque, conformément au 2^{ème} mode de réalisation de l'invention, la composition (B) comprend un mélange du composé (B1) et d'un autre composé (B2) comprenant 3 groupes terminaux -NCO, la teneur de (B1) dans le mélange (B1) + (B2) est d'au moins 40 % poids/poids. Ladite teneur est exprimée en poids de (B1) sur la base du poids total dudit mélange et est désignée ci-après par le libellé : rapport pondéral (B1)/[(B1) + (B2)].

Le rapport pondéral (B1)/[(B1) + (B2)] est de préférence d'au moins 50 % poids/poids et encore plus préférentiellement de 60 % poids/poids, une limite minimale de 65 % poids/poids étant particulièrement avantageuse.

Selon une variante tout particulièrement préférée, le rapport pondéral (B1)/[(B1) + (B2)] est compris dans un domaine allant de 40 % à 80 % poids/poids, de préférence de 50 à 80 %, et encore plus préférentiellement de 60 à 80 %. La résistance à la stérilisation d'un quadruplex PET/ALU/OPA/cPP est alors particulièrement améliorée.

Composition adhésive bicomposante :

Ladite composition adhésive comprend, de manière préférée, un promoteur d'adhésion choisi parmi un aminosilane ou un uréidosilane, de préférence un aminosilane qui peut être
 5 compris dans le composant –NCO ou dans le composant –OH, de préférence dans le composant –OH.

Ledit promoteur est par exemple avantageusement choisi parmi ceux listés dans le tableau ci-dessous qui sont disponibles auprès de MOMENTIVE:

Nom commercial	Nom chimique	N° CAS
Silquest® A-1100	Aminopropyltriethoxysilane	919-30-2
Silquest® A-1110	Aminopropyltrimethoxysilane	13822-56-5
Silquest® A-1170	Bis(3-trimethoxysilyl)propylamine	82985-35-1
Silquest® A-1120	Aminoethylaminopropyltrimethoxysilane	1760-24-6
Silquest® A-1130	Diethylenetriaminopropyltrimethoxysilane	35141-30-1
Silquest® A-1524	gamma-ureidopropyltrimethoxysilane	35141-30-1

Un aminosilane est préféré en tant que promoteur d'adhésion.

10 La teneur dudit promoteur d'adhésion peut varier de 0,5 à 5 % en poids, sur la base du poids total de la composition (A) ou (B).

Selon une variante davantage préférée, le promoteur d'adhésion est l'aminopropyltriméthoxysilane.

La composition (A) (composant –OH) comprend le prépolymère amorphe, linéaire ou
 15 ramifié, choisi parmi (A1) et (A2) en solution dans un solvant organique.

Ce dernier peut être un ester tel que l'acétate d'éthyle et l'acétate de butyle, une cétone telle que la méthyléthylcétone et la méthylisobutylcétone, et un composé aromatique telle que le toluène et le xylène.

La quantité de solvant est ajustée par dilution de manière à obtenir une spécialité
 20 destinée aux complexeurs qui soit la plus concentrée possible ; une quantité d'extrait sec comprise 55 et 65 % en poids/poids étant généralement rencontrée dans la pratique.

La composition (B) (composant –NCO) comprend le composé (B1) et éventuellement (B2) également en solution dans un solvant organique dont la nature et la quantité sont tels que définis pour la composition (A).

Les compositions (A) et (B) sont préparées par simple mélange de leurs ingrédients à température ambiante, si nécessaire sous agitation.

La viscosité mesurée à 23°C de chacun des 2 composants –NCO et –OH est avantageusement inférieure ou égale à 10 Pa.s, de préférence à 5 Pa.s. Ladite viscosité est également mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon la norme ISO 2555, publiée en 1999. Chacun des 2 composants, qui sont en pratique stockés séparément dans des réservoirs de capacité appropriée (par exemple des fûts de 200 l), peut être ainsi commodément introduit au moyen d'une pompe dans la machine de complexage.

Les quantités des composants –NCO et –OH de la composition adhésive bicomposante selon l'invention sont telles que le rapport équivalent molaire –NCO / –OH est compris dans un domaine allant de 3 à 5, de préférence de 3,5 à 4,5. On entend par rapport équivalent molaire –NCO/–OH le rapport du nombre équivalent de groupes –NCO (présents dans le composant –NCO) sur le nombre équivalent de groupes –OH (présents dans le composant –OH).

Le mélange des composants –NCO et –OH, dans le rapport indiqué, est réalisé à température ambiante par l'opérateur de la machine de complexage, préalablement à sa mise en route. La viscosité de la composition adhésive ainsi obtenue peut être ajustée par simple rajout de solvant, résultant en une quantité finale d'extrait sec de la composition adhésive qui peut varier en pratique de 30 à 40 % poids/poids. La composition adhésive ainsi obtenue est tout à fait adaptée à sa mise en œuvre dans une machine de complexage et à un fonctionnement correct de celle-ci.

La composition adhésive bicomposante selon l'invention peut en outre comprendre des additifs pouvant être compris dans le composant –NCO et/ou dans le composant –OH, tels que des additifs rhéologiques, des catalyseurs ou encore des plastifiants. La teneur totale de ces additifs optionnels, dans chacun des composants –NCO et/ou –OH, peut aller jusqu'à 2 % en poids, sur la base du poids total du composant considéré.

Ainsi, et selon une variante préférée, la composition adhésive bicomposante selon l'invention est telle que la composition (A) est constituée d'une solution organique :

- du prépolymère amorphe choisi parmi (A1) et (A2), et
- éventuellement d'un promoteur d'adhésion présent à raison de 0,5 à 5 % en poids, sur la base du poids total de la composition (A), et
- éventuellement d'additifs optionnels présents à raison de jusqu'à 2 % en poids, sur la base du poids total de la composition (A).

Selon une autre variante préférée, la composition adhésive bicomposante selon l'invention est telle que la composition (B) est constituée d'une solution organique :

- du composé (B1) seul ou en mélange avec le composé (B2), et
- éventuellement d'un promoteur d'adhésion présent à raison de 0,5 à 5 % en poids, sur la base du poids total de la composition (B), et
- éventuellement d'additifs optionnels présents à raison de jusqu'à 2 % en poids, sur la base du poids total de la composition (B).

Selon une variante davantage préférée, les additifs optionnels présents dans la composition (A) et/ou la composition (B) sont choisis parmi des additifs rhéologiques, des catalyseurs ou encore des plastifiants.

Film multicouche :

L'invention concerne également un film multicouche (ou complexe) comprenant 2 couches minces de matériau liées entre elles par une couche continue, caractérisé en ce que ladite couche est constituée par la composition adhésive bicomposante selon l'invention à l'état réticulé, à raison d'une quantité inférieure à 7 g/m².

Selon une variante de l'invention, ladite quantité est comprise dans un domaine allant de 0,5 à 5 g/m², et de préférence allant de 1 à 4 g/m².

Les matériaux dont sont constituées les couches minces entourant la couche adhésive sont généralement choisis parmi le papier, un métal, comme par exemple l'aluminium ou les polymères thermoplastiques tels que :

- le polyéthylène (PE),
- le polypropylène (PP), et notamment le polypropylène coulé (« cast » en anglais) abrégé en cPP,
- un copolymère à base d'éthylène et de propylène,
- le polyamide (PA), et notamment le polyamide bi-orienté (ou OPA ou boPA)
- le polyéthylène téréphtalate (PET), ou encore
- un copolymère à base d'éthylène comme par exemple un copolymère greffé anhydride maléïque, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH), un copolymère d'éthylène et d'un acrylate d'alkyle tel que l'acrylate de méthyle (EMA) ou de butyle (EBA),
- le polystyrène (PS),

- le polychlorure de vinyle (PVC),
- le polyfluorure de vinylidène (PVDF),
- un polymère ou copolymère d'acide lactique (PLA), ou
- un polyhydroxyalkanoate (PHA).

5 Les matériaux choisis préférentiellement pour constituer les couches minces entourant la couche adhésive sont le l'aluminium, le PE, le PP, le PET et le PA.

On peut également citer une couche mince constituée d'un polymère thermoplastique, préférentiellement de PE, PP ou PET, recouverte d'une couche de moins de 1 μm d'aluminium, d'alumine ou de silice SiO_x . Une couche mince revêtue d'une telle couche est, par exemple,
10 notée $\text{PET}_{\text{SiO}_x}$.

L'épaisseur des 2 couches minces adjacentes à la couche adhésive et des autres couches mises en œuvre dans le film multicouche selon l'invention est susceptible de varier dans un large domaine allant de 5 à 150 μm , de préférence de 7 à 80 μm . L'épaisseur totale dudit film est susceptible de varier également dans un large domaine allant de 20 à 400 μm .

15 Selon une variante préférée, le film comprend 2 à 4 couches minces de matériaux, le dit film étant alors dénommé, respectivement duplex, triplex ou quadruplex.

Selon un mode de réalisation, le dit film est choisi parmi :

- un film duplex : boPA/cPP ;
- un film triplex : PET/ALU/cPP ou $\text{PET}_{\text{SiO}_x}$ /boPA/cPP ; ou encore
- 20 - un film quadruplex : PET/ALU/boPA/cPP.

Dans le cas d'un film triplex, quadruplex ou plus généralement d'un film multiplex comprenant plusieurs couches minces de matériau (ou films individuels), chaque paire de couches minces de matériau adjacentes est liée par une couche de composition adhésive.

L'invention concerne encore un procédé de préparation en continu du film
25 multicouche tel que défini précédemment, comprenant les étapes séquentielles de :

(i) combinaison des composants $-\text{NCO}$ et $-\text{OH}$, et, le cas échéant, dilution avec un solvant, pour former un mélange adhésif ;

(ii) enduction par ledit mélange adhésif d'une première couche mince de matériau sous la forme d'une couche substantiellement continue ;

30 (iii) évaporation du solvant organique ;

(iv) contrecollage d'une seconde couche mince sur la première couche mince enduite conformément à l'étape (ii), puis

(v) réticulation du mélange adhésif.

Lorsque le film multicouche est un film triplex A/B/C :

- on prépare dans une 1^{ère} étape le duplex A/B conformément au dit procédé, puis
- on répète les étapes (i), (ii), (iii) et (iv) en utilisant comme 1^{ère} couche mince de matériau ledit duplex A/B, et comme 2^{nde} couche mince le film C.

Un tel film triplex A/B/C peut être obtenu, selon une première variante, en récupérant la bobine de film duplex A/B obtenue en fin de 1^{ère} étape, et en l'utilisant pour alimenter la machine de complexage en combinaison avec la bobine de film C. Selon une seconde variante, l'enduction de la couche A, le contrecollage de la couche B, puis l'enduction du duplex A/B et le contrecollage de la couche C sont réalisés directement en ligne, par une machine de complexage adaptée à un tel triplexage en ligne.

L'invention concerne enfin l'utilisation du film multicouche selon l'invention pour la fabrication d'emballages flexibles. Les films complexes selon l'invention sont en effet utilisables pour la fabrication d'emballages flexibles les plus divers, qui sont mis en forme puis fermés (après l'étape de conditionnement du produit destiné au consommateur) par des techniques de thermoscellage (ou thermosoudage).

Selon une variante préférée, les films multicouches selon l'invention sont utilisés pour la fabrication d'emballages flexibles destinés à des traitements de stérilisation, tels que la stérilisation des produits alimentaires conditionnés dans lesdits emballages flexibles.

L'invention est à présent décrite dans les exemples de réalisation suivants qui sont donnés à titre purement illustratif, et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

Exemple 1 (référence) : Composant –OH - Préparation d'une composition (A) comprenant un copolyester diol amorphe (A1) et l'aminopropyltriméthoxysilane :

On prépare tout d'abord, selon le mode opératoire indiqué ci-après, un copolyester diol amorphe linéaire (A1).

Dans un réacteur fermé de 1 litre, équipé d'une agitation, d'une colonne de distillation, de moyens de chauffe, d'un thermomètre et relié à une pompe à vide, on introduit 35,120 g de monoéthylène glycol et 154,435 g de diéthylène glycol.

Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 120°C, on introduit dans le réacteur : 76,190 g d'acide adipique, 170,035 g d'acide isophtalique, 64,165 g d'acide téréphtalique et 0,035 g d'un catalyseur à base d'un chelate de titane (TYZOR[®] LA de la société DuPont).

Ensuite une rampe de température est programmée afin d'atteindre une température de 230°C en 3h. On mesure ensuite l'indice d'acide (I_a). La réaction est stoppée lorsque l'indice d'acide I_a est inférieur à 25 mg KOH/g.

0,020 g d'un catalyseur à base de titane (de formule $(nBuO)_4Ti$, TYZOR[®] TnBT de la société DuPont) est alors introduit, puis le réacteur est mis sous vide (atteinte de 15 mbar en 2h) et le mélange réactionnel est chauffé à 240°C.

On procède à des mesures de l' I_a et de la viscosité brookfield à 180°C. La réaction est stoppée lorsque l' I_a est inférieur à 3 mg KOH/g et lorsque la viscosité est comprise entre 8000 et 9000 mPa.s.

Le copolyester diol obtenu est ensuite refroidi à 200°C puis est coulé lentement dans l'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation, pour former une solution à 59,47 % poids/poids.

L'IOH du copolyester diol ainsi obtenu a été mesuré selon la norme ISO 14900:2017 et est égal à 10 mg KOH/g, correspondant à un M_n de 11220 g/mole.

Le Silquest[®] A1110 est rajouté dans ladite solution, en tant que promoteur d'adhésion, après refroidissement à 45°C et à une teneur de 0,89 % poids/poids.

La teneur pondérale en fonctions –OH du composant –OH est de 0,18 % poids/poids.

La viscosité Brookfield à 23°C du composant –OH est de 5 Pa.s.

Exemple 2 (référence) : Composant –NCO – Préparation d'une solution (B) dans l'acétate d'éthyle de l'adduit (B1) de m-XDI et de Triméthylolpropane (TMP) :

On utilise pour l'adduit (B1) de m-XDI et de TMP le produit TAKENATE[®] D-110N commercialisé par la société MITSUI CHEMICALS qui est une solution dudit adduit à 75 % poids/poids dans l'acétate d'éthyle et dont la teneur en fonction –NCO, exprimée en % poids/poids, est de 11,5 %.

Ledit produit TAKENATE[®] D-110N est simplement introduit à température ambiante dans un réacteur en verre maintenu sous agitation et sous azote ; la teneur en ingrédient (B1) de la solution (B) est indiquée dans le tableau 1, exprimée en % poids/poids.

La viscosité Brookfield à 23°C est mesurée et la valeur obtenue est indiquée dans le tableau 1.

La teneur pondérale en % poids/poids en fonction –NCO est également indiquée dans le tableau 1.

Exemple 3 (référence) : Composant –NCO – Préparation d'une solution (B) dans l'acétate d'éthyle de l'adduit (B1) de m-XDI et de TMP, et de l'isocyanurate d'IPDI (B2) :

On utilise pour l'isocyanurate d'IPDI le produit VESTANAT[®] T1890/100 commercialisé par la société EVONIK, qui est exempt de solvant et dont la teneur exprimée en
5 % poids/poids en fonction –NCO est de 17,3 %.

L'adduit (B1) de m-XDI et de TMP est toujours le TAKENATE[®] D-110N.

Dans un réacteur en verre maintenu sous agitation constante et sous azote, l'isocyanurate d'IPDI (B2) est dissous dans de l'acétate d'éthyle préalablement chauffé à 50°C. Après sa dissolution totale, l'adduit (B1) de m-XDI et de TMP est introduit dans le mélange à
10 la même température.

Le mélange est maintenu à 70°C et homogénéisé durant 30 minutes.

On obtient une solution dont les teneurs en ingrédients sont indiquées dans le tableau
1.

La viscosité Brookfield à 23°C est mesurée et la valeur obtenue est indiquée dans le
15 tableau 1.

La teneur pondérale en % poids/poids en fonction –NCO est mesurée selon la norme NF T52-132 et reportée dans le tableau 1.

Le rapport pondéral (B1)/[(B1) + (B2)] est également indiqué dans le tableau 1.

20 **Exemple 4 à 5 (référence) et 6 (comparatif): Composant –NCO –** Préparation de solutions (B) dans l'acétate d'éthyle de l'adduit (B1) de m-XDI et de TMP, et de l'isocyanurate d'IPDI (B2) :

On répète l'exemple 3 pour différentes teneurs en (B1) et (B2).

La viscosité Brookfield à 23°C, le rapport pondéral (B1)/[(B1) + (B2)] et la teneur
25 pondérale en % poids/poids en fonction –NCO sont également reportés dans le tableau 1.

Exemple 1/2 (selon l'invention) : Composition adhésive bicomposante obtenue par mélange du composant –OH de l'exemple 1 et du composant –NCO de l'exemple 2 :

Le composant –OH de l'exemple 1 est mélangé au composant –NCO de l'exemple 2
30 à raison d'un rapport équivalent molaire –NCO/-OH égal à 4,13, ce qui correspond à un rapport pondéral : composant –NCO/composant –OH égal à 100 g de composant –OH pour 16 g de composant –NCO.

Le mélange est effectué à température ambiante dans le bac d'alimentation de la machine de complexage, via une unité de mélange et un mélangeur statique.

Les données constitutives de la composition adhésive bicomposante sont reportées dans le tableau 2.

5

Exemples 1/3, 1/4 et 1/5 (selon l'invention) et 1/6 (comparatif): Compositions adhésives bicomposantes

L'exemple 1/2 précédent est répété en remplaçant le composant –NCO de l'exemple 2 par le composant –NCO des exemples, respectivement, 3, 4, 5 et 6.

10

Les valeurs du rapport équivalent molaire –NCO/-OH, du rapport pondéral : composant –NCO/composant –OH sont également reportées dans le tableau 2.

Exemple 7 (selon l'invention): Film duplex boPA/cPP

On prépare un film duplex constitué d'un film de boPA et d'un film de cPP liés par une
15 couche de composition adhésive.

On utilise un film de polyamide biorienté d'épaisseur 15 µm et un film de polypropylène coulé d'épaisseur 60 µm.

Ce film duplex est obtenu en alimentant le bac d'une machine de complexage de type Nordmeccanica par la composition adhésive bicomposante, pour chacun des exemples 1/2 à
20 1/6.

Ladite machine de complexage est pourvue d'un dispositif d'enduction de type rouleau avec bac ouvert, fonctionnant à la température ambiante et à une vitesse de défilement de 50 m/minute ; la couche adhésive liant les films de boPA et de cPP présente une épaisseur d'environ 3,5 µm correspondant à environ 3,5 g/m² de composition adhésive.

25 Ce film duplex est soumis aux tests suivants.

A. Détermination de la durée de réticulation :

A.1. Principe du test :

Ce test a pour but de mesurer la durée (exprimée en jours) nécessaire à la réticulation
30 de l'adhésif bicomposant constitutif de la couche adhésive du film duplex, à compter de la fabrication dudit film par complexage.

Cette durée est évaluée par le nombre de jours nécessaire pour que le film soit suffisamment cohésif, et, plus précisément, pour que la cohésion dudit film, mesurée par le test de pelage à 180° (décrit ci-après), soit supérieure à une valeur de référence égale à 3 N/15 mm.

A.2. Echantillonnage du film :

Immédiatement après sa fabrication, le film duplex est stocké à une température de 23°C et sous une atmosphère à 50 % d'humidité relative (HR).

Un échantillon est prélevé chaque jour sur le film duplex ainsi stocké et est soumis au test de pelage à 180°.

A.3. Description du test de pelage à 180° :

Le test de pelage à 180° est tel que décrit dans la norme française NF T 54-122. Le principe de ce test consiste en la détermination de la force nécessaire à la séparation (ou pelage) de 2 couches individuelles de films liées par l'adhésif bicomposant.

Une éprouvette de forme rectangulaire de 15 mm de large et d'environ 10 cm de long est découpée dans le film duplex. On décolle manuellement à partir de l'extrémité de cette éprouvette, et sur environ 2 cm, les 2 couches individuelles de film comprises dans cette bande et les 2 extrémités libres ainsi obtenues sont fixées sur deux dispositifs d'attache reliés, respectivement, à une partie fixe et une partie mobile d'un appareil de traction qui sont situées sur un axe vertical.

Alors qu'un mécanisme d'entraînement communique à la partie mobile une vitesse uniforme de 100 mm/minute, conduisant au décollement des 2 couches dont les extrémités décollées se déplacent progressivement selon un axe vertical en formant un angle de 180°, la partie fixe -reliée à un dynamomètre- mesure la force qui est supportée par l'éprouvette ainsi maintenue, et qui est exprimée en N/15mm.

A.4. Résultat :

La durée de réticulation est indiquée en jour, pour chacune des compositions adhésives bicomposantes 1/2 à 1/6, dans le tableau 2.

B. Détermination du collant initial :

Le collant initial est évalué par mesure de la cohésion du film duplex immédiatement après sa fabrication, au moyen du test de pelage à 180°C décrit précédemment au § A.3.

Le résultat est indiqué en N/15 mm dans le tableau 2, pour chacune des compositions adhésives bicomposantes 1/2 à 1/6.

Les valeurs obtenues sont supérieures à 2 N/15 mm, et correspondent ainsi à un tack initial tout à fait satisfaisant.

Exemple 8 (selon l'invention) : Film triplex PET/ALU/cPP

On prépare un film triplex constitué d'un premier film en PET, d'un second film en aluminium et d'un troisième film en cPP liés au niveau de chaque interface par une couche de composition adhésive.

On utilise un film de PolyÉthylèneTéréphtalate d'épaisseur 12 μm , un film
5 d'aluminium d'épaisseur 7 μm et un film de PolyPropylène coulé d'épaisseur 60 μm .

Ce film triplex est obtenu selon un procédé séquentiel en alimentant le bac d'une machine de complexage de type Nordmeccanica par la composition adhésive bicomposante, pour chacun des exemples 1/2 à 1/6.

Ladite machine de complexage est pourvue d'un dispositif d'enduction de type rouleau
10 avec bac ouvert, fonctionnant à la température ambiante et à une vitesse de défilement de 50 m/minute. La couche adhésive liant les 3 films au niveau de chaque interface PET/ALU et ALU/cPP présente une épaisseur d'environ 3,5 μm correspondant à environ 3,5 g/m^2 de composition adhésive.

Ce film triplex est soumis au test de résistance à la stérilisation décrit ci-dessous.

15

Résistance à la stérilisation :

Le film triplex est après sa fabrication placé durant 7 jours dans une enceinte climatique maintenue à une température de 40°C.

On prélève alors un échantillon de forme rectangulaire et de format A4 (dimensions
20 21 x 29,7 cm), qui est plié en 2 dans le sens de la longueur, en exerçant une pression manuelle sur le pli.

Cet échantillon est placé dans un autoclave à 135°C en phase vapeur durant une heure pour simuler un traitement de stérilisation.

L'échantillon est ensuite maintenu à température ambiante durant 1 heure et l'on
25 procède ensuite à la mesure de la cohésion de l'interface PET/ALU du film, au moyen du test de pelage à 180°C décrit précédemment au § A.3.

Le résultat est indiqué en N/15 mm dans le tableau 2, pour chacune des compositions adhésives bicomposantes 1/2 à 1/6.

Ces opérations sont répétées sur un autre échantillon du film pour déterminer la
30 cohésion de l'interface ALU/cPP.

Les valeurs obtenues sont toutes supérieures à 3 N/15 mm, correspondant ainsi à une résistance à la stérilisation du triplex tout à fait satisfaisante.

Exemple 9 (selon l'invention) : Film triplex PET_{SiOx}/boPA/cPP

On répète l'exemple 8 en utilisant un film de PET d'épaisseur 12 µm enduit d'un revêtement de silice SiOx d'épaisseur inférieure à 0,1 µm, un film de polyamide biorienté d'épaisseur 15 µm et un film de polypropylène coulé d'épaisseur 60 µm. Le film PET_{SiOx} est par exemple disponible auprès de la société AMCOR sous la marque CERAMIS®.

Les résultats du test de résistance à la stérilisation sont reportés dans le Tableau 2.

Les valeurs obtenues à l'interface boPA/cPP sont supérieures à 3 N/15 mm, et tout à fait satisfaisantes.

Les valeurs obtenues à l'interface PET_{SiOx}/boPA sont supérieures à 2 N/15 mm, ce qui est considéré également comme tout à fait satisfaisant, dans le cas d'une interface qui comprend une couche mince constituée d'un polymère thermoplastique recouverte d'une couche de moins de 1 µm d'aluminium, d'alumine ou de silice SiOx.

Exemple 10 (selon l'invention) : Film quadruplex PET/ALU/boPA/cPP

On prépare, selon un procédé analogue à celui décrit aux exemples 8 et 9, un film quadruplex PET/ALU/boPA/cPP, en utilisant des films individuels de même épaisseur que les films mis en oeuvre dans les exemples précédents.

Le test de résistance à la stérilisation est également répété, en y ajoutant un contrôle, par examen visuel, de la qualité de la lamination au niveau pli formé dans l'échantillon de film complexe.

Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.

Les valeurs de peel obtenues aux 3 interfaces sont supérieures à 3 N/15 mm, et tout à fait satisfaisantes.

Tableau 1 – Compositions (B) (composant –NCO)

Teneur (en % poids/poids)					
Ingrédient	Ex. 2 (référence)	Ex. 3 (référence)	Ex. 4 (référence)	Ex. 5 (référence)	Ex. 6 (comparatif)
(B1) Adduit m-XDI et TMP	75	64,95	54,9	51,60	26,25
(B2) Isocyanurate d'IPDI	-	10	20	23,40	49
	25	25,05	25,02	25	24,75
	Acétate d'éthyle				

Composition (B)	Viscosité Brookfield à 23°C (mPa.s)	550	1290	980	1070	2700
	rapport pondéral (B1)/[(B1) + (B2)] (en %)	100	87	73	69	35
	Teneur pondérale en –NCO (en %)	11,50	11,69	11,60	11,00	12,50

Tableau 2 – Compositions adhésives bicomposantes

		Ex. 1/2	Ex. 1/3	Ex. 1/4	Ex. 1/5	Ex. 1/6 (comp.)
	Composant -OH	Exemple 1	Exemple 1	Exemple 1	Exemple 1	Exemple 1
	Composant -NCO	Ex. 2 (réf.)	Ex. 3 (réf.)	Ex. 4(réf)	Ex. 5(réf)	Ex. 6 (comp.)
	Rapport équivalent molaire –NCO/-OH	4,13	4,20	3,91	3,95	4,21
	Rapport pondéral composant –NCO/-OH	16/100	16/100	15/100	16/100	15/100
Duplex boPA/cPP	Durée de réticulation (en jours)	1	1	1	1	> 7
	Collant initial (N/15 mm)	5,00	4,51	2,29	2,30	3,02

		Résistance à la stérilisation				
Triplex PET/ALU/cPP	Peel interface PET/ALU (N/15 mm)	3,72	4,89	3,95	4,36	4,97
	Peel interface ALU/cPP (N/15 mm)	4,21	4,82	4,55	4,49	4,85
Triplex PET _{SiOx} /boPA/cPP	Peel interface PET _{SiOx} /boPA (N/15 mm)	3,03	2,84	2,29	2,55	3,23
	Peel interface boPA/cPP (N/15 mm)	5,35	6,87	6,88	5,99	5,01

Tableau 3

Résistance à la stérilisation		Ex. 1/2	Ex. 1/3	Ex. 1/4	Ex. 1/5	Ex. 1/6 (comp.)
Quadruplex PET/ALU/boPA/cPP	Peel interface PET/ALU (N/15 mm)	5,53	4,92	3,75	4,69	6,63
	Peel interface ALU/boPA (N/15 mm)	3,49	5,67	5,85	5,71	5,35
	Peel interface boPA/ cPP (N/15 mm)	5,87	6,15	6,20	6,58	7,73
	Aspect du film au niveau du pli	Présence de cloques	Présence de cloques	conforme	conforme	conforme

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition adhésive bicomposante solvantée de type polyuréthane, comprenant un composant -OH et un composant -NCO tels que :
- le composant -OH est une composition **(A)** comprenant un prépolymère amorphe qui inclut 2 groupes terminaux -OH, dont la masse molaire moyenne en nombre M_n va de 8000 à 12000 g et qui est choisi parmi:
- 10 - un copolyester **(A1)** obtenu par une réaction de polycondensation :
 - d'au moins un diol aliphatique (i) ; avec
 - au moins un diacide aromatique (ii) choisi parmi l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique et un de leurs dérivés diesters ou anhydride ; et
- 15 - au moins un diacide aliphatique (iii) ou un de ses dérivés diesters ou anhydride ; et
 - un polyuréthane **(A2)** obtenu par une réaction de polyaddition entre un composé diisocyanate aliphatique (A2.P1) et un copolyester amorphe diol (A2.P2) dont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n va de 4000 à
- 20 11500 g/mole, ledit copolyester étant obtenu par la réaction de polycondensation telle que définie ci-dessus pour (A1) ; et
 - le composant -NCO est une composition **(B)** comprenant un composé **(B1)** qui inclut 3 groupes terminaux -NCO, et qui est obtenu par la réaction du diisocyanate de méta-xylylène (m-XDI) avec un triol, ledit composé **(B1)**
- 25 étant :
 - ou bien le seul composé compris dans (B) incluant 3 groupes terminaux -NCO;
 - ou bien en mélange avec un autre composé **(B2)** incluant 3 groupes terminaux -NCO, (B2) étant dérivé d'un diisocyanate aliphatique et la teneur
- 30 de (B1) dans ledit mélange étant d'au moins 40 % en poids, sur la base du poids total dudit mélange.
2. Composition adhésive selon la revendication 1, caractérisée en ce que le prépolymère amorphe compris dans la composition (A) est le copolyester diol

amorphe (A1) et le diol (i) est choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triméthylène glycol, l'hexaméthylène glycol, le propylène glycol, le propane-1,3-diol, le butanediol (-1,4, -1,3 ou -1,2), le néopentyl glycol, le 2-méthyl-1,3-propane diol, l'hexane diol ou encore le cyclohexanedimethanol.

5

3. Composition adhésive selon la revendication 2, caractérisée en ce que le diacide aliphatique (iii) est choisi parmi l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide cyclohexanedicarboxylique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide 1,10-décanedicarboxylique et l'acide succinique.

10

4. Composition adhésive selon l'une des revendications 2 à 3, caractérisée en ce que le copolyester diol (A1) est obtenu par polycondensation :

15

- de 2 diols aliphatiques (i) constitués, respectivement, par l'éthylène glycol et le diéthylène glycol ; avec
- 2 diacides (ii) constitués, respectivement, par l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique ; et
- de l'acide adipique en tant que diacide aliphatique (iii).

20

5. Composition adhésive selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé **(B1)** est le seul composé compris dans la composition (B) incluant 3 groupes terminaux -NCO.

25

6. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 ou 5, caractérisée en ce que le composé **(B1)** est l'adduit de m-XDI et de Triméthylolpropane (TMP).

30

7. Composition adhésive selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé **(B1)** est en mélange avec le composé **(B2)**.

8. Composition adhésive selon la revendication 7, caractérisée en ce que le composé **(B2)** est choisi parmi :

- l'isocyanurate (B2-1) dudit diisocyanate aliphatique ; et
- l'adduit (B2-2) dudit diisocyanate aliphatique et d'un triol.

9. Composition adhésive selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que le composé **(B2)** est un dérivé du diisocyanate d'isophorone (IPDI).
- 5 10. Composition adhésive selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la composition (B) comprend un mélange de :
- l'adduit (B1) de m-XDI et de Triméthylolpropane (TMP) ; et de
 - l'isocyanurate d'IPDI en tant que composé (B2).
- 10 11. Composition adhésive selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que la teneur de (B1) dans le mélange de (B1) et (B2) est compris dans un domaine allant de 40 % à 80 % poids/poids.
- 15 12. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend un promoteur d'adhésion compris dans le composant –NCO ou dans le composant –OH, de préférence dans le composant –OH.
- 20 13. Composition adhésive selon la revendication 12, caractérisée en ce que le promoteur d'adhésion est un aminosilane.
- 25 14. Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que les quantités des composants –NCO et –OH sont telles que le rapport équivalent molaire –NCO / –OH est compris dans un domaine allant de 3 à 5.
- 30 15. Film multicouche comprenant 2 couches minces de matériau liées entre elles par une couche continue, caractérisé en ce que ladite couche est constituée par la composition adhésive bicomposante telle que définie dans l'une des revendications 1 à 14, à l'état réticulé, à raison d'une quantité inférieure à 7 g/m².
16. Procédé de préparation en continu du film multicouche tel que défini dans la revendication 15, comprenant les étapes séquentielles de :
- (i) combinaison des composants –NCO et –OH et, le cas échéant, dilution avec un solvant, pour former un mélange adhésif ;

(ii) enduction par ledit mélange adhésif d'une première couche mince de matériau sous la forme d'une couche substantiellement continue ;

(iii) évaporation du solvant organique ;

(iv) contrecollage d'une seconde couche mince sur la première couche mince enduite conformément à l'étape (ii), puis

(v) réticulation du mélange adhésif.

17. Utilisation du film multicouche tel que défini dans la revendication 15, pour la fabrication d'emballages flexibles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/050690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 175/06(2006.01)i; *C08G 18/10*(2006.01)i; *C08G 18/28*(2006.01)i; *C08G 18/42*(2006.01)i; *C08G 18/72*(2006.01)i; *C08G 18/73*(2006.01)i; *C08G 18/76*(2006.01)i; *C08G 18/79*(2006.01)i; *C08G 18/80*(2006.01)i; *C09D 175/06*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J; C08G; C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1985679 A1 (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES [JP]) 29 October 2008 (2008-10-29)	1-17
Y	Synthesis example 17; paragraphs [0001], [0044] - [0045], [0049] - [0051], [0066]; examples 1-11; tables 1-2	1-17
Y	WO 2015095583 A1 (KYOCERA CORP [JP]; KALHAN AMIT [US]; CHANG HENRY [US]) 25 June 2015 (2015-06-25) paragraph [0002]; claim 1	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “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)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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
 “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
 “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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 2020

Date of mailing of the international search report

03 September 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Scheuer, Sylvie

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/050690

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	1985679	A1	29 October 2008	CN	101370890	A	18 February 2009
				EP	1985679	A1	29 October 2008
				JP	5175171	B2	03 April 2013
				JP	WO2007094341	A1	09 July 2009
				KR	20080096668	A	31 October 2008
				MY	147111	A	31 October 2012
				US	2010242798	A1	30 September 2010
				WO	2007094341	A1	23 August 2007
WO	2015095583	A1	25 June 2015	EP	3085152	A1	26 October 2016
				EP	3085173	A1	26 October 2016
				EP	3085181	A1	26 October 2016
				EP	3085182	A1	26 October 2016
				EP	3522649	A1	07 August 2019
				JP	6275851	B2	07 February 2018
				JP	6328246	B2	23 May 2018
				JP	6343672	B2	13 June 2018
				JP	6383080	B2	29 August 2018
				JP	6401789	B2	10 October 2018
				JP	6450488	B2	09 January 2019
				JP	2016541201	A	28 December 2016
				JP	2017504247	A	02 February 2017
				JP	2017505029	A	09 February 2017
				JP	2017507512	A	16 March 2017
				JP	2018050337	A	29 March 2018
				JP	2018142999	A	13 September 2018
				US	2016316487	A1	27 October 2016
				US	2016323868	A1	03 November 2016
				US	2016330781	A1	10 November 2016
				US	2016374105	A1	22 December 2016
				US	2018132256	A1	10 May 2018
				US	2020107334	A1	02 April 2020
				WO	2015095580	A1	25 June 2015
				WO	2015095583	A1	25 June 2015
				WO	2015095586	A1	25 June 2015
				WO	2015095595	A1	25 June 2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050690

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV.	C09J175/06	C08G18/10	C08G18/28	C08G18/42
	C08G18/73	C08G18/76	C08G18/79	C08G18/80
ADD.				C08G18/72
				C09D175/06
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)				
C09J C08G C09D				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)				
EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
X	EP 1 985 679 A1 (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES [JP]) 29 octobre 2008 (2008-10-29)			1-17
Y	Synthesis example 17; alinéas [0001], [0044] - [0045], [0049] - [0051], [0066]; exemples 1-11; tableaux 1-2			1-17
Y	----- WO 2015/095583 A1 (KYOCERA CORP [JP]; KALHAN AMIT [US]; CHANG HENRY [US]) 25 juin 2015 (2015-06-25) alinéa [0002]; revendication 1 -----			1-17
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "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) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou 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 "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
26 août 2020			03/09/2020	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Scheuer, Sylvie	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050690

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1985679	A1	29-10-2008	CN 101370890 A	18-02-2009
			EP 1985679 A1	29-10-2008
			JP 5175171 B2	03-04-2013
			JP WO2007094341 A1	09-07-2009
			KR 20080096668 A	31-10-2008
			MY 147111 A	31-10-2012
			US 2010242798 A1	30-09-2010
			WO 2007094341 A1	23-08-2007

WO 2015095583	A1	25-06-2015	EP 3085152 A1	26-10-2016
			EP 3085173 A1	26-10-2016
			EP 3085181 A1	26-10-2016
			EP 3085182 A1	26-10-2016
			EP 3522649 A1	07-08-2019
			JP 6275851 B2	07-02-2018
			JP 6328246 B2	23-05-2018
			JP 6343672 B2	13-06-2018
			JP 6383080 B2	29-08-2018
			JP 6401789 B2	10-10-2018
			JP 6450488 B2	09-01-2019
			JP 2016541201 A	28-12-2016
			JP 2017504247 A	02-02-2017
			JP 2017505029 A	09-02-2017
			JP 2017507512 A	16-03-2017
			JP 2018050337 A	29-03-2018
			JP 2018142999 A	13-09-2018
			US 2016316487 A1	27-10-2016
			US 2016323868 A1	03-11-2016
			US 2016330781 A1	10-11-2016
			US 2016374105 A1	22-12-2016
			US 2018132256 A1	10-05-2018
			US 2020107334 A1	02-04-2020
			WO 2015095580 A1	25-06-2015
			WO 2015095583 A1	25-06-2015
			WO 2015095586 A1	25-06-2015
			WO 2015095595 A1	25-06-2015
