



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2014/10/02
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2015/04/09
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2022/03/15
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/03/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2014/071120
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2015/049326
(30) Priorité/Priority: 2013/10/02 (FR1359554)

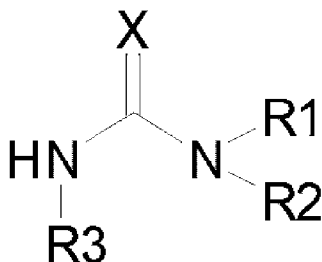
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08G 12/00* (2006.01),
B01J 31/04 (2006.01), *B05D 3/02* (2006.01),
B27N 3/00 (2006.01), *C08G 69/08* (2006.01),
C08J 9/30 (2006.01), *C08K 5/55* (2006.01),
C08L 61/00 (2006.01), *C08L 61/20* (2006.01),
C09J 161/00 (2006.01), *C09J 161/06* (2006.01),
C09J 161/18 (2006.01)

(72) Inventeur/Inventor:
DOISNEAU, DAVID, FR

(73) Propriétaires/Owners:
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS
MICHELIN, FR;
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A., CH

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE POUR LE COLLAGE
(54) Title: AQUEOUS ADHESIVE COMPOSITION FOR ADHESIVE BONDING



(I)

(57) Abrégé/Abstract:

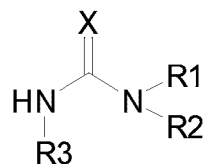
La présente invention concerne une composition adhésive aqueuse destinée à faire adhérer des éléments entre eux comprenant une résine à base d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique, et d'au moins un composé de formule (I) :

(voir formule I)

dans laquelle chaque groupe R1, R2 et R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl ou cycloalkyl.. L'invention concerne également un procédé de collage de deux éléments, par exemple en bois, l'utilisation d'une telle composition adhésive pour le collage de deux éléments, par exemple en bois, et un procédé de fabrication d'une telle composition adhésive aqueuse.

ABRÉGÉ

La présente invention concerne une composition adhésive aqueuse destinée à faire adhérer des éléments entre eux comprenant une résine à base d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique, et d'au moins un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle chaque groupe R1, R2 et R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl ou cycloalkyl.. L'invention concerne également un procédé de collage de deux éléments, par exemple en bois, l'utilisation d'une telle composition adhésive pour le collage de deux éléments, par exemple en bois, et un procédé de fabrication d'une telle composition adhésive aqueuse.

COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE POUR LE COLLAGE

La présente invention concerne des compositions adhésives aqueuses destinées à faire adhérer des éléments entre eux, l'utilisation et le procédé de fabrication d'une telle composition, le
5 procédé d'assemblage des éléments au moyen de ces compositions ainsi que les assemblages fabriqués à l'aide de ces compositions.

Il est connu de très longue date de coller deux éléments, par exemple des éléments de bois entre eux à l'aide d'une composition adhésive aqueuse. On connaît plusieurs types de compositions
10 dont une composition de type urée-aldéhyde comme décrite dans le document « La colle caurite et son utilisation dans les industries du bois » (A. Villière, ENEF Ecole National des Eaux et Forêts, Annales de l'école nationale des eaux et forêts et de la station de recherches et expériences [ISSN 0365-1827], 1942, Vol. 8, N° 2; p. 207-279). Cette composition comprend une résine urée-aldéhyde à base de formaldéhyde et d'urée.

On utilise cette composition dans un procédé de collage d'articles en bois. Au cours de ce procédé, on enduit un ou plusieurs éléments en bois d'une couche de la composition, on joint les éléments les uns aux autres par l'intermédiaire de la couche de composition et on cuit les éléments ainsi joints. L'assemblage collé ainsi obtenu présente une cohésion élevée grâce aux
20 excellentes propriétés adhésives de la composition.

Toutefois, l'utilisation de formaldéhyde, qui plus est en excès par rapport à l'urée, entraîne la libération de formaldéhyde non seulement lors de la cuisson mais également lors du stockage et de l'utilisation de l'assemblage collé. Or, en raison de l'évolution récente de la réglementation, notamment de la réglementation européenne sur ce type de composé, on souhaite limiter autant
25 que possible, voire supprimer l'utilisation de formaldéhyde ou de précurseur de formaldéhyde.

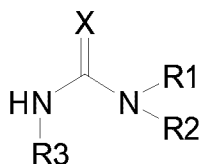
L'invention a pour but de fournir une composition aqueuse adhésive pour le collage présentant des propriétés adhésives élevées et dépourvue de formaldéhyde.

Or, au cours de leurs recherches, les Demanderesses ont découvert une composition adhésive aqueuse n'utilisant pas de formaldéhyde qui permet d'atteindre le but ci-dessus.

Ainsi, un premier objet de l'invention concerne une composition adhésive aqueuse, comprenant
35 une résine à base :

- d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins deux fonctions aldéhyde,

comprenant au moins un noyau aromatique, et
- d'au moins un composé de formule **(I)** :



(I)

dans laquelle :

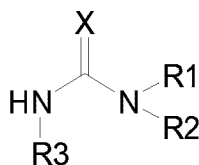
10 chaque groupe R1, R2 et R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et

X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl ou cycloalkyl.

15 Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition adhésive aqueuse comprenant une résine à base :

- d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins deux fonctions aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique, et

- d'au moins un composé de formule **(I)** :



(I)

dans laquelle :

25 chaque groupe R1, R2 et R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et

X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl ou cycloalkyl,

30 pour le collage de deux éléments.

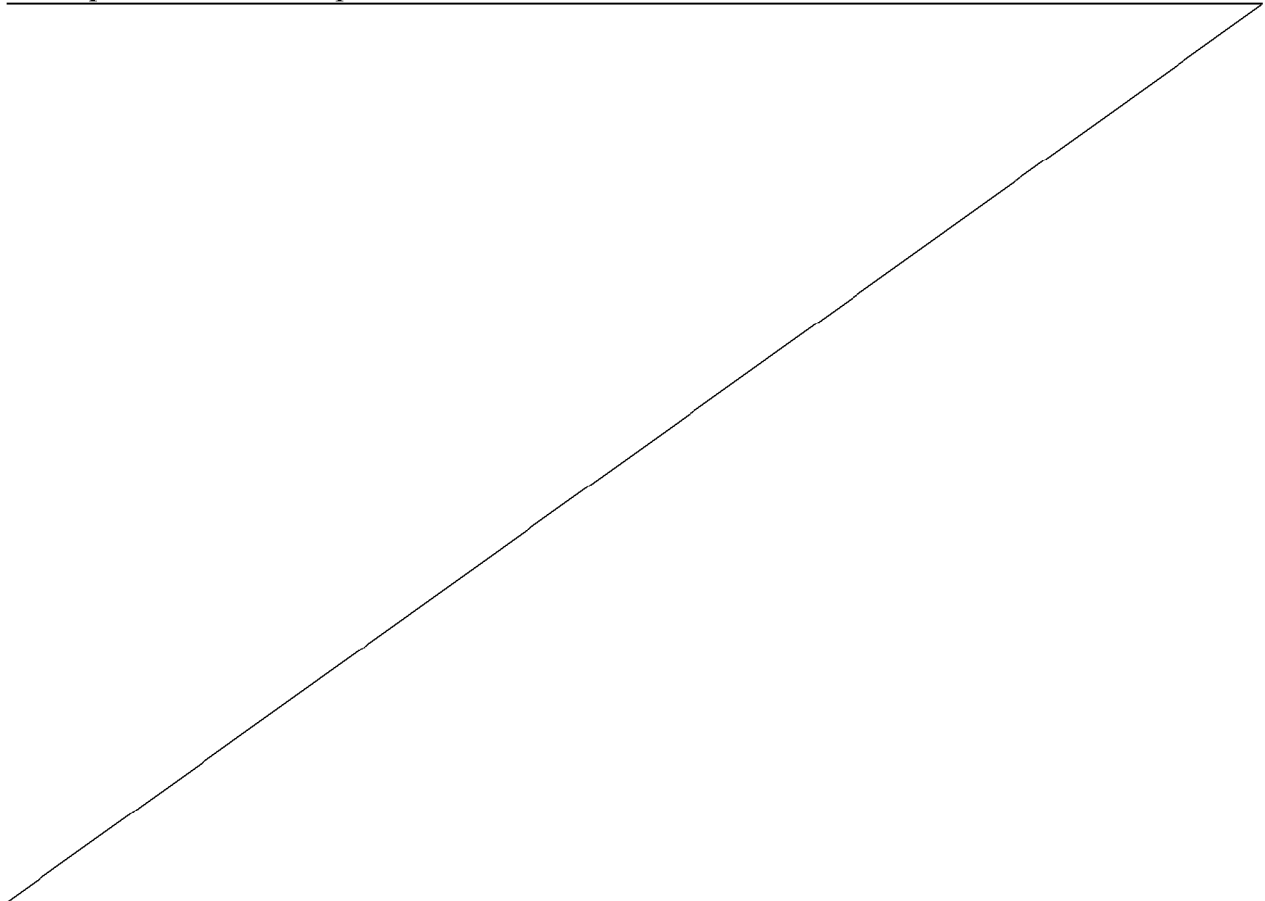
L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition adhésive aqueuse telle que définie ci-dessus dans lequel on mélange le composé de formule **(I)** et l'aldéhyde
35 aromatique dans une solution aqueuse.

L'invention concerne également un procédé de collage de deux éléments, préférentiellement de deux éléments en bois, dans lequel:

- on applique une couche de la composition adhésive aqueuse telle que définie ci-dessus sur au moins l'un des deux éléments, et
- 5 - on joint les deux éléments l'un à l'autre par l'intermédiaire de la couche de la composition adhésive aqueuse.

10 L'invention concerne également un assemblage collé de deux éléments, préférentiellement de deux éléments en bois, comprenant une couche de la composition adhésive aqueuse telle que définie ci-dessus joignant les deux éléments l'un à l'autre.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.



I – COMPOSITION ADHÉSIVE AQUEUSE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

5

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

10

Par l'expression « composition à base de », il faut bien entendu comprendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants de base utilisés pour cette composition, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, de l'assemblage, en particulier au cours d'une étape de cuisson, éventuellement sous pression.

15

I.1 - Aldéhyde aromatique

20

Le premier constituant essentiel de la résine est un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde et comprenant au moins un noyau aromatique. De préférence, le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est porteur de la fonction aldéhyde.

25

Préférentiellement, l'aldéhyde aromatique est porteur d'au moins deux fonctions aldéhydes. Encore plus préférentiellement, le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est porteur des deux fonctions aldéhydes, ces dernières pouvant être en position ortho, méta ou para sur le noyau aromatique. De façon complètement inattendue, la présence d'au moins deux fonctions aldéhydes sur le noyau aromatique ne désactive pas la réactivité du noyau aromatique de sorte que la réaction entre l'aldéhyde aromatique et le composé de formule (I) n'est pas impactée. Bien au contraire, la présence de deux fonctions aldéhydes sur le noyau aromatique permet une réaction rapide et l'obtention d'une composition adhésives aqueuse au moins aussi, voir plus performante que celle avec un noyau aromatique porteur d'une unique fonction aldéhyde.

30

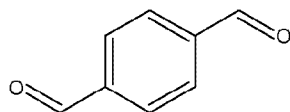
35

Avantageusement, le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est un noyau benzénique.

De préférence, l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le 2-hydroxybenzène-1,3,5-tricarboxaldéhyde, et les mélanges de ces composés.

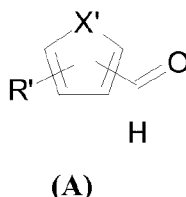
- 5 Préférentiellement, l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

- 10 Encore plus préférentiellement l'aldéhyde aromatique utilisé est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, encore appelé téréphtaldéhyde, pour rappel de formule chimique développée :



15

Dans d'autres modes de réalisation, l'aldéhyde aromatique présente la formule générale (A):

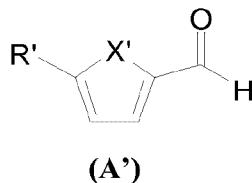


dans laquelle X' comprend N, S ou O et R' représente -H ou -CHO.

20

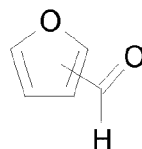
De tels aldéhydes aromatiques sont issus de ressources renouvelables et pas du pétrole. Ces aldéhydes aromatiques sont par exemple issus de la bio-ressource ou de produits de transformation de la bio-ressource.

- 25 Préférentiellement, l'aldéhyde aromatique est de formule générale (A'):



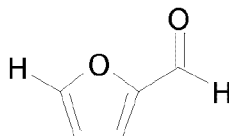
Selon un mode de réalisation préférentiel, X' représente O.

Dans une variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A), X' représente O et R' représente -H. L'aldéhyde aromatique utilisé est alors de formule (B1):



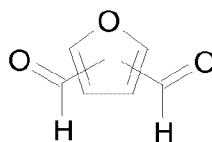
(B1)

- 5 Dans une variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A'), X' représente O et R' représente -H. L'aldéhyde aromatique utilisé est alors le furfuraldéhyde et est de formule (B'1):



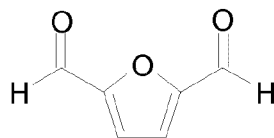
(B'1)

- 10 Dans une autre variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A), X' représente O et R' représente -CHO. L'aldéhyde aromatique utilisé est alors de formule (B2):



(B2)

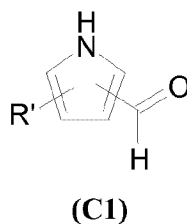
- 15 Dans une autre variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A'), X' représente O et R' représente -CHO. L'aldéhyde aromatique utilisé est alors le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et est de formule (B'2):



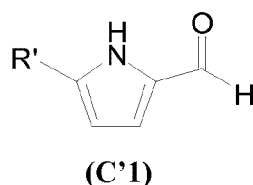
(B'2)

Dans un autre mode de réalisation, X' comprend N.

Dans une variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale **(A)**, X' représente NH. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule **(C1)**:

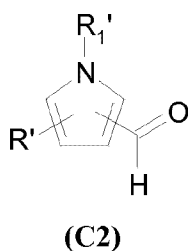


- 5 Dans une variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale **(A')**, X' représente NH. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule **(C'1)**:



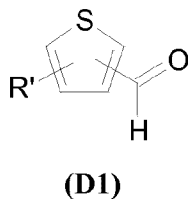
- De préférence, R' représente -CHO dans la variante de l'aldéhyde aromatique de formule **(C'1)** et l'aldéhyde aromatique obtenu est alors le 2,5-1H-pyrroledicarboxaldéhyde.

Dans une autre variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale **(A)**, X' représente NR₁' avec R₁' représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule **(C2)**:

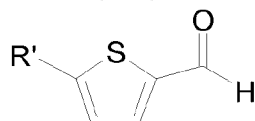


Dans un autre mode de réalisation, X' comprend S.

Dans une variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale **(A)**, X' représente S. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule **(D1)**:



Dans une variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A'), X' représente S. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule (D'1):

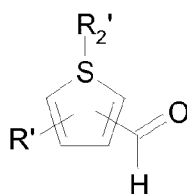


(D'1)

- 5 De préférence, R' représente -CHO dans la variante de l'aldéhyde aromatique de formule (D'1) et est alors le 2,5-thiophènedicarboxaldéhyde.

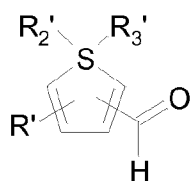
Dans une autre variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A), X' représente SR₂' avec R₂' représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle.

- 10 L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule (D2):



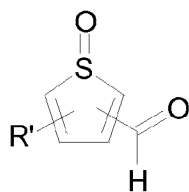
(D2)

- Dans encore une autre variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A), X' représente R₃'-S-R₂' avec R₂', R₃' représentant chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule (D3):
- 15



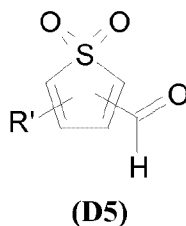
(D3)

- Dans encore une autre variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale (A), X' représente S=O. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule (D4):
- 20



(D4)

Dans encore une autre variante de l'aldéhyde aromatique de formule générale **(A)**, X' représente O=S=O. L'aldéhyde aromatique utilisé est de formule **(D5)**:



- 5 Parmi les différents modes de réalisation décrits ci-dessus, on préférera les modes de réalisation et les variantes dans lesquels X' représente NH, S ou O. Dans ces modes de réalisation et variantes, on pourra avoir, conformément à l'invention, R' représentant –H ou –CHO et de préférence R' représentant –CHO. Dans ces modes de réalisation et variantes, on aura préférentiellement R' en position 5 et le groupe –CHO en position 2 sur le noyau
- 10 aromatique (formule générale **(A')**).

De préférence, lorsque la résine est à base d'un unique aldéhyde aromatique, la composition est dépourvue de formaldéhyde.

- 15 Lorsque la résine est à base de plusieurs aldéhydes, dont au moins l'un est un aldéhyde aromatique, chaque aldéhyde est préférentiellement différent du formaldéhyde. La composition est alors également préférentiellement dépourvue de formaldéhyde.

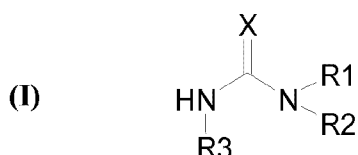
- 20 En d'autres termes et de manière préférée, le ou chaque aldéhyde de la résine est différent du formaldéhyde.

Par dépourvue de formaldéhyde, on entend que le taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes est strictement inférieur à 1%.

- 25 Dans certains modes de réalisation, la composition peut comprendre du formaldéhyde. De préférence, la composition comprend alors un taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5% et plus préférentiellement à 2%.

30 I.2 – Composé de formule **(I)**

Le deuxième constituant essentiel de la résine est un composé de formule **(I)**



dans laquelle :

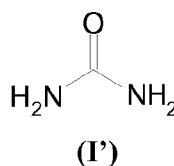
chaque groupe R1, R2, R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et

- 5 X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl.

De préférence, R1 et/ou R2 et/ou R3 représente l'hydrogène.

- 10 Préférentiellement, X représente O.

Plus préférentiellement, le composé de formule (I) est l'urée de formule (I') ci-dessous.



- 15 L'urée peut être issue de ressources renouvelables. En outre, elle est abondante et particulièrement peu coûteuse.

I.3 – Additifs

- 20 Avantageusement, la composition adhésive aqueuse comprend moins de 16 % (valeur exclue) en masse de latex d'élastomère diénique insaturé. Par pourcentage en masse de la composition, on comprend le pourcentage en masse de la composition totale, c'est-à-dire masse de latex sur masse des constituants secs plus masse de l'eau.
- 25 De préférence, la composition comprend au plus 10 %, de préférence au plus 5 %, et plus préférentiellement au plus 1% en masse de latex d'élastomère diénique insaturé.

- Les latex d'élastomère diénique insaturé (c'est-à-dire porteur de doubles liaisons carbone-carbone) sont bien connus de l'homme du métier. On rappelle qu'un latex est une dispersion
30 stable de microparticules d'élastomère(s) en suspension dans une solution aqueuse.

- L'élastomère diénique insaturé du latex présent dans une quantité inférieure à 16% en masse est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les polyisoprènes, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces
35 élastomères. Il est encore plus préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les

copolymères de butadiène, les terpolymères vinylpyridine-styrène-butadiène, le caoutchouc naturel, et les mélanges de ces élastomères.

5 Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", on entend un élastomère issu au moins en partie (c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère) de monomère(s) diène(s) (i.e., porteur(s) de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Par "élastomère isoprénique", on entend un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les
10 mélanges de ces élastomères.

Dans un mode de réalisation, la composition adhésive aqueuse comprend au moins un acide. L'acide est par exemple un acide fort ou un acide organique. La quantité molaire d'acide est comprise entre 5 et 20 % de la quantité molaire de composé de formule (I).
15

La composition adhésive aqueuse peut bien entendu comporter tout ou partie des additifs habituels pour compositions adhésives aqueuses. On citera par exemple des colorants, charges, antioxydants ou autre stabilisants. On citera également les additifs permettant de modifier le temps d'ouverture de la résine et le temps de prise de la résine.
20

De préférence, on a $1 \leq n_f.n_a/n_u \leq 3$ avec n_f étant le nombre de fonction(s) aldéhyde portée(s) par l'aldéhyde aromatique, n_a le nombre de mole d'aldéhyde aromatique et n_u le nombre de mole du composé de formule (I).

25 II – PROCÉDÉ DE FABRICATION DE LA COMPOSITION ADHÉSIVE AQUEUSE DE L'INVENTION

Typiquement, lors d'une première étape de fabrication, on prépare une solution aqueuse en mélangeant de l'eau, le composé de formule (I), l'aldéhyde aromatique et un acide, par
30 exemple de l'acide chlorhydrique.

Le mélange ainsi formé est mis sous agitation pendant 30 à 90 min, par exemple 60 min à 40°C. A l'issue de ce temps d'agitation, la résine ainsi condensée présente l'apparence d'un gel blanchâtre.
35

Dans un mode de réalisation, on obtient directement la composition adhésive aqueuse qui est utilisable immédiatement. Dans un autre mode de réalisation, on ajoute une base de façon à

neutraliser l'acide et à obtenir une résine pré-condensée pour pouvoir la stocker et l'utiliser ultérieurement.

- 5 La concentration de la composition peut être ajustée en fonction de son utilisation spécifique (temps d'ouverture, viscosité). Ainsi, la composition pourra être utilisée immédiatement ou bien stockée pendant un temps de maturation pouvant varier typiquement de une à plusieurs heures voire plusieurs jours, avant son utilisation finale.

III – ASSEMBLAGE COLLÉ DE L'INVENTION

10

Comme indiqué précédemment, la présente invention concerne également l'utilisation de la composition adhésive aqueuse précédemment décrite pour le collage de deux éléments, préférentiellement de deux éléments en bois.

- 15 Ainsi, un assemblage collé de deux éléments, préférentiellement de deux éléments en bois, selon l'invention comprend une couche de la composition adhésive aqueuse telle que décrite précédemment joignant les deux éléments l'un à l'autre.

- 20 Lorsque l'on utilise la colle selon l'invention pour le collage du bois, par bois, on entend le tissu végétal issu de plantes ligneuses. Des exemples de tissu végétal sont le tronc, les branches et les racines. Par exemple, les plantes ligneuses dont sont issues le tissu végétal sont le chêne, le châtaignier, le frêne, le noyer, le hêtre, le peuplier, le sapin, le pin, l'olivier, l'aulne ou encore le bouleau.

- 25 On pourra également utiliser la colle pour le collage d'éléments réalisés dans des matériaux différents du bois, par exemple les matières plastiques, par exemple les matières thermodurcissables ou thermoplastique, le métal, les textiles, les matières minérales ou les mélanges de ces matériaux, y compris avec le bois.

- 30 Par élément, on entend toute particule ou morceau monolithique. Des exemples d'éléments en bois sont des plis destinés à former un assemblage contreplaqué, des lattis destinés à former un assemblage latté, des particules telles que des copeaux, de la sciure, de la farine ou des flocons, pour former un assemblage aggloméré, que les particules soient orientées ou non, des fibres destinées à former un assemblage de fibres tel qu'un panneau haute ou
35 moyenne densité, des morceaux de bois massif, également appelés bois d'œuvre, destinés à former des assemblages tels que des meubles, des charpentes.

IV – PROCÉDÉ DE FABRICATION DE L'ASSEMBLAGE COLLÉ DE L'INVENTION

L'assemblage collé de l'invention peut être préparé selon un procédé de collage de deux éléments, préférentiellement de deux éléments en bois, dans lequel :

- 5 - on applique une couche de la composition adhésive aqueuse telle que décrite précédemment sur au moins l'un des deux éléments, et
- on joint les deux éléments l'un à l'autre par l'intermédiaire de la couche de la composition adhésive aqueuse.

10 L'étape d'application de la composition adhésive sur l'un ou les éléments peut être réalisée selon toute méthode appropriée, notamment par toute technique d'enduction connue telle que par exemple pulvérisation, imprégnation, injection sous pression ou encore par une combinaison d'une ou plusieurs de ces techniques.

15 Dans un mode de réalisation, on ajoute, à la composition adhésive aqueuse, un durcisseur postérieurement à l'étape d'application de la couche de la composition adhésive aqueuse. Dans un autre mode de réalisation, on ajoute un durcisseur à la composition adhésive aqueuse antérieurement à l'étape d'application de la couche de la composition adhésive aqueuse. Dans un autre mode de réalisation, on applique le durcisseur sur au moins l'un des deux

20 éléments antérieurement à l'étape d'application de la couche de la composition adhésive aqueuse.

Avantageusement, on utilise un durcisseur lorsqu'on utilise une résine pré-condensée.

25 Le durcisseur est préférentiellement un acide fort, un acide organique ou une base faible. On citera par exemple l'acide chlorhydrique, les acides organiques tels que l'acide citrique ou l'acide ascorbique. On citera également, en tant que durcisseur, les sels d'ammonium ou encore l'hexaméthylène tétramine. Dans un mode de réalisation préféré, dans lequel on souhaite éviter l'utilisation de formaldéhyde ou de précurseur de formaldéhyde, on évitera

30 l'utilisation d'hexaméthylène tétramine.

On pourra préférentiellement utiliser un taux de composition adhésive aqueuse allant de 50 à 250 gr.m⁻².

35 Après l'étape d'application de la composition adhésive, l'assemblage collé est chauffé à une température allant de 30°C à 200°C, de préférence de 80°C à 160°C en fonction des applications visées et en fonction du temps de chauffage qui, lui peut varier de quelques minutes à plusieurs heures.

De préférence, l'assemblage collé est maintenu sous pression, par exemple comprise entre 1 et 150 kg.cm⁻². Plus préférentiellement, l'étape de maintien sous pression est réalisée simultanément avec l'étape de chauffage.

5

La durée de l'étape de chauffage, la température de chauffage et/ou la pression utilisée varient selon les cas, notamment en fonction du couple température-pression utilisé.

V – EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION ET ESSAIS COMPARATIFS

10

Ces essais démontrent que l'adhésion entre plusieurs éléments, ici des éléments en bois, joints par l'intermédiaire d'une couche de composition adhésive aqueuse selon l'invention est sensiblement équivalente voire même améliorée, par rapport à l'adhésion obtenue avec une composition adhésive conventionnelle utilisant du formaldéhyde.

15

Pour cela, plusieurs compositions adhésives aqueuses ont été préparées comme indiqué précédemment, une conformément à l'invention (notées ci-après C-2) et une non conformément à l'invention (composition témoin notée ci-après C-1). Leurs formulations (exprimées en masse) sont présentées dans le tableau 1 annexé. Les quantités répertoriées dans ce tableau sont celles des constituants à l'état sec. Pour la préparation de ces compositions, on a utilisé respectivement 15g et 30 g d'eau pour chaque composition C-1 et C-2.

20

La composition C-1 est une composition témoin connue de l'état de la technique couramment utilisée pour le collage. Cette composition adhésive est à base de formaldéhyde et d'urée.

25

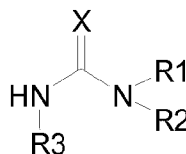
La composition C-2 comprend un aldéhyde aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde. En l'espèce, le noyau aromatique est un noyau benzénique porteur ici de deux fonctions aldéhydes.

30

L'aldéhyde aromatique de la composition C-2 est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le 2-hydroxybenzène-1,3,5-tricarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. L'aldéhyde aromatique de la composition C-2 est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

35

La composition C-2 comprend un composé de formule **(I)**



5

(I)

dans laquelle :

chaque groupe R1, R2, R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe
10 alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et

X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl,
alkylaryl, cycloalkyl.

Le composé de formule **(I)** de la composition C-2 est l'urée (R1=R2=R3=H et X=O)

15

Chaque composition adhésive C-1 et C-2 comprend un acide, ici de l'acide chlorhydrique.

La qualité de la liaison entre les éléments est déterminée par un test dans lequel on mesure la
force de rupture en flexion nécessaire pour faire rompre une éprouvette indiquant ainsi le
20 niveau de cohésion des éléments de cette dernière.

Plus précisément, chaque éprouvette de test comprend 30 g de copeaux de bois de sapin de
masse volumique égale à 1,7 g.cm⁻³ et chaque composition adhésive C-1 et C-2 (3 g d'extrait
sec). Chaque éprouvette présente une forme générale cylindrique de 10 cm de diamètre et de
25 0,5 cm d'épaisseur. On fabrique chaque éprouvette par chauffage pendant 45 minutes à 140
°C sous 5 bars de pression.

A l'issue de la cuisson, chaque éprouvette est soumise à un test de flexion de type trois points
bien connu de l'homme du métier.

30

On caractérise le niveau d'adhésion en mesurant la force de rupture en flexion (notée F_{max})
pour faire rompre l'éprouvette. Une valeur supérieure à celle de l'éprouvette témoin,
arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une force de rupture en
flexion supérieure à celle de l'éprouvette témoin. Les résultats des tests effectués sur les
35 éprouvettes sont résumés dans le tableau 1.

On constate que l'assemblage collé avec la composition adhésive C-2 selon l'invention
présente une force de rupture F_{max} sensiblement équivalente, même légèrement supérieure à

la force de rupture de référence mesurée sur l'assemblage collé témoin avec la composition C-1.

En conclusion, les résultats de ces différents essais démontrent clairement que les compositions adhésives selon l'invention constituent une alternative intéressante à l'emploi des compositions adhésives conventionnelles et ce, sans l'utilisation de formaldéhyde.

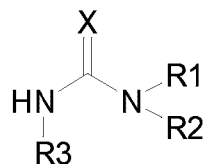
Tableau 1

Compositions adhésives	C-1	C-2
Aldéhyde		
Formaldéhyde (1)	4,3	-
1,4-benzènedicarboxaldéhyde (2)	-	12,52
Composé de formule (I)		
Urée (3)	5,7	7,48
Acide		
Acide Chlorhydrique (4)	0,28	0,15
Poids total d'extrait sec de composition adhésive	3	3
Tests d'adhésion		
F _{max} à 20°C	100	102

- (1) Formol (de la société Caldic ; dilué à 36%)
 (2) 1,4-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%)
 (3) Urée (de la société Sigma Aldrich, de pureté 100%)
 (4) Acide Chlorhydrique (de la société Sigma Aldrich, dilué à 37%)

REVENDEICATIONS

1. Composition adhésive aqueuse, comprenant une résine à base :
 - d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins deux fonctions aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique, et
 - d'au moins un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- chaque groupe R1, R2 et R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et
 - X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl ou cycloalkyl.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est porteur des deux fonctions aldéhydes.
 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est un noyau benzénique.
 4. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le 2-hydroxybenzène-1,3,5-tricarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.
 5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.
 6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle l'aldéhyde aromatique est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.
 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle R1 représente hydrogène.

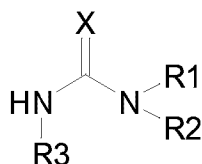
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle R2 représente hydrogène.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle R3 représente hydrogène.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle X représente O.

11. Utilisation d'une composition adhésive aqueuse comprenant une résine à base :

- d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins deux fonctions aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique, et
- d'au moins un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

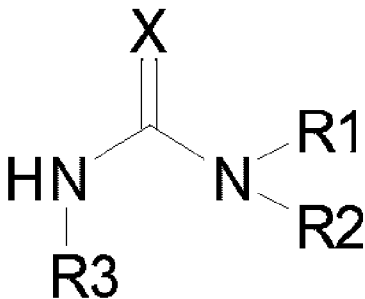
- chaque groupe R1, R2 et R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl ou hydrogène, et
 - X représente S, O ou N-R4 avec R4 représentant un groupe alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl ou cycloalkyl,
- pour le collage de deux éléments.

12. Procédé de fabrication d'une composition adhésive aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel on mélange le composé de formule (I) et l'aldéhyde aromatique dans une solution aqueuse.

13. Procédé de collage de deux éléments, dans lequel:

- on applique une couche de la composition adhésive aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sur au moins l'un des deux éléments, et
- on joint les deux éléments l'un à l'autre par l'intermédiaire de la couche de la composition adhésive aqueuse.

14. Assemblage collé de deux éléments comprenant une couche de la composition adhésive aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 joignant les deux éléments l'un à l'autre.



(I)