(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
30 août 2018 (30.08.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/154246 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09J 175/04 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) *C09J 175/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050427

(22) Date de dépôt international :
22 février 2018 (22.02.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1751412 23 février 2017 (23.02.2017) FR

(71) Déposant : **BOSTIK SA** [FR/FR] ; 253 avenue du Président Wilson, 93210 LA PLAINE SAINT-DENIS (FR).

(72) Inventeurs : **MICHAUD, Guillaume** ; 8 rue Auguste Nicolas MARTEL, 60200 COMPIEGNE (FR). **WIEGAND, Aurélien** ; 13 rue de l'aigle, 60750 Choisy au Bac (FR).

(74) Mandataire : **CHAHINE, Audrey** ; ARKEMA FRANCE, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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), eurasien (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).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2018/154246 A1

(54) Title: ADHESIVE FILM ACTIVATABLE AT LOW TEMPERATURE

(54) Titre : FILM ADHESIF ACTIVABLE A BASSE TEMPERATURE

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive composition that can be activated at a low temperature (from 110°C, preferably from 100°C) and is available in the form of a film, and to the method for the production thereof. The invention also relates to a composition comprising at least one specific polyester polyol and at least one specific polyisocyanate dispersible in said polyester polyol in the presence of at least one specific organic solvent, and to the use of said composition for producing an adhesive composition that can be activated at a low temperature and is available in the form of a film.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition adhésive activable à basse température (dès 110°C, de préférence dès 100°C), disponible sous forme de film, et son procédé de préparation. La présente invention concerne également une composition comprenant au moins un polyester polyol particulier et au moins un polyisocyanate particulier dispersible dans ledit polyester polyol en présence d'au moins un solvant organique particulier, ainsi que l'utilisation de ladite composition pour la fabrication d'une composition adhésive activable à basse température, disponible sous forme de film.

Film adhésif activable à basse température

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition adhésive activable à basse température (dès 110°C, de préférence dès 100°C), disponible sous forme de film, et son procédé de préparation.

La présente invention concerne également une composition comprenant au moins un polyester polyol particulier et au moins un polyisocyanate particulier dispersé dans ledit polyester polyol en présence d'au moins un solvant organique particulier, ainsi que l'utilisation de ladite composition pour la fabrication d'une composition adhésive activable à basse température (dès 110°C, de préférence dès 100°C), disponible sous forme de film.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

L'utilisation de compositions adhésives activables à la chaleur trouve de nombreuses applications dans divers domaines de l'industrie. En particulier, ces compositions peuvent être utilisées sous la forme de films (également désignés sous le terme de films adhésifs activables à la chaleur) pour l'assemblage par collage de substrats.

Par « activable à la chaleur » (ou « activable thermiquement »), on entend que la composition (éventuellement sous forme de film) possède des propriétés adhésives latentes qui ne sont activées qu'après avoir chauffé ladite composition (ou ledit film) au-delà d'une température donnée (dite « température d'activation »). C'est au cours de cette étape d'activation thermique que la composition (ou le film) va développer ses propriétés adhésives.

L'utilisation de telles compositions présente de nombreux avantages. En particulier, l'adhésion de(s) substrat(s) peut être différée au moment souhaité et mise en œuvre facilement par simple chauffage ou activation thermique.

En outre, l'utilisation de films adhésifs constitue une alternative intéressante lorsque l'opérateur ne dispose pas d'installations ou de moyens dédiés à l'enduction de la composition adhésive. Les films adhésifs sont en outre simples et rapides à mettre en œuvre, comparativement aux compositions adhésives solvantées, par exemple, dont la mise en œuvre nécessite d'évaporer le solvant.

En principe, lors du procédé de collage, le film adhésif est placé entre les surfaces des substrats à assembler et maintenu à leur contact pendant que l'ensemble est chauffé à haute température pour faire fondre et activer thermiquement ledit film. Généralement, l'ensemble est chauffé pendant un temps relativement court pour éviter toute dégradation thermique des

substrats. Cette durée peut varier selon l'épaisseur du film. Après refroidissement, on obtient un joint adhésif assurant l'assemblage des substrats.

Il existe actuellement sur le marché des compositions adhésives à base de polyol(s) et d'isocyanate(s) bloqué(s) disponibles sous forme de films et possédant des propriétés adhésives intéressantes, mais présentant une température d'activation très élevée.

Par« isocyanate bloqué », on entend un composé possédant au moins une fonction NCO, ladite (ou lesdites) fonction(s) NCO ayant été bloquée(s) à l'aide d'un agent bloquant ou agent protecteur, pour éviter qu'elle(s) ne réagisse(nt) avec d'autre(s) entité(s) présente(s) au sein de la même composition, et notamment les fonctions OH du(des) polyol(s) présent(s) dans la même composition. Lorsque l'isocyanate bloqué est chauffé à haute température, la (les) fonction(s) NCO dudit isocyanate va (vont) être libérée(s) et pouvoir réagir avec le(s) polyol(s) en présence pour former un polyuréthane, possédant des propriétés adhésives.

Les films adhésifs activables à la chaleur issus de telles compositions à base de polyol(s) et d'isocyanate(s) bloqué(s) permettent de coller de manière satisfaisante de nombreux substrats, mais restent encore à améliorer sur un certain nombre de points, notamment au regard de leur température d'activation.

En effet, il a été observé que ces films doivent être chauffés à des températures élevées (au-delà de 160 °C), pour pouvoir être activés et développer pleinement leurs propriétés adhésives. A défaut, les performances adhésives de ces films seront faibles ou insuffisantes pour assurer l'assemblage par collage de deux substrats.

Par ailleurs, l'obligation de chauffer fortement le film adhésif pour l'activer est incompatible avec l'emploi de certains types de substrats susceptibles de se dégrader thermiquement au-delà de la température d'activation dudit film. A titre d'exemple, on peut citer les substrats de type polyoléfine tels que le polypropylène qui se dégrade s'il est chauffé au-delà de 160°C.

Le but de la présente demande est désormais de mettre au point de nouvelles compositions adhésives activables à la chaleur, disponibles sous forme de films, pouvant être activées à une température d'activation inférieure à celle des compositions constituant les films adhésifs du marché sus-cités, et possédant d'excellentes propriétés d'adhésion sur divers substrats (métalliques ou non métalliques).

De manière surprenante, il a été découvert qu'il était possible d'obtenir par un procédé de préparation simple, une composition adhésive activable à la chaleur, utilisable sous forme de film, et présentant les propriétés sus-recherchées, à partir d'une composition comprenant au

moins un polyester polyol particulier, au moins un polyisocyanate particulier, et au moins un solvant organique particulier, tels que définis plus bas.

En particulier, la composition selon l'invention permet de fabriquer des films adhésifs prêt-à-l'emploi activables rapidement à basse température et possédant d'excellentes propriétés mécaniques et adhésives. Le film adhésif selon l'invention est notamment activable à la chaleur à des températures inférieure à 150°C, notamment dès 110°C, de préférence dès 100°C.

Par ailleurs, il a été observé que la composition selon l'invention permettait d'obtenir un film adhésif présentant, pour un même type de substrat, des propriétés adhésives améliorées notamment en terme de résistance au cisaillement, comparativement aux films existants sur le marché.

En outre, il a été observé que le joint adhésif formé après activation thermique à partir du film adhésif selon l'invention permet d'assembler durablement deux substrats, en maintenant un niveau de cohésion suffisant pour assurer le collage des deux substrats, même après avoir été exposé à la chaleur (jusqu'à 40°C).

Dans certaines applications, il est également souhaitable que les films adhésifs soient en outre suffisamment flexibles pour pouvoir être enroulés et conditionnés sous la forme de bobines ou de rouleaux de dimensions adaptées.

En particulier, il a été observé que la composition selon l'invention présente de bonnes propriétés filmogènes et permet d'obtenir un film flexible et d'aspect homogène, facile à manipuler et à stocker.

RESUME DE L'INVENTION :

Ainsi, un premier objet de l'invention porte sur une composition comprenant:

- au moins un polyester polyol saturé (A), dont au moins un polyester polyol saturé possédant une masse molaire moyenne en nombre (noté Mn1) supérieure ou égale à 15 000 g/mol, de préférence supérieur ou égale à 18 000 g/mol, plus préférentiellement supérieur ou égale à 21 000 g/mol, encore plus préférentiellement allant de 21 000 à 75 000 g/mol, et mieux encore allant de 21 000 à 60 000 g/mol (noté A1), et
- au moins un polyisocyanate de type uretdione (B) possédant au moins deux groupes NCO.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un solvant organique (C) capable de solubiliser le(s) polyester polyol(s) (A1) sans solubiliser le(s) polyisocyanate(s) (B).

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne une composition comprenant:

- au moins un polyester polyol saturé (A), dont au moins un polyester polyol saturé possédant une masse molaire moyenne en nombre (noté Mn1) supérieure ou égale à 15 000 g/mol, de préférence supérieur ou égale à 18 000 g/mol, plus préférentiellement supérieur ou égale à 21 000 g/mol, encore plus préférentiellement allant de 21 000 à 75 000 g/mol, et mieux encore allant de 21 000 à 60 000 g/mol (noté A1), et
- au moins un polyisocyanate de type uretdione (B) possédant au moins deux groupes NCO ;
- éventuellement au moins un solvant organique (C) capable de solubiliser le(s) polyester polyol(s) (A) sans solubiliser le(s) polyisocyanate(s) (B).

Un deuxième objet de l'invention porte sur l'utilisation de la composition selon l'invention pour fabriquer une composition adhésive activable à la chaleur, notamment sous forme de film monocouche ou multicouches.

En particulier, l'invention porte sur un procédé de préparation d'une composition adhésive activable à la chaleur, notamment sous forme de film monocouche ou multicouches.

Un troisième objet de l'invention porte sur une composition adhésive activable à la chaleur, notamment sous forme de film monocouche ou multicouche, susceptible d'être obtenue à partir de la composition selon l'invention.

D'autres objets et caractéristiques ou avantages de la présente invention apparaitront plus clairement à la lecture de la description et des exemples.

Dans la présente demande, en l'absence d'indication contraire :

- les quantités exprimées sous la forme de pourcentage correspondent à des pourcentages poids/poids ;
- l'indice d'hydroxyle est exprimé en milligramme de potasse par gramme de produit (mg KOH/g) ;
- la température de transition vitreuse (Tg) peut être mesurée de manière bien connue par exemple selon la norme ASTM E1356-08 ;
- la température de ramollissement (sp) peut être mesurée de manière bien connue par exemple selon la norme ASTM E28-99 ;
- la température de fusion (mp) peut être mesurée de manière bien connue par exemple à l'aide de techniques usuelles de calorimétrie différentielle à balayage (souvent désignées par le sigle anglais de DSC pour Differential Scanning Calorimetry).

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION :

Selon un premier objet, l'invention porte sur une composition comprenant:

- au moins un polyester polyol saturé (A), dont au moins un polyester polyol saturé possédant une masse molaire moyenne en nombre (noté Mn1) supérieure ou égale à 15 000 g/mol, de préférence supérieur ou égale à 18 000 g/mol, plus préférentiellement supérieur ou égale à 21 000 g/mol, encore plus préférentiellement allant de 21 000 à 75 000 g/mol, et mieux encore allant de 21 000 à 60 000 g/mol (A1), et

- au moins un polyisocyanate de type uretdione (B) possédant au moins deux groupes NCO.

Les masse molaires moyenne en nombre du (des) polyester polyol(s) sont calculées de manière bien connue par rapport aux indices hydroxyle et à la fonctionnalité du (de chacun des) polyester polyol(s).

De préférence, la composition selon l'invention comprend :

- de 75 à 95% en poids sec d'au moins un polyester polyol saturé (A), dont au moins un polyester polyol saturé (A1) tel que défini précédemment, et

- de 5 à 25% en poids sec d'au moins un polyisocyanate (B) de type uretdione possédant au moins deux groupes NCO,

lesdites teneurs étant exprimées par rapport au poids sec total de la composition selon l'invention.

Le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A) utilisable(s) selon l'invention peu(ven)t être obtenu(s) par polycondensation :

- d'au moins un polyester diol, tel que éthylène glycol, diéthylène glycol, triméthylène glycol, butane diol (1,4- butane diol ; 1,2- butane diol ; 1,3- butane diol), néopentyl glycol, 2-méthyl-1,3-propane diol, hexane diol (hexaméthylène glycol), propane diol (propane-1,2-diol, propane-1,3-diol ou propylène glycol), triméthylolpropane, cyclohexanediméthanol, ou leurs mélanges, et

- d'au moins un diacide carboxylique ou un de ses dérivés esters ou anhydride, tel que l'acide téréphtalique, le diméthyl téréphtalate, l'acide isophtalique, l'acide adipique, l'acide azélaique, l'acide sébacique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide dodécanoique (acide 1,10-décanedicarboxylique), l'acide succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride maléique et les acides hydroxycarboxyliques tels que les diesters obtenus à partir de polycaprolactone ou d'epsilon-caprolactone et de diéthylène glycol (nommés CAPA), ou leurs mélanges.

Le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A) utilisable(s) selon l'invention est (sont) de préférence linéaire(s) ou ramifié(s) et de préférence amorphe(s) ou semi-cristallin(s).

Le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A) utilisable(s) selon l'invention possède(nt) de préférence une température de transition vitreuse (Tg) allant de -40 à 70°C, de préférence mesurée selon la norme ASTM E1356-08.

Le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A) utilisable(s) selon l'invention possède(nt) de préférence une température fusion (mp) et/ou une température de ramollissement (sp) inférieure ou égale à 160°C, de préférence inférieure ou égale à 130°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 100°C.

Le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A) utilisable(s) selon l'invention peu(ven)t être constitué uniquement de polyester polyol(s) saturé(s) (A1) tel que défini précédemment, ou d'un mélange de polyester polyols saturés incluant au moins un polyester polyol saturé (A1) tel que défini précédemment et au moins un polyester polyol saturé (A2) différent de (A1).

De préférence, le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A1) est (sont) semi-cristallin(s) et présente(nt) plus préférentiellement une Tg inférieure ou égale à 0°C, de préférence la Tg étant mesurée selon la norme ASTM E1356-08.

De préférence, le mélange (sec) de polyester polyols saturés (A) comprend :

- au moins un polyester polyol saturé (A1) tel que défini précédemment, et
- au moins un polyester polyol saturé (A2) possédant un indice hydroxyle supérieur ou égale à 15 mg KOH/g, de préférence allant de 20 à 90 mg KOH/g, plus préférentiellement de 30 à 60 mg KOH/g.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend :

- au moins un polyester polyol saturé (A1) tel que défini précédemment, de préférence un polyester polyol saturé (A1) semi-cristallin ou un mélange de deux polyester polyols saturés (A1) amorphes , et
- au moins un polyester polyol saturé (A2), possédant un indice hydroxyle supérieur ou égale à 15 mg KOH/g, de préférence allant de 20 à 90 mg KOH/g, plus préférentiellement de 30 à 60 mg KOH/g, ledit(lesdits) polyester polyol(s) (A2) étant de préférence amorphe(s).

De préférence, le rapport massique de la quantité de polyester polyol(s) (A1) sur la quantité de polyester polyol(s) (A2) présents dans le mélange de polyester polyols saturés (A) varie de 0,1 à 1, de préférence de 0,2 à 1, et plus préférentiellement de 0,25 à 0,7.

De préférence, le mélange de polyester polyols saturés (A) comprend :

- au moins un polyester polyol saturé (A1) semi-cristallin, de préférence, tel que défini précédemment, et

- au moins un polyester polyol saturé (A2) amorphe, de préférence, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « polyester polyol amorphe », un polyester polyol n'ayant pas de forme cristalline. Il a de préférence un taux de cristallinité massique inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, avantageusement inférieur à 2%, et encore plus avantageusement inférieur à 1%.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « polyester polyol semi-cristallin », un polyester polyol comprenant des zones cristallines et des zones amorphes dans sa structure. Il a de préférence un taux de cristallinité massique d'au moins 20%, de préférence d'au moins 30%, préférentiellement d'au moins 40%, et inférieur à 90%, de préférence inférieur à 80%.

Le taux de cristallinité, désignant la proportion de matière à l'état cristallin, peut être déterminé par analyse de diffraction des rayons X à différents angles d'incidence, par des mesures calorimétriques comme la DSC (Calorimétrie Différentielle de Balayage) ou par toute autre technique permettant d'estimer la proportion de phase cristalline du polyester polyol semi-cristallin.

De préférence, le mélange (sec) de polyester polyols saturés (A) a de préférence un IOH moyen allant de 2 à 65 mg KOH/g, plus préférentiellement allant de 4 à 60 mg KOH/g, encore plus préférentiellement de 6 à 55 mg KOH/g, en particulier de 10 à 50 mg KOH/g, et mieux encore allant de 15 à 45 mg KOH/g.

Le(s) polyester polyol(s) (A) utilisable(s) selon l'invention est (sont) disponible(s) commercialement. De préférence, on utilise des polyester polyols de la série VITEL® commercialisée par Bostik, tels qu'illustrés dans les exemples de la présente demande.

Le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention est (sont) de préférence solide(s) à température ambiante (20°C) et se présente(nt) sous la forme de particules dont la taille maximale de particule est inférieure à 40µm.

Selon un mode de réalisation, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention est (sont) solide(s) à température ambiante (20°C).

Selon un mode de réalisation, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention a(ont) une température de fusion supérieure ou égale à 50°C, préférentiellement supérieure ou égale à 100°C, de préférence supérieure ou égale à 130°C, avantageusement supérieure ou égale à 140°C, et encore plus avantageusement supérieure ou égale à 250°C.

Selon un mode de réalisation, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention se présente(nt) sous la forme de particules.

De préférence, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention possède(nt) une distribution granulométrique en volume allant de 0,1 à 40µm.

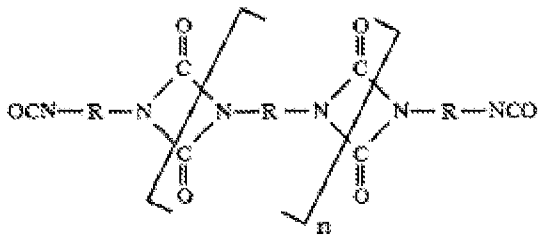
De préférence, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention possède(nt) une taille moyenne (D50) allant de 1 à 15 µm.

Le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention possède(nt) de préférence un (D50) inférieur ou égal à 15 µm, préférentiellement allant de 0,1 à 15 µm, et avantageusement allant de 1 à 15 µm.

D50 est le diamètre de la particule médiane correspondant à 50% (en volume) de la distribution cumulative des particules, c'est-à-dire que, par volume, 50% des particules ont un diamètre inférieur à D50 et 50% des particules ont un diamètre supérieur à D50.

Le D50 et la distribution granulométrique en volume peuvent être mesurés selon la norme ISO 13320-2009 (« Analyse granulométrique -- Méthodes par diffraction laser").

Avantageusement, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention répond(ent) à la formule (I) suivante :



(I)

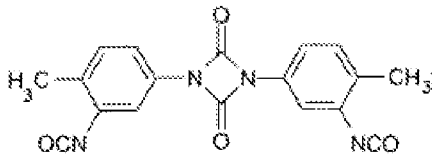
dans laquelle :

- R est un groupe divalent comprenant de 6 à 13 carbones et
- n est un nombre entier allant de 0 à 10.

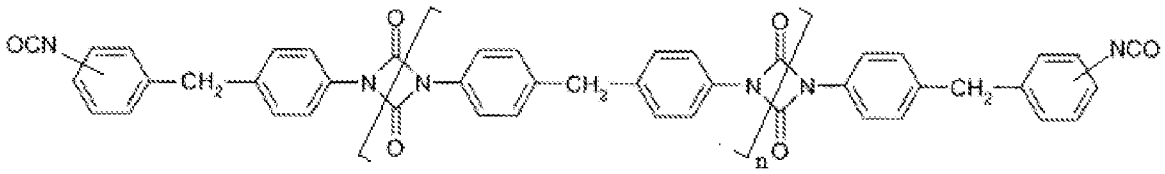
De préférence, R est un groupe divalent aromatique ou polyaromatique, plus préférentiellement issu d'un diisocyanate aromatique tel que le toluène diisocyanate (TDI) ou le diisocyanate de diphénylméthane (MDI).

De préférence, R est un groupe divalent hydrocarboné.

Avantageusement, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention répond(ent) à l'une des formules (I-1) ou (I-2) suivantes :



(I-1)



(I-2)

Ces polyisocyanates possèdent avantageusement une température de fusion supérieure à la température d'activation de la composition adhésive selon l'invention.

Plus préférentiellement, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention est (sont) choisi(s) parmi les dimères d'uretdione de MDI et les dimères d'uretdione de TDI, et plus préférentiellement les dimères d'uretdione de MDI (n valant notamment 1 dans la formule (I) ci-dessus).

De préférence, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention présente(nt) un taux de NCO (noté %NCO) allant de 15 à 40% en poids, plus préférentiellement de 20 à 35% en poids, par rapport au poids dudit polyisocyanate.

Le(s) polyisocyanate(s) (B) utilisable(s) selon l'invention est (sont) disponible(s) commercialement. A titre d'exemple, on peut citer les produits suivants :

- Addolink® TT (uretdione de TDI) commercialisé par la société Rhein Chemie (%NCO = 24%),
- Grilbond® A2bond (uretdione de MDI) commercialisé par la société EMS-Griltech (%NCO = 30,2%),

tels qu'illustrés dans les exemples de la présente demande.

Selon un mode de réalisation préféré, le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) utilisable(s) selon l'invention ne comprend(comprennent) pas de groupe isocyanurate.

De préférence, la teneur en polyisocyanate(s) de type uretdione (B) dans la composition selon l'invention est telle que le rapport molaire NCO/OH va de 0,5 à 1,5, de préférence de 0,8 à 1,2, et plus préférentiellement est égal à 1 environ. Ce rapport correspond au rapport molaire du nombre de fonctions NCO sur le nombre de fonctions OH dans la composition. Les fonctions

NCO sont apportées par l'ensemble des polyisocyanates présents dans la composition selon l'invention et les fonctions OH sont apportées par l'ensemble des polyester polyols présents dans la composition selon l'invention.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un solvant organique (C) capable de solubiliser le(s) polyester polyol(s) (A) sans solubiliser le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B), notamment dans les conditions de mélange.

Ainsi, le(s) solvant(s) organique(s) (C) utilisable(s) selon l'invention est (sont) de préférence tel(s) que :

- le(s) polyester polyol(s) (A) est (sont) soluble(s) dans le solvant organique C). Par soluble dans le solvant organique C), on entend qu'il(s) peu(ven)t former une composition homogène constituée jusqu'à 40% en poids de polyester polyol(s) dans le solvant organique C), et de préférence ils peuvent former une solution constituée jusqu'à 60% en poids de polyester dans le solvant organique C),

- le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) est (sont) insoluble(s) dans le(s) solvant(s) organique(s) (C), et en particulier dans une composition comprenant le(s)dit(s) solvant(s) organique(s) (C) et le(s)dit(s) polyester polyol(s) (A).

Le(s) solvant(s) organique(s) (C) utilisable(s) selon l'invention est (sont) typiquement inerte(s) vis-à-vis des ingrédients compris dans la composition selon l'invention.

La composition selon l'invention peut comprendre de 0 à 60% en poids, de préférence de 1 ppm à 50% en poids (soit de 10^{-4} % en poids à 50 % en poids) et plus préférentiellement de 1 ppm à 40% en poids, du poids total de ladite composition d'au moins un solvant organique (C) tel que défini dans la présente demande.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins 35% en poids de solvant(s) organique(s) (C), et plus préférentiellement de 40 à 60% en poids de solvant(s) organique(s) (C), par rapport au poids total de la composition selon l'invention, pour solubiliser le(s) polyester polyol(s) (A) et disperser le(s) polyisocyanate(s) B) dans ledit mélange solvanté.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend plus de 1 ppm de solvant(s) organique(s) (C) susmentionné(s), de préférence plus de 10 ppm en poids, préférentiellement plus de 100 ppm en poids, encore plus préférentiellement plus de 1 000 ppm en poids, et avantageusement plus de 10 000 ppm en poids de solvant(s) organique(s) (C) par rapport au poids total de ladite composition.

De préférence, la composition selon l'invention comprend plus de 30% en poids de solvant(s) organique(s) (C) susmentionné(s), de préférence plus de 35% en poids,

préférentiellement plus de 40% en poids, et avantageusement plus de 45% en poids de solvant(s) organique(s) (C), par rapport au poids total de ladite composition.

De préférence, le solvant organique ou mélange de solvants organiques (C) possède un paramètre de solubilité delta (δ) (aussi appelé paramètre de solubilité Hildebrand, HSP) allant de 6,9 à 10,0 $(cal/cm^3)^{1/2}$ et un indice de liaison hydrogène (en anglais, hydrogen bonding index, HBI) gamma (γ) allant de 5,0 à 7,7. Ces paramètres sont définis de manière bien connue dans la littérature, tel que par exemple aux paragraphes 38 et 39 de la demande US 2004/0204524 :

- le paramètre de solubilité delta est défini dans Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, « solubility parameters », p. 361 à 365 ;
- l'indice de liaison hydrogène décrit la capacité d'une molécule de solvant à former des liaisons hydrogènes. Les solvants donneurs ont un indice de liaison hydrogène négatif et les solvants accepteurs ont un indice de liaison hydrogène positif. L'indice de liaison hydrogène est déterminé selon la déviation de la bande infra-rouge pour la bande d'élongation RO-H (R.C. Nelson, R. W. Hemwall et G.D. Edwards, Journal of Paint Technology, « treatment of hydrogen bonding in predicting miscibility », vol. 42, n° 550, 1970, p. 636 à 643).

De préférence, le solvant organique ou mélange de solvants organiques (C) possède une température d'ébullition inférieure ou égale à 130°C, de préférence inférieure ou égale à 100°C, plus préférentiellement allant de 50 à 90°C.

De préférence, le solvant organique ou mélange de solvants organiques (C) possède une tension de vapeur saturante à 20°C supérieure à 0,5 kPa, préférentiellement supérieure à 5 kPa.

De préférence, le solvant organique ou mélange de solvants organiques (C) est choisi parmi les solvants de type cétones, éthers, et leurs mélanges.

De préférence, le solvant organique (C) est choisi parmi les cétones aliphatiques telles que l'acétone, la méthyl éthyl cétone (MEK), la 2-pentanone, la 3-pentanone, la méthyl isobutyl cétone, et leur mélanges. Plus préférentiellement, le solvant organique (C) est la méthyl éthyl cétone.

En outre, la composition selon l'invention peut comprendre ou non au moins un ingrédient optionnel choisi parmi les polyols différents des polyesters polyols (A), ayant notamment des masse molaire ou masse molaire moyenne en nombre inférieure à 5000 g/mol, les stabilisants (anti-oxydant, anti-UV, stabilisant thermique), les catalyseurs, les colorants, les

pigments, les agents anti-adhérents (silice, amides d'acide gras, cires, talc), et leurs mélanges, sous réserve de ne pas modifier les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention.

Selon un deuxième objet, l'invention porte sur l'utilisation de la composition selon l'invention pour fabriquer une composition adhésive activable à la chaleur.

En particulier, l'invention porte sur un procédé de préparation d'une composition adhésive activable à la chaleur comprenant les étapes suivantes :

E1) préparation d'une composition selon l'invention en dispersant le(s) polyisocyanate(s) de type urétdione (B) dans une composition comprenant au moins un polyester polyol(s) (A) et au moins un solvant organique (C), tels que définis précédemment,

E2) élimination du solvant organique (C).

Lors de l'étape E1), le(s) polyester polyol(s) (A) est (sont) solubilisé(s) dans le(s) solvant(s) organique(s) (C), préférentiellement à chaud, par exemple à une température inférieure ou égale à 160°C, de préférence inférieure ou égale à 130°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 100°C, avant d'introduire, dans la composition obtenue, le(s) polyisocyanate(s) de type urétdione (B), sous agitation rapide de manière à obtenir une dispersion. La température est par exemple supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 60°C, et avantageusement supérieure ou égale à 70°C.

La température du mélange solvanté peut être abaissée avant introduction du (des) polyisocyanate(s) de type urétdione (B).

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de préparation selon l'invention comprend entre l'étape E1) et E2) une étape E1bis) dans laquelle la dispersion obtenue à l'étape E1) est mise sous forme de film. Pour cela, la dispersion est appliquée en une couche uniforme sur une surface anti-adhésive, telle qu'une surface siliconée. L'application peut être faite notamment à l'aide d'un filmographe ou tire-film. A l'issue des étapes E1), E1bis) et E2), on obtient avantageusement une composition adhésive activable à la chaleur sous forme de film monocouche.

Selon une variante de ce mode de réalisation préféré, les étapes E1bis) et E2) peuvent être répétées, de manière à obtenir une composition adhésive activable à la chaleur sous forme de film multicouche.

Selon un mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition adhésive activable à la chaleur comprenant les étapes suivantes :

- i) solubilisation de(s) polyester polyol(s) (A) tel(s) que défini(s) précédemment dans le(s) solvant(s) organique(s) (C) susmentionnés, préférentiellement à chaud, par exemple à une température inférieure ou égale à 160°C, de préférence inférieure ou

égale à 130°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 100°C, ladite température étant avantageusement comprise entre 50°C et 160°C ;

- ii) éventuel abaissement de la température du mélange solvanté, par exemple à une température allant de 40°C à 100°C, de préférence de 40°C à 80°C, et avantageusement à une température allant de 40°C à 60°C;
- E1) dispersion de(s) polyisocyanate(s) de type urétdione (B) susmentionnés dans une composition comprenant au moins un polyester polyol(s) (A) et au moins un solvant organique (C), tels que définis précédemment,
- éventuelle E1bis) dans laquelle la dispersion obtenue à l'étape E1) est mise sous forme de film ;
- E2) élimination du solvant organique (C).

Selon un troisième objet, l'invention porte sur une composition adhésive activable à la chaleur, notamment sous forme de film monocouche ou multicouche, susceptible d'être obtenue à partir de la composition selon l'invention.

La composition adhésive activable à la chaleur selon l'invention comprend :

- au moins 75% en poids d'au moins un polyester polyol saturé (A) tel que défini précédemment, dont au moins un polyester polyol saturé (A1) tel que défini précédemment,

- de 5 à 25% en poids d'au moins un polyisocyanate de type uretdione (B) possédant au moins deux groupes NCO, tel que défini précédemment, et

- moins de 0,5% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids, préférentiellement moins de 0,01% en poids, et avantageusement moins de 0,001% en poids, d'au moins un solvant organique (C), tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition adhésive selon l'invention.

Selon un mode de réalisation, la composition adhésive activable à la chaleur comprend plus de 1 ppm de d'au moins un solvant organique (C) tel que défini précédemment, de préférence plus de 10 ppm, et avantageusement plus de 100 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition adhésive selon l'invention.

Dans le cadre de l'invention, on entend par ppm, « partie par million ». Il s'agit de ppm en poids.

La composition adhésive activable à la chaleur selon l'invention peut en outre comprendre au moins un ingrédient optionnel tel que défini précédemment.

Le film adhésif activable à la chaleur selon l'invention possède de préférence une épaisseur totale allant de 3µm à 500µm. Dans le cas d'un film monocouche, l'épaisseur du film

va de préférence de 3µm à 120µm. Dans le cas d'un film multicouche, l'épaisseur du film va de préférence de 3µm à 500µm.

Les films adhésifs activables à la chaleur selon l'invention sont prêts à l'emploi et peuvent être réticulés rapidement sur un substrat ou entre plusieurs substrats, contrairement aux compositions adhésives solvantées qui doivent être séchées avant réticulation. Il a été observé que pour un film adhésif selon l'invention de 100µm d'épaisseur, la durée de réticulation est d'environ 10 mn à 100°C.

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

EXEMPLES :

Les ingrédients suivants ont été utilisés :

<u>à titre de polyester polyol (A.1) :</u>

-V7200 : VITEL® 7200 commercialisé par la société Bostik : polyester polyol saturé semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse Tg égale à -40°C, et un IOH allant de 3 à 5 mg KOH/g,

-V3550 : VITEL® 3550B commercialisé par la société Bostik : polyester polyol saturé amorphe ayant une température de transition vitreuse Tg égale à -11°C et une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) égale à 75 000 g/mol, et un IOH allant de 3 à 6 mg KOH/g,

-V3330 : VITEL® 3330B commercialisé par la société Bostik : polyester polyol saturé amorphe ayant une température de transition vitreuse Tg égale à 16°C et une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) égale à 70 000 g/mol, et un IOH allant de 3 à 6 mg KOH/g,

-V2700 : VITEL® 2700B commercialisé par la société Bostik : polyester polyol saturé amorphe ayant une température de transition vitreuse Tg égale à 50°C et une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) égale à 74 000 g/mol et un IOH allant de 2 à 5 mg KOH/g,

-V2200 : VITEL® 2200B commercialisé par la société Bostik : polyester polyol saturé amorphe ayant une température de transition vitreuse Tg égale à 69°C et une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) égale à 47 500 g/mol et un IOH allant de 3 à 5 mg KOH/g,

à titre de polyester polyol (A.2) ou autre polyol, différent de (A.1) :

-V5833: VITEL ® 5833B commercialisé par la société Bostik : polyester polyol ayant une température de transition vitreuse Tg égale à 48°C et une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) égale à 9 800 g/mol et un IOH allant de 37 à 55 mg KOH/g,

-P1 : BAYCOLL® AD 5027 commercialisé par la société Covestro (polyester polyol ayant un IOH allant de 23 à 33 mg KOH/g),

-P2 : DYNACOLL® 7360 commercialisé par la société Evonik (polyester polyol ayant un IOH allant de 27 à 34 mg KOH/g, et une température de fusion égale 55°C),

-P3 : DYNACOLL® 7320 commercialisé par la société Evonik (polyester polyol ayant un IOH allant de 27 à 34 mg KOH/g, et une température de transition vitreuse Tg = -20°C),

-P4 : DYNACOLL® 7230 commercialisé par la société EVONIK (polyester polyol ayant un IOH allant de 27 à 34 mg KOH/g, et une température de transition vitreuse Tg = -30°C),

-P5 : CAPA® 2054 commercialisé par la société PERSTORP (polyester polyol ayant un IOH allant de 200 à 215 mg KOH/g, et une température de fusion allant de 18 à 23°C),

-P6 : DIEXTER® G235 commercialisé par la société COIM (polyester polyol ayant un IOH allant de 54 à 58 mg KOH/g),

-P7 : DIANOL® 320 commercialisé par la société ARKEMA (polyéther polyol : bisphénol A diéthoxylé ayant un IOH égal à environ 325 mg KOH/g),

-P8 : CARBOWAX® PEG 4000 commercialisé par la société DOW (polyéther polyol : polyéthylène glycol ayant un IOH allant de 25 à 32 mg KOH/g),

-P9 : Diéthylène Glycol (DEG) (polyéther polyol ayant un IOH égal à environ 1057 mg KOH/g),

-P10 : DESMOPHEN® C1100 commercialisé par la société COVESTRO (polyester polyol ayant un IOH allant de 198 à 238 mg KOH/g).

à titre de polyisocyanate (B) :

- UR1 : ADDOLINK® TT commercialisé par la société RHEIN CHEMIE (uretdione de TDI, ayant un point de fusion supérieur à 140°C, et une teneur en monomères TDI inférieure à 0,1%),

- UR2 : GRILLBOND® A2bond commercialisé par la société EMS-GRILTECH (uretdione de MDI ayant un point de fusion environ égal à 260°C),

à titre de solvant organique (C) ou solvant organique comparatif :

-MEC : Méthyl Ethyl Cétone,

-DCM : Dichlorométhane,

-AcOEt : Acétate d'éthyle.

Préparation des compositions solvantées selon l'invention :

Les compositions des exemples 1 à 9 selon l'invention sont préparées à partir des ingrédients décrits dans le Tableau 1 ci-dessous, mélangés à 40% en poids d'un solvant organique S1 par rapport au poids du mélange.

Les teneurs indiquées dans le tableau 1 sont exprimées en grammes (g) et le cas échéant en pourcent en poids sec par rapport au poids de la composition sans solvant (%sec).

Dans les compositions des exemples 1-9, le ratio pondéral A.1/A.2 varie de 0,25 à 0,67 environ.

Mode opératoire :

Dans un réacteur en verre de contenance appropriée et équipé d'un réfrigérant, on introduit les polymères (polyester polyols et éventuels autres polyols) et le solvant organique dans le mélange, puis l'ensemble est chauffé à 70°C sous agitation lente durant environ 10 heures jusqu'à solubilisation des polymères.

Lorsque les polymères sont solubilisés, la solution est refroidie à 55°C. Le polyisocyanate est ensuite introduit, puis le mélange est transvasé dans un récipient adapté et mis sous agitation rapide à l'aide d'un speed mixer pendant deux fois 1 minute à 2000 tours par minute (tr/mn).

Tableau 1 : Compositions selon l'invention

Ingrédients		Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7	Ex8	Ex9
(A.1)	V7200	36,84 g (36,84 %sec)	37,44 g (37,44 %sec)	31,89 g (31,89 %sec)	33,93 g (33,93 %sec)	33,90 g (33,90 %sec)	60,03 g (17,5 %sec)	-	-	-
	V3550	-	-	-	-	-	-	-	19,12 g (7,4 %sec)	11,58 g (7,5 %sec)
	V3300	-	-	-	-	-	-	19,12 g (7,4	-	-

								%sec)		
	V2700	-	-	-	-	-	-	-	76,47 g (29,3 %sec)	46,32 g (29,9 %sec)
	V2200	-	-	-	-	-	-	76,47 g (29,3 %sec)	-	-
(A.2) et autres polyols	V5833	55,26 g (55,26 %sec)	56,15 g (56,15 %sec)	47,84 g (47,84 %sec)	50,89 g (50,89 %sec)	50,86 g (50,89 %sec)	240,06 g (69,9 %sec)	143,39 g (55,0 %sec)	143,39 g (55,0 %sec)	86,85 g (56 %sec)
	P1	-	-	-	7,44 g (7,44 %sec)	-	-	-	-	-
	P9	-	-	4,11 g (4,11 %sec)	-	-	-	-	-	-
	P10	-	-	-	-	7,43 g (7,43 %sec)	-	-	-	-
Total en (A)		92,1g (92,1 %sec)	93,59 g (93,6 %sec)	79,73 g (79,73 %sec)	92,26 g (92,26 %sec)	92,1 g (92,1 %sec)	300,09 g (87,4 %sec)	238,94 g (91,6 %sec)	238,94 g (91,6 %sec)	144,75 g (93,3 %sec)
(B)	UR1	7,9 g (7,9 %sec)	-	-	-	-	43,46 g (12,7 %sec)	22,04 g (8,4 %sec)	22,04 g (8,4 %sec)	-
	UR2	-	6,41 g (6,41 %sec)	16,16 g (16,16 %sec)	7,74 g (7,74 %sec)	7,81 g (7,81 %sec)	-	-	-	10,51 g (6,8 %sec)
Total en sec		100 g (100 %sec)	100 g (100 %sec)	100 g (100 %sec)	100 g (100 %sec)	100 g (100 %sec)	343,55 g (100 %sec)	260,98 g (100 %sec)	260,98 g (100 %sec)	155,26 g (100 %sec)
(C)	MEC	66,67 g	66,67 g	66,67 g	66,67 g	66,67 g	200,02 g	238,98 g	238,98 g	144,75 g
Total en solvant		166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	543,57 g	499,96 g	499,96 g	300,01 g

Préparation des compositions comparatives solvantées:

Les compositions des exemples comparatifs CE1 et CE2 correspondent à des compositions adhésives sous forme de films à base de VITEL® et d'un composé B') différent du composé B) utilisé selon l'invention (le composé B' n'est pas un polyisocyanate de type uretdione). Ces films adhésifs sont commercialisés sous la dénomination F10-316 et F10-300 par la société Bostik.

Les compositions des exemples comparatifs CE3 à CE12 ont été préparées de la même manière que les compositions des exemples 1 à 9 selon l'invention, en suivant le mode opératoire décrit plus haut. Les polymères utilisés sont les polyols P1 à P8 :

- En particulier, les compositions des exemples comparatifs CE3 à CE10 correspondent chacune à la composition de l'exemple 1 selon l'invention dans laquelle la totalité des polyester polyols A) a été remplacé en quantité égale par un polyol P1 à P8 tels que décrits précédemment, choisi par des polyester polyols et des polyéther polyols, la nature et teneur des autres ingrédients étant identiques par ailleurs.
- En particulier, les compositions des exemples comparatifs CE11 et CE12 correspondent à chacune à la composition de l'exemple 1 selon l'invention dans laquelle le solvant organique S1 a été remplacé en quantité égale par un solvant organique S2 ou S3 respectivement, la nature et teneur des autres ingrédients étant identiques par ailleurs.

Tableau 2 : Compositions comparatives

Ingrédients		CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9	CE10	CE11	CE12
(A.1)	V7200	-	-	-	-	-	-	-	-	36,84 g (36,84 %sec)	36,84 g (36,84 %sec)
(A.2) et autres polyols	V5833	-	-	-	-	-	-	-	-	55,26 g (55,26 %sec)	55,26 g (55,26 %sec)
	P1	92,1 g (92,1 %sec)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2	-	92,1 g (92,1% sec)	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3	-	-	92,1 g (92,1 %sec)	-	-	-	-	-	-	-
	P4	-	-	-	92,1 g	-	-	-	-	-	-

					(92,1 %sec)						
	P5	-	-	-	-	92,1 g (92,1%sec)	-	-	-	-	-
	P6	-	-	-	-	-	92,1 g (92,1 %sec)	-	-	-	-
	P7	-	-	-	-	-	-	92,1 g (92,1 %sec)	-	-	-
	P8	-	-	-	-	-	-	-	92,1 g (92,1 %sec)	-	-
(B)	UR1	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)	7,9 g (7,9% sec)
Total en sec		100 g (100% sec)	100 g (100% sec)	100 g (100% sec)	100 g (100% sec)	100 g (100%sec)	100 g (100% sec)	100 g (100% sec)	100 g (100 %sec)	100 g (100% sec)	100 g (100% sec)
solvants	MEK	66,67 g	66,67 g	66,67 g	66,67 g	66,67 g	66,67 g	66,67 g	66,67 g	-	-
	DMC	-	-	-	-	-	-	-	-	66,67 g	-
	AcOEt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	66,67 g
Total en solvant		166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g	166,67 g

Préparation des films à partir des compositions préparées aux exemples 1-9 et CE3 à CE11:

A l'aide d'un filmographe de 500µm, on tire sur papier siliconé un film de la dispersion de polyisocyanate dans la solution solvantée de poylester polyols. Le film est laissé sous aspiration durant à minima une nuit pour évaporer le solvant organique.

Evaluation de la qualité des films (maintien et flexibilité):

Après évaporation du solvant, le film tel que sus-préparé est détaché à la main du papier siliconé. Une fois détaché, la flexibilité du film est testée en en ramenant les extrémités des bords opposés du film dans le sens de la longueur, de manière à l'enrouler en un cylindre.

Il a été observé que les compositions des exemples 1-9 selon l'invention ont permis d'obtenir un film autoporté et suffisamment flexible pour pouvoir être mis sous la forme d'un rouleau. En particulier, il a été noté que les compositions des exemples 1 à 5 présentaient une

meilleure qualité de mélange et étaient plus filmogènes, permettant ainsi d'obtenir un film plus fin et plus homogène.

Les films commerciaux des exemples CE1 et CE2 présentent également des propriétés satisfaisantes en terme de flexibilité.

En revanche, aucune des compositions des exemples comparatifs CE3 à CE12 n'a permis d'obtenir un film autoporté flexible. En effet, les compositions des exemples CE3 à CE10 étaient trop friables pour être décollés du support siliconé. Quant aux exemples CE11 et CE12, la composition a figé avant même de pouvoir être coulé sous forme de film.

Préparation des éprouvettes de test à partir des films:

Un échantillon du film de 25 mm de longueur et 12,5 mm de largeur est découpé et placé entre deux supports rigides en quinconce, de mêmes dimensions. Les deux supports peuvent être en bois ou en aluminium. L'assemblage est serré à l'aide d'une pince et placé dans une étuve à 100°C durant 10 minutes, durant lesquelles le film va fondre et réticuler. A l'issue de cette étape d'activation thermique, un joint adhésif est formé entre les deux supports.

Test de résistance au cisaillement du joint adhésif (Norme ISO 4587):

On mesure la contrainte de cisaillement entraînant la rupture du joint adhésif.

Le principe de cette mesure consiste à solliciter dans une machine de traction, dont la mâchoire mobile se déplace à vitesse constante, une éprouvette de forme standard telle que préparée ci-dessus, constituée de la composition adhésive réticulée entre 2 supports rigides en en aluminium, et à enregistrer la contrainte appliquée au moment où se produit la rupture de l'éprouvette.

La force maximale mesurée à la rupture est évaluée à différent moment et dans différentes conditions de stockage, après activation thermique:

-initial : après que l'éprouvette soit revenue à température ambiante après activation thermique,

-1 semaine à 23°C : après stockage de l'éprouvette pendant 1 semaine à 23°C,

-1 semaine à 40°C : après stockage de l'éprouvette pendant 1 semaine à 40°C.

Les résultats sont exprimés en mégapascal (MPa) et consignés dans le Tableau 3 ci-dessous. Chacune des valeurs ci-dessous correspond à une valeur moyenne calculée pour des mesures effectuées sur 5 échantillons identiques.

On observe que les compositions des exemples 1 à 5 selon l'invention permettent d'obtenir un film adhésif présentant des propriétés adhésives améliorées par rapport aux films adhésifs du marché. Les performances adhésives observées (ex1-5) sont par ailleurs maintenues

à un niveau satisfaisant même après 1 semaine à 1 mois de stockage à température ambiante. Les performances adhésives observées (ex2) sont également conservées à un niveau satisfaisant même après une longue exposition à la chaleur (1 semaine à 40°C).

Tableau 3 : Résistance au cisaillement en MégaPascale

		MPa
Initial	Ex1	10,7
	Ex2	12,9
	Ex3	11,2
	Ex4	7,3
	Ex5	8,7
1 semaine à 23°C	Ex1	10,2
	Ex2	12,2
	CE1	4,5
	CE2	4,5
1 semaine à 40°C	Ex2	11,8
1 mois à 23°C	Ex3	12,2
	Ex4	10,5
	Ex5	11,8

De la même façon, des supports rigides en bois de même dimension que précédemment ont été collés avec succès en utilisant les éprouvettes issus des compositions des exemples 1 à 5 selon l'invention.

Ainsi, au vu de ce qui précède, il a été observé que l'ensemble des compositions selon l'invention permettent d'obtenir aisément un film adhésif présentant de bonnes propriétés adhésives sur divers substrats et présentant suffisamment de maintien et de flexibilité pour pouvoir être manipulé et stocké aisément.

En particulier, il a été observé que les compositions selon l'invention permettent d'obtenir un film adhésif présentant des propriétés adhésives améliorées par rapport aux films adhésifs du marché, notamment sur substrat métallique.

En particulier, il a été observé que les compositions selon l'invention permettent d'obtenir un film adhésif présentant des propriétés adhésives durables dans le temps.

En particulier, il a été observé que les performances adhésives pouvaient également être conservées après une longue exposition à la chaleur.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant :

- au moins un polyester polyol saturé (A), dont au moins un polyester polyol saturé possédant une masse molaire moyenne en nombre (noté Mn1) supérieure ou égale à 15 000 g/mol (noté A1), et

- au moins un polyisocyanate de type uretdione (B) possédant au moins deux groupes NCO ;

- éventuellement au moins un solvant organique (C) capable de solubiliser le(s) polyester polyol(s) (A) sans solubiliser le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B).

2. Composition selon la revendication 1, comprenant :

- de 75 à 95% en poids sec d'au moins un polyester polyol saturé (A), dont au moins un polyester polyol saturé (A1) possédant une masse molaire moyenne en nombre (noté Mn1) supérieure ou égale à 15 000 g/mol, de préférence supérieur ou égale à 18 000 g/mol, plus préférentiellement supérieur ou égale à 21 000 g/mol, encore plus préférentiellement allant de 21 000 à 75 000 g/mol, et mieux encore allant de 21 000 à 60 000 g/mol, par rapport au poids sec total de la composition, et

- de 5 à 25% en poids sec d'au moins un polyisocyanate (B) de type uretdione possédant au moins deux groupes NCO, par rapport au poids sec total de la composition.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, telle que le(s) polyester polyol(s) (A) est (sont) amorphe(s) ou semi-cristallin(s) et de préférence linéaire(s) ou ramifié(s).

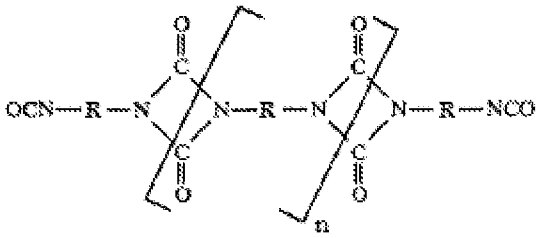
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, telle que le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A1) est (sont) semi-cristallin(s) et présente(nt) une Tg inférieure ou égale à 0°C.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, telle que le polyester polyol saturé (A) est un mélange de polyester polyols saturés comprenant en outre au moins un polyester polyol saturé (A2) différent de (A1) possédant un indice hydroxyle supérieur ou égale à 15 mg KOH/g, de préférence allant de 20 à 90 mg KOH/g, plus préférentiellement de 30 à 60 mg KOH/g.

6. Composition selon la revendication 5, telle que le(s) polyester polyol(s) saturé(s) (A2) est (sont) amorphe(s).

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, telle que le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) est (sont) solide(s) à température ambiante (20°C) et/ou se présente(nt) sous la forme de particules dont la taille maximale de particule est inférieure à 40µm.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, telle que le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) répond(ent) à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- R est un groupe divalent comprenant de 6 à 13 carbones et
- n est un nombre entier allant de 0 à 10.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, telle que le(s) polyisocyanate(s) de type uretdione (B) est (sont) choisi(s) parmi les dimères d'uretdione de MDI et les dimères d'uretdione de TDI, et plus préférentiellement les dimères d'uretdione de MDI.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, telle que la teneur en polyisocyanate(s) de type uretdione (B) est telle que le rapport molaire NCO/OH va de 0,5 à 1,5, de préférence de 0,8 à 1,2, et plus préférentiellement est égal à 1 environ.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant plus de 1 ppm de solvant(s) organique(s) (C), de préférence plus de 10 ppm en poids, préférentiellement plus de 100 ppm en poids, encore plus préférentiellement plus de 1 000 ppm en poids, et avantageusement plus de 10 000 ppm en poids de solvant(s) organique(s) (C) par rapport au poids total de ladite composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant plus de 30% en poids de solvant(s) organique(s) (C), de préférence plus de 35% en poids, préférentiellement plus de 40% en poids, et avantageusement plus de 45% en poids de solvant(s) organique(s) (C), par rapport au poids total de ladite composition.

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, telle que le(s) solvant(s) organique(s) (C) est (sont) choisi(s) parmi les solvants de type cétones, éthers, et leurs mélanges, et notamment les cétones aliphatiques telles que l'acétone, la méthyl éthyl cétone

(MEK), la 2-pentanone, la 3-pentanone, la méthyl isobutyl cétone, et leur mélanges. Plus préférentiellement, le solvant organique (C) est la méthyl éthyl cétone.

14. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour fabriquer une composition adhésive activable à la chaleur, notamment sous forme de film monocouche ou multicouches.

15. Composition adhésive activable à la chaleur, notamment sous forme de film monocouche ou multicouches d'épaisseur totale allant de préférence de 3µm à 500µm, comprenant :

- au moins 75% en poids d'au moins un polyester polyol saturé (A) tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, dont au moins un polyester polyol saturé (A1) tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes,

- de 5 à 25% en poids d'au moins un polyisocyanate de type uretdione (B) possédant au moins deux groupes NCO, tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, et

- moins de 0,5% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids, d'au moins un solvant organique (C), tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, par rapport au poids total de la composition adhésive.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J175/04 C08G18/79 C08G18/48 C09J175/06
ADD.

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

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/214875 A1 (PASCHKOWSKI KAI [DE]) 27 August 2009 (2009-08-27) paragraph [0046]; claims 1-18	1-15
X	JP H08 291279 A (NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK) 5 November 1996 (1996-11-05) abstract	1-15
A	EP 2 322 445 A1 (TOYO SEIKAN KAISHA LTD [JP]) 18 May 2011 (2011-05-18) example 1	1-15
A	GB 1 119 949 A (HOECHST AG) 17 July 1968 (1968-07-17) claims 1-18	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
19 April 2018	30/04/2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Scheuer, Sylvie

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/050427

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009214875 A1	27-08-2009	AT 475697 T	15-08-2010
		EP 2098579 A1	09-09-2009
		ES 2349900 T3	12-01-2011
		PT 2098579 E	04-11-2010
		US 2009214875 A1	27-08-2009
JP H08291279 A	05-11-1996	NONE	
EP 2322445 A1	18-05-2011	CN 102137796 A	27-07-2011
		EP 2322445 A1	18-05-2011
		JP 5668475 B2	12-02-2015
		JP WO2010016503 A1	26-01-2012
		US 2011244158 A1	06-10-2011
		WO 2010016503 A1	11-02-2010
GB 1119949 A	17-07-1968	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/050427

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C09J175/04 C08G18/79 C08G18/48 C09J175/06
ADD.

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

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/214875 A1 (PASCHKOWSKI KAI [DE]) 27 août 2009 (2009-08-27) alinéa [0046]; revendications 1-18	1-15
X	JP H08 291279 A (NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK) 5 novembre 1996 (1996-11-05) abrégé	1-15
A	EP 2 322 445 A1 (TOYO SEIKAN KAISHA LTD [JP]) 18 mai 2011 (2011-05-18) exemple 1	1-15
A	GB 1 119 949 A (HOECHST AG) 17 juillet 1968 (1968-07-17) revendications 1-18	1-15

☐ 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
19 avril 2018	30/04/2018

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

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/050427

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009214875 A1	27-08-2009	AT 475697 T	15-08-2010
		EP 2098579 A1	09-09-2009
		ES 2349900 T3	12-01-2011
		PT 2098579 E	04-11-2010
		US 2009214875 A1	27-08-2009
JP H08291279 A	05-11-1996	AUCUN	
EP 2322445 A1	18-05-2011	CN 102137796 A	27-07-2011
		EP 2322445 A1	18-05-2011
		JP 5668475 B2	12-02-2015
		JP WO2010016503 A1	26-01-2012
		US 2011244158 A1	06-10-2011
		WO 2010016503 A1	11-02-2010
GB 1119949 A	17-07-1968	AUCUN	