

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 03.05.23.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.11.24 Bulletin 24/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *BOSTIK SA Société Anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : JARNOUX Marion, PARDAL Francis,
BAUGNON Dimitri et FAROUX Ludwig.

⑦③ Titulaire(s) : BOSTIK SA Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : Arkema France.

⑤④ **ADHESIF DE LAMINATION.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition
adhésive comprenant un composant -OH et un composant
-NCO caractérisée en ce que :

- le composant -NCO est une composition
comprenant au moins un polyisocyanate ;

- le composant -OH est une composition comprenant au
moins un polyuréthane P2 comprenant au moins une fonc-
tion terminale hydroxyle et au moins une fonction terminale
silylée.

Figure : Néant



Description

Titre de l'invention : ADHESIF DE LAMINATION

DOMAINE DE L'INVENTION

- [0001] La présente invention concerne une composition adhésive de type polyuréthane.
- [0002] L'invention concerne également une structure multicouche (ou complexe), utilisable notamment dans le domaine de l'emballage flexible, qui comprend au moins deux couches de matériau liées entre elles par une couche de la composition selon l'invention réticulée.
- [0003] La présente invention concerne également l'utilisation de ladite structure multicouche pour la préparation d'emballages flexibles de produits agroalimentaires.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

- [0004] Les emballages flexibles (ou souples) destinés, notamment, au conditionnement des produits agroalimentaires, sont généralement constitués de plusieurs couches minces (sous forme de feuilles ou de films) dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 150 μm et qui sont constituées de différents matériaux comme le papier, un métal (par exemple l'aluminium) ou encore par des polymères thermoplastiques. Ces couches minces sont liées par collage, et le film complexe (ou multicouche) correspondant, dont l'épaisseur peut varier de 20 à 400 μm , permet de combiner les propriétés des différentes couches individuelles de matériau (également qualifiées de "supports") et d'offrir ainsi au consommateur un ensemble de caractéristiques adaptées à l'emballage souple final comme, par exemple son apparence visuelle (notamment celle des éléments imprimés présentant l'information concernant le produit emballé et destinée au consommateur, ou encore sa transparence), un effet de barrière à la lumière ou à l'humidité atmosphérique ou aux gaz, notamment à l'oxygène, un contact alimentaire sans risque de toxicité ou de propriétés organoleptiques des aliments emballés, ou encore une résistance thermique appropriée (en particulier, le joint adhésif formé par réticulation de la couche adhésive reliant les couches individuelles de l'emballage doit conserver un niveau de cohésion suffisant après traitement thermique, afin d'éviter tout phénomène de délamination).
- [0005] Les diverses couches de matériaux qui composent le film multicouche sont typiquement combinées ou assemblées par contrecollage, au cours de procédés industriels de complexage (ou encore de "lamination"). Ces procédés mettent en œuvre des adhésifs (ou colles) et des équipements (ou machines) qui sont conçus à cet effet et qui fonctionnent en continu avec des vitesses de ligne généralement très élevées, de l'ordre de plusieurs centaines de mètres par minute. Le film multicouche ainsi obtenu est souvent lui-même désigné par le terme "laminé".

- [0006] Ces procédés de lamination comprennent tout d'abord une étape d'enduction de l'adhésif sur un premier film de matériau, qui consiste en un dépôt d'une couche de colle continue et d'épaisseur contrôlée généralement inférieure à 10 μm , correspondant à une quantité de colle (ou grammage) ne dépassant pas en général 10 g/m^2 . Cette étape d'enduction est suivie d'une étape de contre collage d'un deuxième film de matériau, identique ou différent du premier, consistant en l'application sous pression de ce deuxième film sur le premier film recouvert de la couche de colle.
- [0007] Les films complexes sont ainsi finalement obtenus en très grande largeur et sont généralement conditionnés par enroulement, sous forme de larges bobines de 1 m à 1,50 m de diamètre ayant, comme le film qu'elles stockent, jusqu'à 2 m de largeur. Ces larges bobines peuvent être stockées et transportées, en vue de leur utilisation soit directement par les industriels de l'agroalimentaire, en vue du conditionnement de leur produit, soit par des transformateurs (ou complexeurs, désignés encore par le terme anglais de "converters").
- [0008] Dans les 2 cas, on procède à la découpe du film pour en réduire la largeur, et à son façonnage pour fabriquer des sachets, eux-mêmes destinés à l'emballage d'un produit, par exemple d'un produit agroalimentaire.
- [0009] Les adhésifs de lamination de type polyuréthane bicomposant avec solvant sont largement utilisés comme colle pour la fabrication de systèmes multicouches destinés au domaine de l'emballage flexible. La mise en œuvre desdits adhésifs solvantés dans le procédé de complexage rend nécessaire une étape d'évaporation du solvant organique. Cette étape est effectuée avant l'étape de contre collage par passage dans un four du premier film recouvert de colle à la suite de l'étape d'enduction.
- [0010] Les adhésifs de lamination de type polyuréthane bicomposant avec solvant sont fournis au complexeur sous la forme de 2 compositions (ou composants) :
- [0011] - l'un (appelé composant -NCO) comprenant des entités chimiques porteuses de groupements terminaux isocyanates –NCO, et
- [0012] - l'autre (appelé composant -OH) comprenant des entités chimiques porteuses de groupements terminaux hydroxyles –OH.
- [0013] Le mélange de ces 2 composants peut être réalisé à température ambiante par l'opérateur de la machine de complexage préalablement à sa mise en route, ce qui permet le fonctionnement correct de celle-ci, grâce à une viscosité appropriée obtenue la cas échéant par rajout de solvant.
- [0014] A l'issue de l'étape d'enduction du mélange ainsi obtenu sur la 1^{ère} couche mince, et de l'étape de contre collage de la 2^{ème} couche, les groupements isocyanate du composant -NCO réagissent avec les groupements hydroxyle du composant -OH, selon une réaction dite de réticulation, pour former un polyuréthane qui se présente sous la forme d'un réseau tridimensionnel à groupes uréthanes, assurant la cohésion du joint

adhésif entre les 2 couches minces contrecollées.

- [0015] Toutefois, les compositions adhésives à base de polyuréthane présentent en général l'inconvénient de mettre en œuvre un composant NCO majoritaire terminé NCO comprenant des teneurs résiduelles importantes en monomères diisocyanates provenant de la réaction de synthèse du prépolymère de polyuréthane terminé NCO. Ces quantités résiduelles de monomères diisocyanates (dits libres) de faible masse moléculaire sont susceptibles de migrer à travers le film multicouche, après la mise en œuvre de l'adhésif bicomposant, et donc à travers l'emballage flexible final. Ainsi lesdits composés sont susceptibles de former par hydrolyse, au contact de l'eau ou de l'humidité présente notamment dans les aliments emballés, des amines primaires aromatiques (désignées souvent par les termes anglais de Primary Aromatic Amines ou PAA), lesquelles sont considérées comme très néfastes pour la santé humaine et l'environnement.
- [0016] Par ailleurs, certaines compositions adhésives à base de polyuréthane peuvent conduire à une bonne cohésion avant ou après traitement thermique d'un film multicouche la contenant. Toutefois, de telles compositions souffrent d'un problème de performances dans le temps. En effet, la composition adhésive une fois préparée n'est pas forcément directement utilisée par les complexeurs pour préparer les systèmes multicouches, mais stockée pendant plusieurs jours voire plusieurs mois avant son utilisation. Il est important que la colle puisse être tout aussi efficace qu'une colle « fraîche » (après préparation) même après stockage. En particulier, il est important que la colle puisse conduire à des structures multicouches ayant une bonne cohésion avant et après traitement thermique, et ce après vieillissement de ladite colle (par exemple après un stockage à 23°C pendant un à plusieurs mois de la composition adhésive).
- [0017] Il existe donc un besoin pour une nouvelle composition adhésive répondant au moins en partie à au moins l'un des problèmes suscités.
- [0018] Il existe notamment un besoin de fournir une composition adhésive conduisant à une structure multicouche présentant une bonne résistance au traitement thermique, de préférence une bonne tenue thermique vis-à-vis du test de stérilisation et/ou pasteurisation, avant et après vieillissement de la composition adhésive.
- [0019] Plus particulièrement, il existe un besoin pour de nouvelles compositions adhésives présentant un bon compromis entre un taux réduit de monomères résiduels, une habilité à réticuler à 23°C, de bonnes propriétés adhésives avant et après traitement thermique et ce même après vieillissement de la composition adhésive.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Composition

[0020] La présente invention concerne une composition adhésive comprenant un composant -OH et un composant -NCO caractérisée en ce que :

[0021] - le composant -NCO est une composition comprenant au moins un polyisocyanate ;

[0022] - le composant -OH est une composition comprenant au moins un polyuréthane P2 comprenant au moins une fonction terminale hydroxyle et au moins une fonction terminale silylée.

[0023] De préférence, le polyuréthane P2 est un polyuréthane base polyester polyol.

[0024] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend « polyuréthane base polyester polyol », un polyuréthane préparé à partir d'au moins un polyester polyol, de préférence à partir uniquement de polyester polyol(s) comme polyol(s).

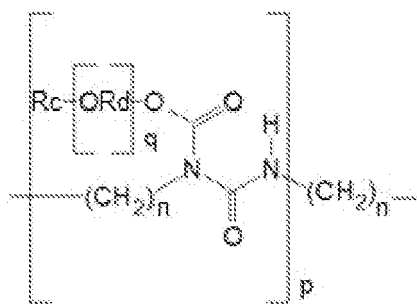
Composant -NCO

Polyisocyanate

[0025] Le polyisocyanate peut être choisi parmi les diisocyanates, les triisocyanate, et leurs mélanges.

[0026] Parmi les diisocyanates, on peut par exemple citer le groupe constitué de l'isophorone diisocyanate (IPDI), du pentaméthylène diisocyanate (PDI), de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), de l'heptane diisocyanate, de l'octane diisocyanate, du nonane diisocyanate, du décane diisocyanate, de l'undécane diisocyanate, du dodécane diisocyanate, du 4,4'-méthylènebis(cyclohexylisocyanate) (4,4'-HMDI), du norbornane diisocyanate, du norbornène diisocyanate, du 1,4-cyclohexane diisocyanate (CHDI), du méthylcyclohexane diisocyanate, de l'éthylcyclohexane diisocyanate, du propylcyclohexane diisocyanate, du méthyl-diéthylcyclohexane diisocyanate, du cyclohexane diméthylène diisocyanate, du 1,5-diisocyanato-2-méthylpentane (MPDI), du 1,6-diisocyanato-2,4,4-triméthylhexane, du 1,6-diisocyanato-2,2,4-triméthylhexane (TMDI), du 4-isocyanatométhyl-1,8-octane diisocyanate (TIN), du (2,5)-bis(isocyanatométhyl)bicyclo[2.2.1]heptane (2,5-NBDI), du (2,6)-bis(isocyanatométhyl)bicyclo[2.2.1]heptane (2,6-NBDI), du 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (1,3-H6-XDI), du 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane (1,4-H6-XDI), du xylylène-diisocyanate (XDI) (en particulier le m-xylylène diisocyanate (m-XDI)), du toluène diisocyanate (en particulier le 2,4-toluène diisocyanate (2,4-TDI) et/ou le 2,6-toluène diisocyanate (2,6-TDI)), du diphenylméthane diisocyanate (en particulier le 4,4'-diphenylméthane diisocyanate (4,4'-MDI) et/ou le 2,4'-diphenylméthane diisocyanate (2,4'-MDI)), du tétraméthylxylylène diisocyanate (TMXDI) (en particulier le tétraméthyl (méta)xylylène diisocyanate), d'un allophanate de PDI (n = 5) ou de HDI (n = 6) ayant par exemple la formule (Y) suivante :

[0027] [Chem.1]



[0028] (Y)

[0029] dans laquelle p est un nombre entier allant de 1 à 2, q est un nombre entier allant de 0 à 9, et de préférence 2 à 5, R_c représente une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 14 atomes de carbone, R_d représente un groupe divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbones, et de préférence un groupe divalent propylène ;

[0030] et de leurs mélanges.

[0031] Les diisocyanates sont de préférence des diisocyanates arylaliphatiques ou cycloaliphatiques.

[0032] De préférence, les diisocyanates sont choisis parmi l'isophorone diisocyanate (IPDI), le xylylène-diisocyanate (XDI) (en particulier le m-xylylène diisocyanate (m-XDI)) et les allophanates de HDI ou de PDI.

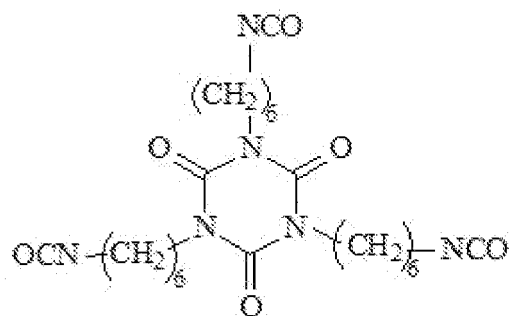
[0033] Parmi les triisocyanates, on peut par exemple citer les isocyanurates, les biurets, et les adduits de diisocyanates et de triols.

[0034] Les isocyanurates peuvent être utilisé(s) sous la forme d'un mélange technique de (poly)isocyanurate(s) de pureté supérieure ou égale à 70% en poids isocyanurate(s).

[0035] A titre d'exemple de trimères de diisocyanates, on peut citer :

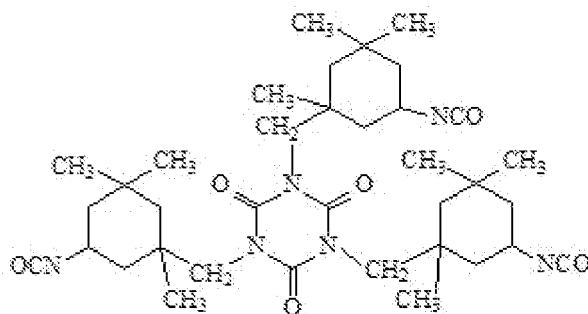
– le trimère isocyanurate d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) :

[0036] [Chem.2]



– le trimère isocyanurate d'isophorone diisocyanate (IPDI) :

[0037] [Chem.3]



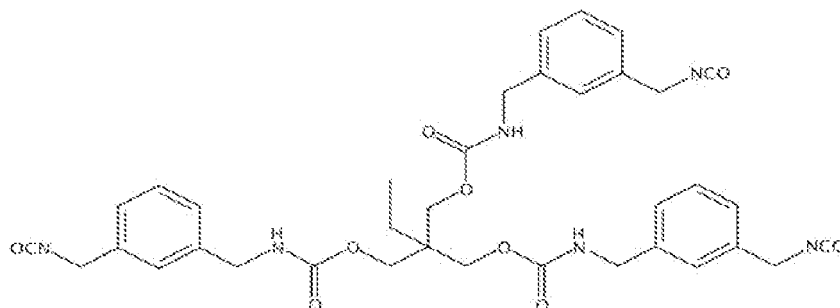
[0038] A titre d'exemple d'adduits de diisocyanates et de triols utilisables selon l'invention, on peut citer l'adduit de méta-xylylène diisocyanate (m-XDI) avec un triol. De tels adduits peuvent typiquement être obtenu par réaction d'addition mettant en œuvre lesdits composés. Les modalités d'une telle réaction d'addition sont par exemple décrites dans EP3101044.

[0039] Le triol mis en œuvre est, de préférence un triméthylolalcane comprenant un alcane comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et 3 groupes méthylol tel que par exemple le triméthylolméthane, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le tri- $\diamond$ méthyloln-butane, le triméthylolisobutane, le triméthylols-butane, le triméthylolt-butane, le triméthylolpentane, le triméthylolhexane, le triméthylolheptane, le triméthylolooctane, le triméthylolnonane, le triméthyloldecane, le triméthylolundecane, et le triméthyloldo- $\diamond$ decane.

[0040] De manière plus préférée, parmi les triols utilisables pour obtenir l'adduit de m-XDI et de triol, on peut citer le Glycérol de formule $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, le Triméthylolméthane (TMM) de formule $\text{HC}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$, le Triméthyloléthane (TME) de formule $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$ et le Triméthylolpropane (TMP) de formule $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$.

[0041] De préférence, l'adduit de diisocyanates et de triols est l'adduit de m-XDI et de TMP, de formule suivante:

[0042] [Chem.4]



[0043] Des adduits de m-XDI et de triol sont également disponibles au plan commercial.

[0044] On peut citer par exemple l'adduit de m-XDI et de TMP disponible, en solution dans l'acétate d'éthyle à 75 %, auprès de la société MITSUI CHEMICALS sous la déno-

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

- [0045] Les polyisocyanates sont largement disponibles dans le commerce. A titre d'exemple, on peut citer le « SCURANATE® TX » commercialisé par la société VENCOREX, correspondant à un 2,4-TDI de pureté de l'ordre de 95%, le « SCURANATE® T100 » commercialisé par la société VENCOREX, correspondant à un 2,4-TDI de pureté supérieure à 99% en poids, le « DESMODUR® I » commercialisé par la société COVESTRO, correspondant à un IPDI.
- [0046] De préférence, le polyisocyanate est un polyisocyanates aliphatique, arylaliphatique ou cycloaliphatique.
- [0047] De préférence, le polyisocyanate est un triisocyanate, et plus préférentiellement un adduit de m-XDI et de triol.
- [0048] De façon encore plus préférée, le polyisocyanate est l'adduit de m-XDI et de Triméthylolpropane (TMP).

Additifs

- [0049] Le composant –NCO peut comprendre au moins un additif choisi dans le groupe constitué des plastifiants, des catalyseurs, des agents rhéologiques, des solvants, des pigments, des promoteurs d'adhérence, des absorbeurs d'humidité, des stabilisants UV (ou antioxydants), des colorants, des charges, et de leurs mélanges.
- [0050] Le composant -NCO peut comprendre au moins un solvant, de préférence en une quantité allant de 10% à 60% en poids, plus préférentiellement allant de 15% à 50% en poids, et encore plus préférentiellement de 20 à 45% en poids, par rapport au poids total du composant –NCO.
- [0051] Le solvant peut être choisi parmi les solvants organiques et alcooliques tels que l'acétate d'éthyle, la méthyl éthyl cétone, l'acétone, le xylène, l'éthanol, l'isopropanol, le tétrahydrofurane, le méthyl-tétrahydrofurane, ou encore parmi l' « ISANE® » (à base d'isoparaffines, disponible auprès de la société TOTAL) ou l' « EXXOL® D80 » (à base d'hydrocarbures aliphatiques, disponible auprès de la société EXXON MOBIL CHEMICAL).
- [0052] De préférence, le composant –NCO comprend de l'acétate d'éthyle.
- [0053] Selon un mode de réalisation préféré, le composant –NCO comprend :
- de 30% à 90% en poids, plus préférentiellement de 40% à 80% en poids de polyisocyanate(s) (extrait sec);
 - de 10% à 60% en poids, plus préférentiellement allant de 15% à 50% en poids de solvant(s) ;
- [0054] les pourcentages étant des pourcentages en poids par rapport au poids total dudit composant -NCO.

[0055] Le composant -NCO peut être préparé par simple mélange des ingrédients à 23°C, si nécessaire sous agitation.

Composant -OH

[0056] Le composant -OH est une composition comprenant au moins un polyuréthane P2 comprenant au moins une fonction terminale hydroxyle et au moins une fonction terminale silylée.

[0057] Le polyuréthane P2 est de préférence obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :

[0058] E1) la préparation d'une composition comprenant au moins un polyuréthane P1 comprenant au moins une fonction terminale -NCO et au moins une fonction terminale -OH, par une réaction de polyaddition :

- i. d'au moins un polyester polyol A1 ;
- ii. d'au moins un polyisocyanate P' ;
- iii. d'un optionnel polyol A2 différent de A1 ;

[0059] dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH (r_1) est inférieur à 1 ;

[0060] E2) la réaction de la composition formée à l'étape E1 avec au moins un aminosilane.

[0061] De préférence, dans l'étape E2), la réaction a lieu dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/NH (r_2) va de 1,5 à 5,2 et encore plus préférentiellement de 1,5 à 4,5.

Polyester polyol A1

[0062] La réaction E1) peut être réalisée avec un polyester polyol A1 ou un mélange de polyester polyols A1 différents. De préférence, en présence d'un mélange de polyester polyols A1 différents.

[0063] Le polyester polyol A1 peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre M_n supérieure ou égale à 1000 g/mol.

[0064] Le polyester polyol A1 peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 2400 à 12 000 g/mol. supérieure ou égale à 10 000 g/mol.

[0065] La masse moléculaire moyenne en nombre M_n est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, acronyme de « Size Exclusion Chromatography » en anglais) qui est également désignée par les termes de chromatographie par perméation de gel (ou par le sigle anglais correspondant GPC). L'étalonnage mis en œuvre est usuellement un étalonnage PEG (PolyEthylèneGlycol) ou PS (PolyStyrène), de préférence PS.

[0066] L'indice hydroxyle (noté IOH) du polyester polyol A1, et plus généralement d'un polyol, (noté IOH) représente le nombre de fonctions hydroxyles par gramme de polyol et est exprimé sous la forme du nombre équivalent de milligrammes de potasse (KOH) utilisés dans le dosage des fonctions hydroxyles, déterminé par titrimétrie selon

la norme ISO 14900 :2017. L'IOH est relié à la masse moléculaire moyenne en nombre Mn par la relation :

[0067] [Math.1]

$$\text{IOH} = (56,1 \times f \times 1000) / \text{Mn}$$

[0068] f étant la fonctionnalité moyenne du polyester polyol

[0069] Parmi les polyester polyols, on peut par exemple citer :

[0070] - les polyester polyols d'origine naturelle tel que l'huile de ricin ;

[0071] - les polyester polyols résultant de la polycondensation :

[0072] - d'un ou plusieurs polyols aliphatiques (linéaires, ramifiés ou cycliques) ou aromatiques tels que par exemple le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le butènediol, le 1,6-hexanediol, le cyclohexane diméthanol, le tricyclodécane diméthanol, le néopentyl glycol, le cyclohexane diméthanol, le glycérol, le triméthylolpropane, le 1,2,6-hexanetriol, le sucrose, le glucose, le sorbitol, le pentaérythritol, le mannitol, la N-méthyl-diéthanolamine, la triéthanolamine, un alcool gras dimère, un alcool gras trimère et leurs mélanges, avec

[0073] - un ou plusieurs acide polycarboxylique ou son dérivé ester ou anhydride tel que l'acide 1,6-hexanedioïque (acide adipique), l'acide dodécanedioïque, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, , l'acide 1,18-octadécanedioïque, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide succinique, un acide gras dimère, un acide gras trimère et les mélanges de ces acides, un anhydride insaturé tel que par exemple l'anhydride maléique ou phtalique, ou une lactone telle que par exemple la caprolactone.

[0074] - les estolides polyols résultant de la polycondensation d'un ou plusieurs hydroxyacides, tel que l'acide ricinoléïque, sur un diol (on peut par exemple citer les « POLYCIN® D-1000 » et « POLYCIN® D-2000 » disponibles chez VERTELLUS).

[0075] Les polyester polyols suscités peuvent être préparés de manière conventionnelle, et sont pour la plupart disponibles commercialement.

[0076] Le polyester polyol A1 est de préférence un copolyester obtenu par une réaction de polycondensation :

[0077] - d'au moins un diol aliphatique (a) ; avec

[0078] - au moins un diacide aromatique (b) choisi parmi l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique, un de leurs dérivés diesters ou anhydride, et leurs mélanges ; et

[0079] - au moins un diacide aliphatique (c) ou un de ses dérivés diesters ou anhydride.

[0080] Le diol aliphatique (a) peut être linéaire ou ramifié et est choisi dans le groupe constitué de l'éthylène glycol (CAS : 107-21-1), du diéthylène glycol, du triéthylène

glycol, du tétraéthylène glycol, du 1,2-propanediol, du dipropylène glycol, du tri-propylène glycol, du tétrapropylène glycol, du 1,6-hexanediol, du 3-éthyl-2-méthyl-1,5-pentanediol, du 2-éthyl-3-propyl-1,5-pentanediol, du 2,4-diméthyl-3-éthyl-1,5-pentanediol, du 2-éthyl-4-méthyl-3-propyl-1,5-pentadiol, du 2,3-diéthyl-4-méthyl-1,5-pentanediol, du 3-éthyl-2,2,4-triméthyl-1,5-pentadiol, 2,2-diméthyl-4-éthyl-3-propyl-1,5-pentanediol, 2-méthyl-2-propyl-1,5-pentanediol, du 2,4-diméthyl-3-éthyl-2-propyl-1,5-pentanediol, du 2,3-dipropyl-4-éthyl-2-méthyl-1,5-pentanediol, du 2-butyl-2-éthyl-1,5-pentanediol, du 2-butyl-2,3-diéthyl-4-méthyl-1,5-pentanediol, du 2-butyl-2,4-diéthyl-3-propyl-1,5-pentanediol, du 3-butyl-2-propyl-1,5-pentanediol, du 2-méthyl-1,5-pentanediol (CAS : 42856-62-2), du 3-méthyl-1,5-pentanediol (MPD, CAS : 4457-71-0), du 2,2-diméthyl-1,3-pentanediol (CAS : 2157-31-5), du 2,2-diméthyl-1,5-pentanediol (CAS : 3121-82-2), du 3,3-diméthyl-1,5-pentanediol (CAS : 53120-74-4), du 2,3-diméthyl-1,5-pentanediol (CAS : 81554-20-3), du 2,2-diméthyl-1,3-propanediol (Néopentylglycol - NPG, CAS : 126-30-7), du 2,2-diéthyl-1,3-propanediol (CAS : 115-76-4), du 2-méthyl-2-propyl-1,3-propanediol (CAS : 78-26-2), du 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol (CAS : 115-84-4), du 2-méthyl-1,3-propanediol (CAS : 2163-42-0), du 2-benzyloxy-1,3-propanediol (CAS : 14690-00-7), du 2,2-dibenzyl-1,3-propanediol (CAS : 31952-16-6), du 2,2-dibutyl-1,3-propanediol (CAS : 24765-57-9), du 2,2-diisobutyl-1,3-propanediol, du 2,4-diéthyl-1,5-pentanediol, du 2-éthyl-1,6-hexanediol (CAS : 15208-19-2), du 2,5-diméthyl-1,6-hexanediol (CAS : 49623-11-2), du 5-méthyl-2-(1-methylethyl)-1,3-hexanediol (CAS : 80220-07-1), du 1,4-diméthyl-1,4-butanediol, du 1,5-hexanediol (CAS : 928-40-5), du 3-méthyl-1,6-hexanediol (CAS : 4089-71-8), du 3-tert-butyl-1,6-hexanediol (CAS : 82111-97-5), du 1,3-heptanediol (CAS : 23433-04-7), du 1,2-octanediol (CAS : 1117-86-8), du 1,3-octanediol (CAS : 23433-05-8), du 2,2,7,7-tétraméthyl-1,8-octanediol (CAS : 27143-31-3), du 2-méthyl-1,8-octanediol (CAS : 109359-36-6), du 2,6-diméthyl-1,8-octanediol (CAS : 75656-41-6), du 1,7-octanediol (CAS : 3207-95-2), du 4,4,5,5-tétraméthyl-3,6-dioxa-1,8-octanediol (CAS : 76779-60-7), du 2,2,8,8-tétraméthyl-1,9-Nonanediol (CAS : 85018-58-2), du 1,2-nonanediol (CAS : 42789-13-9), du 2,8-diméthyl-1,9-nonanediol (CAS : 40326-00-9), du 1,5-nonanediol (CAS : 13686-96-9), du 2,9-diméthyl-2,9-dipropyl-1,10-décanediol (CAS : 85018-64-0), du 2,9-dibutyl-2,9-diméthyl-1,10-decanediol (CAS : 85018-65-1), du 2,9-diméthyl-2,9-dipropyl-1,10-décanediol (CAS : 85018-64-0), du 2,9-diéthyl-2,9-diméthyl-1,10-décanediol (CAS : 85018-63-9), du 2,2,9,9-tétraméthyl-1,10-decanediol (CAS : 35449-36-6), du 2-nonyl-1,10-décanediol

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

- [0081] De préférence, le diol (a) est choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triméthylène glycol, l'hexaméthylène glycol, le propylène glycol (ou propane-1,2-diol), le propane-1,3-diol, le butanediol (-1,4, -1,3 ou -1,2), le néopentyl glycol, le 2-méthyl-1,3-propane diol, l'hexane diol ou encore le cyclohexanedimethanol.
- [0082] Selon une variante préférée, le diol (a) est choisi parmi l'éthylène glycol et le diéthylène glycol.
- [0083] De manière encore plus préférée, on utilise 2 diols (a) constitués, respectivement, par l'éthylène glycol et le diéthylène glycol.
- [0084] Parmi les dérivés diesters de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique ou de l'acide phtalique utilisables comme monomères (b), on peut citer par exemple le diméthyl téréphtalate ou le diméthyl isophtalate. Comme exemple de dérivé anhydride d'un diacide aromatique pour le monomère (b), on peut citer l'anhydride phtalique.
- [0085] De préférence, on utilise :
- soit 2 diacides (b) constitués, respectivement, par l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique ;
 - soit l'acide isophtalique b).
- [0086] Le diacide aliphatique (c) peut être linéaire ou ramifié et est par exemple choisi parmi l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide cyclohexanedicarboxylique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide 1,10-décanedicarboxylique et l'acide succinique.
- [0087] De préférence, l'acide adipique est utilisé comme diacide aliphatique (c).

- [0088] Selon un mode de réalisation préféré, le polyester polyol A1 est un polyester polyol amorphe.
- [0089] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « polyester polyol amorphe », un polyester polyol dont l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) montre qu'il ne présente pas de point de fusion.
- [0090] Selon un mode de réalisation préféré, le polyester polyol A1 est obtenu par polycondensation :
- [0091] - de 2 diols aliphatiques (a) constitués, respectivement, par l'éthylène glycol et le diéthylène glycol ; avec
- [0092] - soit 2 diacides (b) constitués, respectivement, par l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique ; ou soit l'acide isophtalique en tant qu'acide b) ; et
- [0093] - de l'acide adipique en tant que diacide aliphatique (c).
- [0094] Lorsque certains parmi les monomères (b) et éventuellement (c) sont des dérivés diesters, comme par exemple des dérivés diesters méthyliques ou éthyliques, lesdits monomères sont, dans une 1^{ère} étape, mélangés avec un ou plusieurs monomères diols (a), ledit mélange étant porté à une température pouvant aller jusqu'à 190°C, de manière à réaliser, de préférence en présence d'un catalyseur à base de titane ou de zinc, une réaction de transestérification et éliminer le méthanol ou l'éthanol formé. Dans une 2^{ème} étape, les monomères (b) et éventuellement (c) qui sont des diacides sont ajoutés, en mélange avec un ou plusieurs monomères diols (a), le milieu réactionnel étant porté à une température pouvant aller jusqu'à 230°C, de manière à réaliser la réaction d'estérification et éliminer l'eau formée. Enfin, dans une 3^{ème} étape, la pression est abaissée à une valeur inférieure à environ 5 mbar, et le milieu réactionnel est porté à une température plus élevée, pouvant aller jusqu'à 250°C, afin d'augmenter la longueur des chaînes du polyester polyol pour atteindre un IOH donné.
- [0095] Le polyester polyol A1 peut se présenter sous forme sèche ou sous forme solvantée. Le solvant peut par exemple être choisi dans le groupe constitué des esters, des cétones, des composés aromatiques, et de leurs mélanges. Le solvant peut par exemple être choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, l'acétone, le toluène, le xylène, et leurs mélanges.
- [0096] Lorsqu'il est sous forme solvantée, la teneur en extrait sec du polyester polyol A1 va de préférence de 40% à 70% en poids (par rapport au poids total solvant et polyester polyol A1).

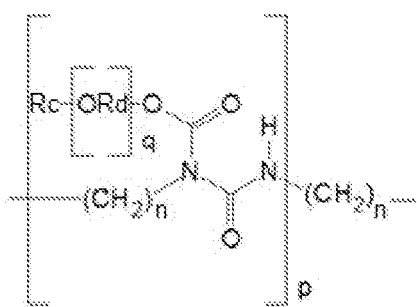
Polyisocyanate P'

- [0097] Le polyisocyanate P' peut être tel que décrit précédemment pour le composant -NCO.
- [0098] Le polyisocyanate P' peut être choisi parmi les diisocyanates, les triisocyanate, et

leurs mélanges.

[0099] Parmi les diisocyanates, on peut par exemple citer le groupe constitué de l'isophorone diisocyanate (IPDI), du pentaméthylène diisocyanate (PDI), de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), de l'heptane diisocyanate, de l'octane diisocyanate, du nonane diisocyanate, du décane diisocyanate, de l'undécane diisocyanate, du dodécane diisocyanate, du 4,4'-méthylènebis(cyclohexylisocyanate) (4,4'-HMDI), du norbornane diisocyanate, du norbornène diisocyanate, du 1,4-cyclohexane diisocyanate (CHDI), du méthylcyclohexane diisocyanate, de l'éthylcyclohexane diisocyanate, du propylcyclohexane diisocyanate, du méthyl-diéthylcyclohexane diisocyanate, du cyclohexane diméthylène diisocyanate, du 1,5-diisocyanato-2-méthylpentane (MPDI), du 1,6-diisocyanato-2,4,4-triméthylhexane, du 1,6-diisocyanato-2,2,4-triméthylhexane (TMDI), du 4-isocyanatométhyl-1,8-octane diisocyanate (TIN), du (2,5)-bis(isocyanatométhyl)bicyclo[2.2.1]heptane (2,5-NBDI), du (2,6)-bis(isocyanatométhyl)bicyclo[2.2.1]heptane (2,6-NBDI), du 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (1,3-H6-XDI), du 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane (1,4-H6-XDI), du xylylène-diisocyanate (XDI) (en particulier le m-xylylène diisocyanate (m-XDI)), du toluène diisocyanate (en particulier le 2,4-toluène diisocyanate (2,4-TDI) et/ou le 2,6-toluène diisocyanate (2,6-TDI)), du diphenylméthane diisocyanate (en particulier le 4,4'-diphenylméthane diisocyanate (4,4'-MDI) et/ou le 2,4'-diphenylméthane diisocyanate (2,4'-MDI)), du tétraméthylxylylène diisocyanate (TMXDI) (en particulier le tétraméthyl (méta)xylylène diisocyanate), d'un allophanate de PDI ($n = 5$) ou de HDI ($n = 6$) ayant par exemple la formule (Y) suivante :

[0100] [Chem.5]



[0101] (Y)

[0102] dans laquelle p est un nombre entier allant de 1 à 2, q est un nombre entier allant de 0 à 9, et de préférence 2 à 5, R_c représente une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 14 atomes de carbone, R_d représente un groupe divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbones, et de préférence un

groupe divalent propylène ;

[0103] et de leurs mélanges.

[0104] De préférence, le polyisocyanate P' est choisi parmi le toluène diisocyanate (en particulier le 2,4-toluène diisocyanate (2,4-TDI) et/ou le 2,6-toluène diisocyanate (2,6-TDI)), le diphénylméthane diisocyanate (en particulier le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (4,4'-MDI) et/ou le 2,4'-diphénylméthane diisocyanate (2,4'-MDI)), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le xylylène-diisocyanate (XDI) (en particulier le m-xylylène diisocyanate (m-XDI)) et les allophanates de HDI ou de PDI.

[0105] De façon encore plus préférée, le polyisocyanate P' est l'isophorone diisocyanate (IPDI).

Optionnel polyol A2

[0106] Lorsqu'un optionnel polyol A2 est utilisé dans l'étape E1), sa teneur massique est inférieure à celle du polyester polyol A1 (ou du mélange de polyester polyols A1).

[0107] La fonctionnalité hydroxyle du polyol A2 peut aller de 2 à 6. La fonctionnalité hydroxyle est le nombre moyen de fonction hydroxyle par mole de polyol.

[0108] Le polyol A2 peut être choisi parmi les polyéther polyols, les polyène polyols, les polycarbonate polyols, et leurs mélanges.

[0109] Les polyéthers peuvent être choisis parmi les polyoxyalkylène polyols, dont la partie alkylène, linéaire ou ramifiée, comprend de 1 à 4 atomes de carbone, plus préférentiellement de 2 à 3 atomes de carbone.

[0110] A titre d'exemple de polyoxyalkylène diols ou triols, on peut par exemple citer :

[0111] - les polyoxypropylène diols ou triols (aussi désignés par polypropylène glycol (PPG) diols ou triols) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 300 à 12 000 g/mol ;

[0112] - les polyoxyéthylène diols ou triols (aussi désignés par polyéthylène glycol (PEG) diols ou triols) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 300 à 12 000 g/mol;

[0113] - et leurs mélanges.

[0114] Les polyéther polyols suscités peuvent être préparés de manière conventionnelle, et sont largement disponibles dans le commerce. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de l'oxyde d'alkylène correspondant en présence d'un catalyseur basique (par exemple de la potasse) ou d'un catalyseur à base d'un double complexe métal-cyanure.

[0115] A titre d'exemple de polyéther diol, on peut citer le polyoxypropylène diol commercialisé sous la dénomination « VORANOL® P 400 » par la société DOW de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) voisine de 400 g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 250 à 270 mg KOH/g. A titre d'exemple de polyéther triol, on peut citer le polyoxypropylène triol commercialisé sous la dénomination « VORANOL® CP 450 » par la société DOW, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) voisine de 450 g/mol

et dont l'indice hydroxyle va de 370 à 396 mg KOH/g, ou le polyoxypropylène triol commercialisé sous la dénomination « VORANOL® CP3355 » par la société DOW, de masse moléculaire moyenne en nombre voisine de 3 554 g/mol.

- [0116] Les polyène polyols ayant une masse moléculaire supérieure à 200 g/mol peuvent être choisis parmi les polyènes comportant des groupes hydroxyles terminaux, et leurs dérivés correspondants hydrogénés ou époxydés. Les polyène polyols peuvent être choisis parmi les polybutadiènes comportant des groupes hydroxyles terminaux, éventuellement hydrogénés ou époxydés. Préférentiellement, le(s) polyène polyol(s) utilisable(s) selon l'invention est (sont) choisi(s) parmi les homopolymères et copolymères de butadiène comportant des groupes hydroxyles terminaux, éventuellement hydrogénés ou époxydés.
- [0117] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « groupes hydroxyles terminaux » d'un polyène polyol, les groupes hydroxyles situés aux extrémités de la chaîne principale du polyène polyol.
- [0118] Les dérivés hydrogénés mentionnés ci-dessus peuvent être obtenus par hydrogénation totale ou partielle des doubles liaisons d'un polydiène comportant des groupes hydroxyles terminaux, et sont donc saturé(s) ou insaturé(s).
- [0119] Les dérivés époxydés mentionnés ci-dessus peuvent être obtenus par époxydation chimiosélective des doubles liaisons de la chaîne principale d'un polyène comportant des groupes hydroxyles terminaux, et comportent donc au moins un groupe époxy dans sa chaîne principale.
- [0120] A titre d'exemples de polyène polyols, on peut citer les homopolymères de butadiène, saturé ou insaturé, comprenant des groupes hydroxyles terminaux, éventuellement époxydés, tels que par exemple ceux commercialisés sous la dénomination « POLY BD® ou KRASOL® » par la société CRAY VALLEY.
- [0121] Les polycarbonate polyols peuvent être choisis parmi les polycarbonate diols ou triols, ayant en particulier une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) allant de 300 à 12 000 g/mol.
- [0122] A titre d'exemple de polycarbonate diol, on peut par exemple citer le « CONVERGE® POLYOL 212-10 » et « CONVERGE® POLYOL 212-20 » commercialisés par la société NOVOMER respectivement de masse moléculaire en nombre (M_n) égales à 1 000 et 2 000 g/mol dont les indices hydroxyles sont respectivement de 112 et 56 mg KOH/g.
- [0123] De préférence, l'étape E1) n'est pas réalisée avec des polyols optionnels A2 (uniquement des polyester polyol(s) A1 comme polyols).
- [0124] De préférence, le polyuréthane P2 est obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0125] E1) la préparation d'une composition comprenant au moins un polyuréthane P1

comprenant au moins une fonction terminale -NCO et au moins une fonction terminale -OH, par une réaction de polyaddition :

- i. d'au moins un polyester polyol A1 ;
- ii. d'au moins un polyisocyanate P' ;

[0126] dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH (r1) est inférieur à 1 ;

[0127] E2) la réaction de la composition formée à l'étape E1 avec au moins un aminosilane.

Etape E1 – synthèse du polyuréthane P1

[0128] Lors de l'étape E1, la réaction de polyaddition peut être mise en œuvre à une température allant de 50°C à 100°C, de préférence de 60° à 80°C.

[0129] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, r1 est le rapport molaire NCO/OH correspondant au rapport molaire du nombre de groupes isocyanates (NCO) sur le nombre de groupes hydroxyles (OH) portés par l'ensemble des polyisocyanate(s) et polyol(s) présents dans le milieu réactionnel de l'étape E1.

[0130] De préférence, le ratio r1 va de 0,25 à 0,95, encore plus préférentiellement de 0,40 à 0,80.

[0131] La réaction de polyaddition de l'étape E1 peut être mise en œuvre en présence ou non d'au moins un catalyseur de réaction.

[0132] Le catalyseur peut être tout catalyseur connu de l'homme du métier pour catalyser la formation de polyuréthane par réaction d'au moins un polyisocyanate avec au moins un polyol.

[0133] Une quantité allant jusque 0,3% en poids de catalyseur(s) par rapport au poids du milieu réactionnel de l'étape E1 peut être utilisée.

[0134] La réaction de l'étape E1 peut également être mise en œuvre en présence d'un solvant. Le solvant peut être choisi dans le groupe constitué des esters, des cétones, des composés aromatiques, et de leurs mélanges. Le solvant peut être ajouté lors de l'étape E1 ou peut provenir des réactifs de départ en solution dans ledit solvant. Le solvant peut par exemple être choisi dans le groupe constitué des esters, des cétones, des composés aromatiques, et de leurs mélanges. Le solvant peut par exemple être choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, le toluène, le xylène, et leurs mélanges.

[0135] Le polyuréthane P1 est de préférence un polyuréthane base polyester polyol.

[0136] Le polyuréthane P1 a de préférence une teneur en groupes NCO allant de 0,10 à 0,90%, plus préférentiellement de 0,15 à 0,75%.

[0137] L'étape E1 conduit de préférence à une composition comprenant au moins un polyuréthane P1 tel que décrit dans la présente demande, en mélange avec d'autre(s) polymère(s) tels qu'un pré-polymère terminé avec au moins deux fonctions OH.

[0138] L'étape E2 est avantageusement réalisée avant la disparition du polyuréthane P1 (avant que toutes les fonctions -NCO n'aient réagi).

- [0139] L'étape E2 est avantageusement réalisée sans isolement du polyuréthane P1.
 [0140] Le polyuréthane P1 a typiquement une masse moléculaire en nombre inférieure à celle du polyuréthane P2.

Etape E2 – Synthèse du polyuréthane P2

- [0141] L'étape E2 peut être mise en œuvre à une température inférieure à 95°C, par exemple entre 40°C et 80°C.
 [0142] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, r2 est le rapport molaire NCO/NH correspondant au rapport molaire du nombre de groupes isocyanate NCO sur le nombre de fonctions NH portés respectivement par l'ensemble des isocyanates (s'agissant notamment du polyuréthane P1), et des aminosilanes (présents dans le milieu de l'étape E2).
 [0143] Le ratio r2 va de préférence de 1,5 à 5,2, plus préférentiellement de 1,5 à 4,5.
 [0144] La réaction de polyaddition de l'étape E2 peut être mise en œuvre en présence ou non d'au moins un catalyseur de réaction.
 [0145] Le catalyseur peut être tout catalyseur connu de l'homme du métier. Une quantité allant jusque 0,3% en poids de catalyseur(s) par rapport au poids du milieu réactionnel de l'étape E2 peut être utilisée.
 [0146] La réaction de l'étape E2 peut également être mise en œuvre en présence d'un solvant. Le solvant peut être choisi parmi dans le groupe constitué des esters, des cétones, des composés aromatiques, et de leurs mélanges. Le solvant peut être ajouté lors de l'étape E1, lors de l'étape E2 ou peut provenir des réactifs de départ en solution dans ledit solvant. Le solvant peut par exemple être choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, le toluène, le xylène, et leurs mélanges.
 [0147] L'étape E2 conduit de préférence à une composition comprenant au moins un polyuréthane P2 tel que décrit dans la présente demande, en mélange avec d'autre(s) polymère(s) tels que par exemple un polymère terminé avec au moins deux fonctions OH.

Aminosilane

- [0148] Les aminosilanes contiennent notamment une fonction amine comme fonction réactive avec la fonction –NCO du polyuréthane P1 obtenu à l'issue de l'étape E1.
 [0149] L'aminosilane a de préférence la formule (I) suivante :
 [0150] $(R^4O)_{3-r}(R^3)_rSi-R^1-NH-R^2$ (I)
 [0151] dans laquelle :
 [0152] - R³, identique ou différent, représente chacun un radical hydrocarboné monovalent linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone;
 [0153] - R⁴, identique ou différent, représente un radical hydrocarboné monovalent linéaire

ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

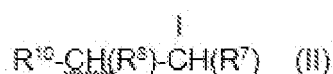
[0154] ou deux groupes R^4 peuvent former un cycle ;

[0155] - r est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1, et encore plus préférentiellement égal à 0;

[0156] - R^1 représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R^3 représentant préférentiellement méthylène ou n-propylène, et

[0157] - R^2 représente H, un radical alkyle linéaire ou ramifié, un radical arylalkyl, un radical cyclique comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, ou un radical ayant la formule (II) suivante:

[0158] [Chem.6]



[0159] dans laquelle :

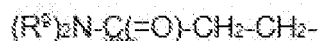
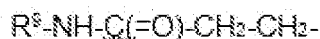
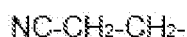
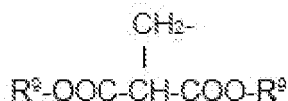
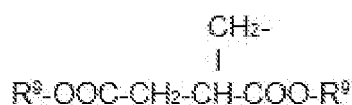
[0160] - R^7 et R^8 sont indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène ou un radical choisi dans le groupe constitué de $-R^9$, $-\text{COOR}^9$ et $-\text{CN}$;

[0161] - le radical R^{10} est un hydrogène, ou un radical choisi dans le groupe constitué de $-\text{CH}_2-\text{COOR}^9$, $-\text{COOR}^9$, $-\text{CONHR}^9$, $-\text{CON}(\text{R}^9)_2$, $-\text{CN}$;

[0162] - le radical R^9 étant un radical hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone comprenant éventuellement au moins un hétéroatome.

[0163] En particulier, le radical de formule (II) peut être choisi parmi l'un des radicaux suivants:

[0164] [Chem.7]



- [0165] dans lesquelles R^9 est tel que défini précédemment.
- [0166] Selon un mode de réalisation préféré, l'aminosilane de formule (I) est celui dans laquelle :
- [0167] - R^3 , identique ou différent, représente chacun un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone;
- [0168] - R^4 , identique ou différent, représente chacun un alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,
- [0169] - r est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence p vaut 0 ;
- [0170] - R^1 représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R^1 représentant préférentiellement *n*-propylène, et
- [0171] - R^2 représente H.
- [0172] Les aminosilanes de formule (I) ci-dessus sont de préférence des aminosilanes primaires tels que par exemple le 3-aminopropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-aminopropyldiéthoxyméthylsilane, le 3-aminopropyldiméthoxyméthylsilane; des aminosilanes secondaires tels que par exemple le *N*-butyl-3-aminopropyltriméthoxysilane, le *N*-butyl-3-aminopropyltriéthoxysilane, le *N*-phényl-3-aminopropyltriméthoxysilane, le *N*-phényl-3-aminopropyltriéthoxysilane; les produits de la réaction de l'addition de Michaël d'aminosilanes primaires tel que par exemple 3-aminopropyltriméthoxysilane ou 3-aminopropyldiméthoxyméthylsilane avec les accepteurs de Michael tels que par exemple l'acrylonitrile, les esters acryliques, les acrylamides, les diesters maléïques, les méthylène malonate diesters, les diesters itaconiques.
- [0173] De préférence, l'aminosilane est le 3-aminopropyltriméthoxysilane.
- [0174] Les aminosilanes peuvent être commercialement disponibles tels que par exemple le Dynasylan® 1189 commercialisé par Evonik, ou encore le SILQUEST® A1110 commercialisé par Momentive.

Polyuréthane base polyester polyol P2

- [0175] Le composant –OH peut comprendre de 20% à 100% en poids, de préférence de 30% à 90% en poids, plus préférentiellement de 40% à 80% en poids de polyuréthane(s) P2 (extrait sec) par rapport au poids total dudit composant –OH.
- [0176] Le polyuréthane P2 peut être un seul polymère ou un mélange de polymère.
- [0177] Le polyuréthane P2 peut avoir une teneur massique en groupes OH allant de 0,10% à 0,5% en poids, de préférence de 0,1% à 0,4% en poids par rapport au poids total du polyuréthane P2.
- [0178] Le composant –OH peut avoir une viscosité à 23°C allant de 500 mPa.s à 2500mPa.s pour un extrait sec de 60%.

Composition

- [0179] La composition adhésive selon l'invention est une composition multicomposante comprenant au moins les composants -NCO et -OH susmentionnés. De préférence, la composition adhésive est une composition bicomposante.
- [0180] Les quantités des composants -NCO et -OH dans ladite composition peuvent être telles que le rapport équivalent molaire -NCO/-OH est compris dans un domaine allant de 1,2 à 5,0, de préférence de 1,5 à 3,0, et encore plus préférentiellement de 1,5 à 2,5.
- [0181] On entend par rapport équivalent molaire -NCO/-OH le rapport du nombre équivalent de groupes -NCO (présent dans le composant -NCO) sur le nombre équivalent de groupes -OH (présents dans le composant -OH).
- [0182] La composition adhésive peut comprendre au moins un additif choisi dans le groupe constitué des plastifiants, des catalyseurs, des agents rhéologiques, des solvants, des pigments, des promoteurs d'adhérence, des absorbeurs d'humidité, des stabilisants UV (ou antioxydants), des colorants, des charges, et de leurs mélanges. Ces additifs peuvent se trouver dans le composant -NCO, dans le composant -OH ou dans les deux.
- [0183] Lorsque la composition adhésive est solvantée, cela signifie qu'elle comprend au moins un solvant.
- [0184] De préférence, la composition ne comprend pas de composés époxy (c'est-à-dire de composé comprenant au moins une fonction époxy).

Utilisations

- [0185] La présente invention a également pour objet une structure multicouche (complexe) comprenant au moins deux couches de matériau liées entre elles par une couche adhésive, caractérisée en ce que ladite couche adhésive est constituée par la composition selon l'invention, à l'état réticulé.
- [0186] La couche adhésive présente de préférence une épaisseur allant de 1,2 à 5 μm .
- [0187] La couche adhésive peut être obtenue par réticulation de la composition selon l'invention, à raison d'une quantité de préférence allant de 0,5 à 5 g/m^2 .
- [0188] Les matériaux dont sont constituées les couches de matériau entourant la couche adhésive sont généralement choisis parmi le papier, un métal, comme par exemple l'aluminium ou les polymères thermoplastiques tels que :
- [0189] - le polyéthylène (PE),
 - [0190] - le polypropylène (PP),
 - [0191] - un copolymère à base d'éthylène et de propylène,
 - [0192] - le polyamide (PA),
 - [0193] - le polyéthylènetéréphtalate (PET), ou encore
 - [0194] - un copolymère à base d'éthylène comme par exemple un copolymère greffé

anhydride maléïque, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH), un copolymère d'éthylène et d'un acrylate d'alkyle tel que l'acrylate de méthyle (EMA) ou de butyle (EBA),

- [0195] - le polystyrène (PS),
- [0196] - le polychlorure de vinyle (PVC),
- [0197] - le polyfluorure de vinylidène (PVDF),
- [0198] - un polymère ou copolymère d'acide lactique (PLA), ou
- [0199] - un polyhydroxyalkanoate (PHA).
- [0200] Une couche individuelle de matériau peut être elle-même constituée de plusieurs matériaux. Il peut s'agir par exemple d'une couche de polymères thermoplastiques obtenue par coextrusion de deux polymères (il n'y alors pas de colle entre les couches coextrudées), les couches individuelles de polymère thermoplastique peuvent être en outre enduites d'une substance (par exemple à base d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde de silicium) ou métallisée (cas du PET métallisé avec des particules d'aluminium) pour ajouter un effet barrière supplémentaire.
- [0201] L'épaisseur des 2 couches de matériau adjacentes à la couche adhésive et des autres couches de matériau mises en œuvre dans la structure multicouche selon l'invention peut être susceptible de varier dans un large domaine allant par exemple de 5 à 150 μm . L'épaisseur totale de ladite structure peut être susceptible de varier également dans un large domaine allant par exemple de 20 à 400 μm .
- [0202] De préférence, la structure multicouche se présente sous la forme d'un film multicouche.
- [0203] Selon une variante préférée, le film comprend 2 à 4 couches minces de matériaux, le dit film étant alors dénommé, respectivement duplex, triplex ou quadruplex.
- [0204] Selon un mode de réalisation, ledit film est choisi parmi :
 - un film triplex : PET/ALU/PE (polyester bi-orienté)
 - un film triplex : PET/ALU/cPP ("cast" polypropylène).
- [0205] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de la structure multicouche (complexe) selon l'invention comprenant les étapes suivantes :
- [0206] - le mélange des composants -OH et -NCO, et éventuelle dilution avec un solvant organique, pour former un mélange adhésif, puis
- [0207] - l'enduction dudit mélange adhésif sur la surface d'une première couche de matériau, puis
- [0208] - l'optionnelle évaporation du solvant organique en cas de présence de solvant ;
- [0209] - le contrecollage de la surface d'une deuxième couche sur la surface enduite de la première couche de matériau, puis
- [0210] - la réticulation dudit mélange adhésif.
- [0211] La composition adhésive est typiquement fournie au complexe sous la forme de 2

compositions (ou composants) :

- [0212] - l'un (appelé composant -NCO) comprenant des entités chimiques porteuses de groupements terminaux isocyanates –NCO, et
- [0213] - l'autre (appelé composant -OH) comprenant des entités chimiques porteuses de groupements terminaux hydroxyles –OH.
- [0214] Le mélange de ces 2 composants peut être réalisé à 23°C si la composition est solvantée, sinon entre 35 et 60°C, par l'opérateur de la machine de complexage préalablement à sa mise en route, ce qui permet le fonctionnement correct de celle-ci, grâce à une viscosité appropriée. La viscosité de la composition adhésive ainsi obtenue peut être ajustée par simple rajout de solvant par l'opérateur lorsqu'elle est solvantée, résultant en une quantité finale d'extrait sec de la composition adhésive qui peut varier en pratique de 30 à 70 % poids/poids, de préférence de 30 à 55% poids/poids ; sinon par ajustement de la température d'application.
- [0215] L'enduction dudit mélange peut être réalisée sur tout ou partie de la surface d'un matériau. En particulier, l'enduction dudit mélange peut être réalisée sous la forme d'une couche d'épaisseur allant de 1,5 à 5 µm. L'enduction est réalisée de préférence de manière continue ou substantiellement continue.
- [0216] L'enduction et le contrecolleage du second matériau sont généralement effectués dans un intervalle de temps compatible avec le procédé d'enduction, comme il est bien connu de l'homme du métier, c'est-à-dire avant que la couche d'adhésif perde sa capacité à fixer par collage les deux matériaux.
- [0217] Eventuellement, la réticulation dudit mélange sur la surface du matériau peut être accélérée en chauffant le(s) matériau(x) enduit(s) à une température inférieure ou égale à 70°C. Le temps requis pour compléter cette réaction de réticulation et assurer ainsi le niveau de cohésion requis est en général de l'ordre de 0,5 à 24 heures.
- [0218] L'invention concerne également l'utilisation de la structure multicouche (complexe) selon l'invention pour la fabrication d'emballages flexibles. Les complexes selon l'invention sont en effet utilisables pour la fabrication d'emballages flexibles les plus divers, qui sont mis en forme puis fermés (après l'étape de conditionnement du produit destiné au consommateur) par des techniques de thermoscellage (ou thermosoudage).
- [0219] De préférence, le complexe selon l'invention est utilisé dans l'emballage alimentaire. Les emballages à destination alimentaire peuvent être traités thermiquement à des températures allant de 90°C à 135°C avant utilisation.
- [0220] La structure multicouche est avantageusement adaptée à la fabrication d'emballages flexibles destinés au conditionnement de produits alimentaires.
- [0221] La composition adhésive selon l'invention présente au moins l'un des avantages suivants :
 - elle conduit avantageusement (sans vieillissement), après réticulation, à une

- structure multicouche présentant une bonne adhésion initiale. De préférence, la force de pelage initiale est supérieure ou égale à 3N/15 mm, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 N/15 mm, pour un film triplex PET/ALU/cPP selon la méthode décrite dans la partie expérimentale;
- après vieillissement dans le temps de la composition, celle-ci conduit avantageusement, après réticulation, à une structure multicouche présentant une bonne adhésion initiale. De préférence, la force de pelage initiale est supérieure ou égale à 3N/15 mm, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 N/15 mm, pour un film triplex PET/ALU/cPP selon la méthode décrite dans la partie expérimentale;
 - elle conduit avantageusement (sans vieillissement), après réticulation, à une structure multicouche présentant une bonne résistance au traitement thermique, de préférence une bonne tenue thermique vis-à-vis du test de stérilisation et/ou pasteurisation. De préférence, la force de pelage 1h après stérilisation est supérieure ou égale à 3N/15 mm, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 N/15 mm, pour un film triplex PET/ALU/cPP selon la méthode décrite dans la partie expérimentale;
 - après vieillissement dans le temps de la composition, celle-ci conduit avantageusement, après réticulation, à une structure multicouche présentant une bonne résistance au traitement thermique, de préférence une bonne tenue thermique vis-à-vis du test de stérilisation et/ou pasteurisation. De préférence, la force de pelage 1h après stérilisation est supérieure ou égale à 3N/15 mm, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 N/15 mm, pour un film triplex PET/ALU/cPP selon la méthode décrite dans la partie expérimentale;
 - elle conduit avantageusement à une faible variation des performances d'adhésion avant/après stérilisation sur un adhésif vieilli et non-vieilli ;
 - elle est réticulable à 23°C pendant moins de 5 jours, préférentiellement moins de 3 jours;
 - sa viscosité est stable dans le temps ;
 - elle présente un taux réduit de monomères résiduels ;
 - elle ne génère pas d'amines aromatiques (PAA) après migration au sein de l'emballage ;
 - elle respecte les réglementations spécifiques aux emballages alimentaires stérilisables.

[0222] Tous les modes de réalisation décrits ci-dessous peuvent être combinés les uns avec les autres. En particulier, les différents constituants susmentionnés de la composition, et notamment les modes préférés, de la composition peuvent être combinés les uns

avec les autres.

[0223] Dans le cadre de l'invention, par « comprise entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 0% et 25% » inclus notamment les valeurs 0% et 25%.

[0224] L'invention est à présent décrite dans les exemples de réalisation suivants qui sont donnés à titre purement illustratif, et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

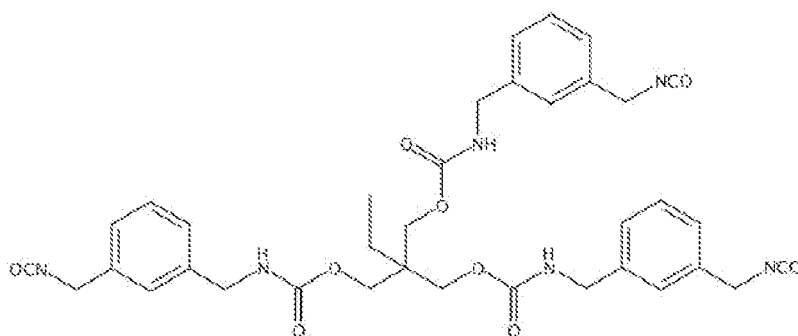
EXEMPLES

[0225] Les composés suivants ont été utilisés dans le cadre des exemples :

[0226] - Isophorone diisocyanate (IPDI) disponible chez VENCOREX. Sa fonctionnalité est égale à 2 et son pourcentage de NCO de 37.6%

[0227] - TAKENATE D-110N (NB) commercialisé par la société MITSUI CHEMICALS correspondant à un adduit m-XDI/TMP (méta-xylylène diisocyanate et de triméthylolpropane) à 75 % d'extrait sec dans l'acétate d'éthyle (pourcentage NCO est de 11 à 12 %)

[0228] [Chem.8]



[0229] - SILQUEST A-1110 disponible chez MOMENTIVE est le 3-aminopropyltrimethoxysilane (masse molaire = 179g/mol)

[0230] - Monoéthylène glycol disponible chez BASF ;

[0231] - Diéthylène glycol disponible chez SABIC ;

[0232] - TYZOR® LA disponible chez Dorf Ketal : chélate de titane

[0233] - TYZOR® TnBT disponible chez Dork Ketal : (nBuO)₄Ti

[0234] **Exemple 1 : préparation du copolyester diol amorphe linéaire (COP01)**

[0235] Dans un réacteur fermé de 1 litre, équipé d'une agitation, d'une colonne de distillation, de moyens de chauffe, d'un thermomètre et relié à une pompe à vide, on introduit 35,120 g de monoéthylène glycol et 154,435 g de diéthylène glycol.

[0236] Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 120°C, on introduit dans le réacteur : 76,190 g d'acide adipique, 170,035 g d'acide isophtalique, 64,165 g d'acide téréphtalique et 0,035 g d'un catalyseur à base d'un chélate de titane (TYZOR® LA de la société Dorf Ketal).

- [0237] Ensuite une rampe de température est programmée afin d'atteindre une température de 230°C en 3h. On mesure ensuite l'indice d'acide (Ia). La réaction est stoppée lorsque l'indice d'acide Ia est inférieur à 25 mg KOH/g. 0,020 g d'un catalyseur à base de titane (de formule $(nBuO)_4Ti$, TYZOR® TnBT de la société Dork Ketal) est alors introduit, puis le réacteur est mis sous vide et le mélange réactionnel est chauffé à 240°C.
- [0238] On procède à des mesures de l'Indice d'acide (Ia) selon la norme ASTM-D4662 et de la viscosité brookfield à 180°C. La réaction est stoppée lorsque l'Ia est inférieur à 3 mg KOH/g et lorsque la viscosité est comprise entre 8000 et 9000 mPa.s.
- [0239] Le copolyester diol obtenu est ensuite refroidi à 200°C puis est coulé lentement dans l'acétate d'éthyle à température ambiante (23°C) sous agitation, pour former une solution à 60 % poids/poids.
- [0240] L'IOH du copolyester diol ainsi obtenu a été mesuré selon la norme ISO 14900:2017 et est égal à 12,5 mg KOH/g. La viscosité Brookfield à 23°C du produit obtenu est de 2000 mPa.s.
- [0241] La mesure de viscosité peut se faire à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon la norme ISO 2555:2018.
- [0242] **Exemple n°2 : Préparation du copolyester diol amorphe linéaire (COP02)**
- [0243] Dans un réacteur fermé de 1 litre, équipé d'une agitation, d'une colonne de distillation, de moyens de chauffe, d'un thermomètre et relié à une pompe à vide, on introduit 7,669 g de monoéthylène glycol et 202,245 g de diéthylène glycol.
- [0244] Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 120°C, on introduit dans le réacteur : 95,555 g d'acide adipique et 194,480 g d'acide isophthalique.
- [0245] Ensuite une rampe de température est programmée afin d'atteindre une température de 230°C en 3h. On mesure ensuite l'indice d'acide (Ia). La réaction est stoppée lorsque l'indice d'acide Ia est inférieur à 25 mg KOH/g.
- [0246] 0,051 g d'un catalyseur à base de titane (TYZOR® TnBT) est alors introduit, puis le réacteur est mis sous vide (atteinte de 15 mbar en 2h) et le mélange réactionnel est chauffé à 240°C.
- [0247] On procède à des mesures de l'Ia et de la viscosité brookfield à 80°C. La réaction est stoppée lorsque l'Ia est inférieur à 3 mg KOH/g et lorsque la viscosité est comprise entre 6000 et 6500 mPa.s.
- [0248] Le copolyester diol obtenu est ensuite refroidi à 200°C puis est coulé lentement dans l'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation, pour former une solution à 75 % poids/poids.
- [0249] L'IOH du copolyester diol ainsi obtenu a été mesuré et est égal à 42,5 mg KOH/g. La viscosité Brookfield à 23°C du produit obtenu est de 1100 mPa.s.
- [0250] **Exemple n°3 : Préparation des composants OH (3A, 3B, 3C)**
Composant OH – 3A :

- [0251] Dans un réacteur fermé de 1 litre, équipé d'une agitation, d'un réfrigérant, de moyens de chauffe et d'un thermomètre, on introduit 213,075 g de copolyester COPO1 (exemple 1), 213,080 g de copolyester COPO2 (exemple 2) et 10,565g de diisocyanate d'isophorone (IPDI).
- [0252] Le mélange est ensuite chauffé à une température de 77°C et maintenu à cette température pendant 13h.
- [0253] Le taux d'avancement de la réaction est contrôlé en mesurant la teneur en groupe NCO par un dosage de dibutylamine en retour, à l'aide d'acide chlorhydrique selon la norme NF T52-132. Lorsque la teneur en groupe NCO mesurée est environ égale à la teneur en groupe NCO souhaitée (0,25-0,46%NCO), le mélange est refroidi à 55°C puis 4,637g de l'aminosilane Silquest® A1110 est ajouté. Cet ajout est réalisé avant la disparition de toutes les fonctions NCO sur le prépolymère intermédiaire, de sorte à ce que l'aminosilane soit greffé sur le prépolymère. Le mélange réactionnel est agité pendant 3h à cette température.
- [0254] Puis on introduit de l'acétate d'éthyle (solvant non réactif) jusqu'à obtention d'un extrait sec de 60%. L'acétate d'éthyle ne participe pas à la réaction et a un rôle de diluant. Après homogénéisation du mélange (30 minutes) maintenu entre 30-50°C, on mesure la viscosité Brookfield à 23°C et l'extrait sec.

Composant OH – 3B :

- [0255] Dans un réacteur fermé de 1 litre, équipé d'une agitation, d'un réfrigérant, de moyens de chauffe et d'un thermomètre, on introduit 190,155 g de copolyester COPO2 (exemple 2) et 7,495g de diisocyanate d'isophorone (IPDI).
- [0256] Le mélange est ensuite chauffé à une température de 77°C et maintenu à cette température pendant 10h.
- [0257] Lorsque la teneur en groupe NCO mesurée est environ égale à la teneur en groupe NCO souhaitée (0,28-0,71%NCO), le mélange est refroidi à 55°C puis 2,34g de l'aminosilane Silquest® A1110 est ajouté. Cet ajout est réalisé avant la disparition de toutes les fonctions NCO sur le prépolymère intermédiaire, de sorte à ce que l'aminosilane soit greffé sur le prépolymère. Le mélange réactionnel est agité pendant 3h à cette température.
- [0258] Puis on introduit 249,982 g de copolyester COPO1 (exemple 1) et de l'acétate d'éthyle (solvant non réactif) jusqu'à obtention d'un extrait sec de 60%. L'acétate d'éthyle et le COPO1 ne participent pas à la réaction et ont un rôle de diluant à cette étape. Après homogénéisation du mélange (30 minutes) maintenu entre 30-50°C, on mesure la viscosité Brookfield à 23°C et l'extrait sec.

Composant OH – 3C :

- [0259] Dans un réacteur fermé de 1 litre, équipé d'une agitation, d'un réfrigérant, de moyens

de chauffe et d'un thermomètre, on introduit 63,599 g de copolyester COPO1 (exemple 1), 254,457 g de copolyester COPO2 (exemple 2) et 10,614g de diisocyanate d'isophorone (IPDI).

- [0260] Le mélange est ensuite chauffé à une température de 77°C et maintenu à cette température pendant 13h.
- [0261] Lorsque la teneur en groupe NCO mesurée est environ égale à la teneur en groupe NCO souhaitée (0,27-0,61%NCO), le mélange est refroidi à 55°C puis 3,722g de l'aminosilane Silquest® A1110 est ajouté. Cet ajout est réalisé avant la disparition de toutes les fonctions NCO sur le prépolymère intermédiaire, de sorte à ce que l'aminosilane soit greffé sur le prépolymère. Le mélange réactionnel est agité pendant 3h à cette température.
- [0262] Puis on introduit 99,983 g de copolyester COPO1 (exemple 1) et de l'acétate d'éthyle (solvant non réactif) jusqu'à obtention d'un extrait sec de 60%. L'acétate d'éthyle et le COPO1 ne participent pas à la réaction et ont un rôle de diluant à cette étape. Après homogénéisation du mélange (30 minutes) maintenu entre 30-50°C, on mesure la viscosité Brookfield à 23°C et l'extrait sec.
- [0263] Les compositions des différents composants -OH sont détaillés dans le tableau suivant :
- [0264] Tableau 1 – Compositions des composants -OH

[0265] [Tableaux1]

	Composant OH	OH (3A) (% en poids)	OH (3B) (% en poids)	OH (3C) (% en poids)
Synthèse polyuréthane P2	Copolyester COPO1 (exemple 1)	42,61	-	12,72
	Copolyester COPO2 (exemple 2)	42,61	38,03	50,89
	IPDI	2,11	1,50	2,12
	Silquest® A1110	0,93	0,47	0,75
Solvants non réactifs ajoutés en fin de synthèse	Acétate d'éthyle (solvant)	11,74	10,00	13,53
	Copolyester COPO1 (exemple 1) (extrait sec =60% dans acétate d'éthyle)	0	50,00	20,00
Extrait sec		59,93%	60,03%	59,05%
%OH de P2		0,187%	0,139%	0,197%
%OH du composant OH		0,187%	0,253%	0,243%
NCO/OH (molaire) synthèse de P2		0,63	0,62	0,62

[0266] La mesure d'extrait sec (avant ou après vieillissement) est faite par pesée avant après évaporation du solvant, à l'étuve 3h à 105°C, sur 3 échantillons d'environ exactement 1g chacun.

Vieillissement des composants -OH

[0267] Chacun des composants OH de l'exemple 3, liquides, ont été placés à l'étuve à 40 °C pendant 21 jours, dans un pot métallique hermétique et inerté à l'azote. Ce vieillissement accéléré du composant -OH correspond approximativement à un stockage de 4 à 5 mois à 23°C. Il permet donc de simuler un stockage du composant -OH avant utilisation par l'utilisateur.

[0268] La mesure de viscosité à 23°C est faite à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon la norme ISO 2555 publiée en 1999 (viscosimètre Brookfield RVT, d'une aiguille adaptée au domaine de viscosité 3 et à une vitesse de rotation de 50 tours par minute (tr/mn).

[0269] Les résultats de viscosité et extraits secs sont donnés dans le tableau suivant :

[0270] [Tableaux2]

	OH (3A)	OH (3B)	OH (3C)
Viscosité initiale du composant -OH à 23°C (mPa.s)	1264	908	748
Extrait sec initial du composant -OH (%)	59,93%	60,03%	59,05%
	OH (3A) vieilli	OH (3B) vieilli	OH (3C) vieilli
Viscosité du composant -OH à 23 après vieillissement pendant 21 jours à 40°C (mPa.s)	1980	968	938
Extrait sec du composant -OH après vieillissement pendant 21 jours à 40°C	59,95%	59,43%	59,16%

[0271] **Exemple n°4 : Préparation du composant OH (4A) comparatif**

Composant OH – 4A :

[0272] Dans un réacteur fermé de 1 litre, équipé d'une agitation, d'un réfrigérant, de moyens de chauffe et d'un thermomètre, on introduit 371,9 g de copolyester COPO2 (exemple 2) et 14,235 g de diisocyanate d'isophorone (IPDI).

[0273] Le mélange est ensuite chauffé à une température de 77°C et maintenu à cette température pendant 13h.

[0274] Lorsque la teneur en groupe NCO mesurée est environ égale à zéro (groupes NCO consommés), le mélange est refroidi à 55°C puis 4,615g de l'aminosilane Silquest® A1110 est ajouté. L'aminosilane ne réagira pas car pas de présence de fonctions NCO qui ont toutes été consommées, d'où pas de greffage de l'aminosilane sur le polymère.

[0275] Puis on introduit de l'acétate d'éthyle (solvant non réactif) jusqu'à obtention d'un extrait sec de 60%. L'acétate d'éthyle ne participe pas à la réaction et a un rôle de diluant. Après homogénéisation du mélange (30 minutes) maintenu entre 30-50°C, on mesure la viscosité Brookfield à 23°C et l'extrait sec.

[0276] La composition du composant -OH est détaillée dans le tableau suivant :

[0277] Tableau 2 – Composition du composant comparatif -OH (4A)

[0278] [Tableaux3]

	Composant OH	OH (4A) comparatif (% en poids)
Synthèse pré-polymère poly-uréthane		
	Copolyester COPO2 (exemple 2)	74,38
	IPDI	2,85
Solvants non réactifs ajoutés en fin de synthèse	Acétate d'éthyle (solvant)	21,85
	Silquest® A1110	0,92
Extrait sec		61,46%
%OH prépolymère		0,285%
%OH du composant OH		0,285%
NCO/OH (molaire) synthèse du prépolymère		0,60

Vieillessement du composant -OH comparatif

[0279] Le composant OH de l'exemple 4, liquide, a été placé à l'étuve à 40 °C pendant 21 jours, dans un pot métallique hermétique et inerté à l'azote. Ce vieillissement accéléré du composant -OH correspond approximativement à un stockage de 4 à 5 mois à 23°C. Il permet donc de simuler un stockage du composant -OH avant utilisation par l'utilisateur.

[0280] La mesure de viscosité à 23°C est faite à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon la norme ISO 2555 publiée en 1999 (viscosimètre Brookfield RVT, d'une aiguille adaptée au domaine de viscosité 3 et à une vitesse de rotation de 50 tours par minute (tr/mn)).

[0281] Les résultats de viscosité et extraits secs sont donnés dans le tableau suivant :

[0282] [Tableaux4]

	OH (4A) comparatif
Viscosité initiale du composant -OH à 23°C (mPa.s)	1085
Extrait sec initial du composant -OH (%)	61,46%
	OH (4A) comparatif vieilli
Viscosité du composant -OH à 23°C après vieillissement pendant 21 jours à 40°C (mPa.s)	985
Extrait sec du composant -OH après vieillissement pendant 21 jours à 40°C	60,92%

[0283] **Exemples 5 à 12 : Compositions adhésives bicomposantes**

[0284] Un composant –OH de l'exemple 3 (3A, 3B, 3C, vieillis ou non) ou le composant - OH de l'exemple comparatif 4 (4A vieilli ou non) a été mélangé au composant –NCO avec du solvant acétate d'éthyle pour fluidifier le mélange de colle et obtenir un extrait sec de 35%, puis introduit dans le bac d'alimentation de la machine de complexage à température ambiante (23°C) selon un rapport pondéral donné permettant d'atteindre un rapport molaire NCO/OH donné.

[0285] Le composant -NCO est le suivant :

[0286] [Tableaux5]

TAKENATE D-110N	100,00%
Adduit m-XDI/TMP (dans l'acétate d'éthyle, extrait sec=75%)	
Extrait sec	75,00%
%NCO théorique	11,50%

[0287] Les données des compositions adhésives bicomposantes sont reportées dans le tableau 3.

[0288] Des compositions bicomposantes similaires ont été préparées avec les composants - OH de des exemples 3 et 4 obtenus après vieillissement, dans des rapports identiques à ceux mentionnés pour les composants OH non vieillis.

[0289] Tableau 3 – Compositions adhésives bicomposantes

[0290] [Tableaux6]

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11 (comparatif)	Ex. 12 (comparatif)
Composant -OH	3A	3B	3C	3A vieilli	3B vieilli	3C vieilli	4A	4A vieilli
Composant -NCO	Takenate D110N	Takenate D110N	Takenate D110N	Takenate D110N	Takenate D110N	Takenate D110N	Takenate D110N	Takenate D110N
Solvant	Acétate d'éthyle	Acétate d'éthyle	Acétate d'éthyle	Acétate d'éthyle	Acétate d'éthyle	Acétate d'éthyle	Acétate d'éthyle	Acétate d'éthyle
Rapport équivalent molaire -NCO/-OH	1,99	1,75	1,78	1,99	1,75	1,78	1,79	1,79
Rapport pondéral composant -NCO/-OH	8/100	9,5/100	9,3/100	8/100	9,5/100	9,3/100	11/100	11/100

[0291] **Exemple 13 : Film triplex PET/ALU/cPP**

[0292] On prépare un film triplex constitué d'un premier film en PolyÉthylèneTéréphtalate (PET), d'un second film en aluminium (ALU) et d'un troisième film en PolyPropylène coulé (cPP) liés au niveau de chaque interface par une couche de composition adhésive des exemples 5 à 12.

[0293] On utilise un film de PET d'épaisseur 12 µm, un film ALU d'épaisseur 8 µm et un film de cPP d'épaisseur 70 µm.

[0294] Ce film triplex est obtenu en deux étapes :

- La fabrication d'un duplex PET/ALU en alimentant le bac d'une machine de complexage de type Nordmeccanica par une composition adhésive bi-composante standard commercialisée par Bostik: HERBERTS HP 1614 + PURBINDER C1. Ladite machine de complexage est pourvue d'un dispositif d'enduction de type rouleau avec bac ouvert, fonctionnant à température ambiante et à une vitesse de défilement de 50 m/minute. La couche adhésive liant les 2 films PET/ALU présente une épaisseur d'environ 3,5 µm correspondant à environ 3,5 g/m² de composition adhésive.

- La fabrication du triplex PET/ALU/cPP se finalise par enduction du duplex PET/ALU, côté ALU, à l'aide d'un hand-coater, de la composition adhésive bicomposante selon l'invention, pour chacun des exemples 5 à 10 et composition adhésive comparative de des exemples 11 et 12, puis contre-collage du film cPP qui est fait manuellement par application d'un rouleau de 2kg.

[0295] Immédiatement après sa fabrication, le film triplex est stocké à une température de 23 °C et sous une atmosphère à 50% d'humidité relative (HR). Les échantillons sont soumis ultérieurement aux tests suivants après 2 jours de réticulation dans ces conditions : 23°C, 50% HR.

A. Test de pelage à 180°

[0296] Le test de pelage à 180° est tel que décrit dans la norme française NF T 54-122. Le principe de ce test consiste en la détermination de la force nécessaire à la séparation (ou pelage) de 2 couches individuelles de films liées par l'adhésif bicomposant. Une éprouvette de forme rectangulaire de 15 mm de large et d'environ 10 cm de long est découpée dans le film triplex. On décolle manuellement à partir de l'extrémité de cette éprouvette, et sur environ 2 cm, les 2 couches individuelles de film comprises dans cette bande et les 2 extrémités libres ainsi obtenues sont fixées sur deux dispositifs d'attache reliés, respectivement, à une partie fixe et une partie mobile d'un appareil de traction qui sont situées sur un axe vertical. Alors qu'un mécanisme d'entraînement communie à la partie mobile une vitesse uniforme de 100 mm/minute, conduisant au décollement des 2 couches dont les extrémités décollées se déplacent progressivement selon un axe vertical en formant un angle de 180°, la partie fixe -reliée à un dynamomètre- mesure la force qui est supportée par l'éprouvette ainsi maintenue, et qui est exprimée en N/15mm.

[0297] Sur le triplex PET/ALU/cPP, le test de pelage a été réalisé uniquement entre ALU et cPP.

B. Résistance à la stérilisation

[0298] La résistance à la stérilisation est ensuite évaluée sur des échantillons de type sachet après 2 jours de réticulation à 23°C 50% HR. Les sachets sont fabriqués à partir du triplex format A4 (dimensions 21 x 29,7 cm) obtenu par hand-coating, dans lequel on découpe à l'aide d'un gabarit, deux formats rectangulaires de dimensions 14 x 12 cm. Ces deux formats sont ensuite superposés cPP contre cPP, et thermoscellés sur 3 côtés à une température de 160°C et une pression de 3 bars pendant 1 seconde.

[0299] 3 grammes d'eau distillée sont ensuite ajoutés à chaque sachet, dont l'air est chassé manuellement par pression de l'emballage avant de procéder au thermoscellage du 4^{ème} et dernier côté de chaque sachet suivant les paramètres énoncés précédemment.

[0300] Cet échantillon est placé dans un autoclave qui est chauffé à 135°C en phase vapeur

durant une heure pour simuler un traitement de stérilisation. L'échantillon est ensuite maintenu à température ambiante durant 1 heure et l'on procède ensuite à la mesure de la cohésion de l'interface ALU/cPP du film, au moyen du test de pelage à 180°C décrit précédemment. Le résultat est indiqué en N/15 mm dans les tableaux de résultats, pour chacune des compositions adhésives 5 à 12, avant et après vieillissement du composant OH.

C. Résultats :

- [0301] Les compositions des exemples 5 à 10 (selon l'invention) sont avantageusement conformes à la réglementation Européenne (EU 10/2011) et Américaine (FDA 177.1390), en ce qu'elles ne comprennent pas de monomères isocyanates aromatiques, et ont une quantité de PAA (amines aromatiques primaires) inférieure à 2 ppb (Europe) pour les emballages alimentaires.
- [0302] En outre, les performances des compositions des exemples 5 à 10 (invention) et 11-12 (comparatives) sont détaillées dans le tableau suivant :

[0303] [Tableaux7]

Film triplex (PET/ALU)/cPP	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7 (comparatif)	F8 (comparatif)
Adhésif utilisé à l'interface ALU/cPP	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12
Force de pelage initial à l'interface ALU/cPP sur adhésif avec composant OH non vieilli ^{a)} ou vieilli ^{b)} (N/15mm)	4,83	5,5	3,69	4,36	4,57	4,43	3,69	3,11
Force de pelage 1H après stérilisation à l'interface ALU/cPP sur adhésif avec composant OH non vieilli ^{a)} (N/15mm)	4,42	4,99	4,36	4,39	4,42	4,69	2,38	1,94
% variation force de pelage 1H après stérilisation sur adhésif avec composant OH non vieilli ^{a)} ou vieilli ^{b)}	-8%	-9%	+18%	+1%	-3%	+6%	-36%	-38%

- a. Le composant -OH non vieilli correspond pour le film F1 au composant OH (3A), pour le film F2 au composant -OH (3B), pour le film F3 au composant -OH (3C), pour le film F7 au composant comparatif OH (4A)
- b. Le composant -OH vieilli correspond pour le film F4 au composant -OH (3A) vieilli, pour le film F5 au composant -OH (3B) vieilli, pour le film F6 au composant -OH (3C) vieilli, pour le film F8 au composant comparatif OH 4A vieilli.

[0304] Les résultats montrent que les films F1, F2, F3, F4, F5 et F6 ont avantageusement une force de pelage initiale supérieure à 3 N/15 mm, et ce pour les adhésifs ayant un composant -OH vieilli ou non vieilli.

[0305] Plus particulièrement, les adhésifs des exemples 5 à 10 selon l'invention conduisent avantageusement à une bonne résistance à la stérilisation, que ce soit pour des adhésifs

ayant un composant -OH non vieilli (4,42 / 4,99 / 4,36 N/15 mm) ou avec un composant -OH vieilli (4,39 / 4,42 / 4,69 N/15 mm).

- [0306] Le pourcentage de variation de la force de pelage 1h après stérilisation sur adhésif avec des composants OH ayant subi vieillissement accéléré varie avantageusement de -3% à +6% (films F4, F5 et F6 selon l'invention), ce qui démontre une très faible variation. Ainsi, avantageusement, les adhésifs ayant subi un vieillissement accéléré tel que décrit ci-dessus, maintiennent une bonne résistance à la stérilisation, et donc de bonnes propriétés adhésives. Ceci est important pour l'utilisateur final qui pourra avantageusement utiliser une composition adhésive bicomposante stockée pendant quelques mois avant utilisation.
- [0307] En revanche, les films F7 et F8 (comparatifs) conduisent à des variations bien plus élevées (-36% et -38% respectivement).

Revendications

- [Revendication 1] Composition adhésive comprenant un composant -OH et un composant -NCO caractérisée en ce que :
- le composant -NCO est une composition comprenant au moins un polyisocyanate ;
 - le composant -OH est une composition comprenant au moins un polyuréthane P2 comprenant au moins une fonction terminale hydroxyle et au moins une fonction terminale silylée.
- [Revendication 2] Composition adhésive selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyuréthane P2 est un polyuréthane base polyester polyol.
- [Revendication 3] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un triisocyanate, de préférence un adduit de m-XDI et de triol.
- [Revendication 4] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyisocyanate est l'adduit de m-XDI et de Tri-méthylolpropane (TMP).
- [Revendication 5] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polyuréthane P2 est obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :
- E1) la préparation d'une composition comprenant au moins un polyuréthane P1 comprenant au moins une fonction terminale -NCO et au moins une fonction terminale -OH, par une réaction de polyaddition :
- i. d'au moins un polyester polyol A1 ;
 - ii. d'au moins un polyisocyanate P' ;
 - iii. d'un optionnel polyol A2 différent de A1 ;
- dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH (r1) est inférieur à 1 ;
- E2) la réaction de la composition formée à l'étape E1 avec au moins un aminosilane.
- [Revendication 6] Composition adhésive selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polyester polyol A1 est un copolyester obtenu par une réaction de polycondensation :
- d'au moins un diol aliphatique (a) ; avec
 - au moins un diacide aromatique (b) choisi parmi l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique, un de leurs dérivés diesters ou

anhydride, et leurs mélanges ; et

- au moins un diacide aliphatique (c) ou un de ses dérivés diesters ou anhydride.

[Revendication 7] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que le polyester polyol A1 est obtenu par polycondensation :

- de 2 diols aliphatiques (a) constitués, respectivement, par l'éthylène glycol et le diéthylène glycol ; avec

- soit 2 diacides (b) constitués, respectivement, par l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique ; ou soit l'acide isophtalique en tant qu'acide b) ; et

- de l'acide adipique en tant que diacide aliphatique (c).

[Revendication 8] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que le ratio r_1 va de 0,25 à 0,95, encore plus préférentiellement de 0,40 à 0,80.

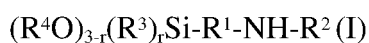
[Revendication 9] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que le polyuréthane P1 a une teneur en groupes NCO allant de 0,10 à 0,90%, plus préférentiellement de 0,15 à 0,75%.

[Revendication 10] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée en ce que le rapport molaire NCO/NH (r_2) va de 1,5 à 5,2, plus préférentiellement de 1,5 à 4,5.

[Revendication 11] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisée en ce que le polyuréthane P2 a une teneur massique en groupes OH allant de 0,10% à 0,50% en poids, de préférence de 0,10% à 0,40% en poids par rapport au poids total du polyuréthane P2.

[Revendication 12] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composant -OH a une viscosité à 23°C allant de 500 mPa.s à 2500 mPa.s pour un extrait sec de 60%.

[Revendication 13] Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé en ce que l'aminosilane a la formule (I) suivante :

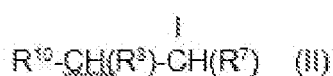


dans laquelle :

- R^3 , identique ou différent, représente chacun un radical hydrocarboné monovalent linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone;

- R^4 , identique ou différent, représente un radical hydrocarboné monovalent linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, ou deux groupes R^4 peuvent former un cycle ;

- r est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1, et encore plus préférentiellement égal à 0;
- R¹ représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R³ représentant préférentiellement méthylène ou n-propylène, et
- R² représente H, un radical alkyle linéaire ou ramifié, un radical arylalkyl, un radical cyclique comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, ou un radical ayant la formule (II) suivante:
[Chem.9]



dans laquelle :

- R⁷ et R⁸ sont indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène ou un radical choisi dans le groupe constitué de -R⁹, -COOR⁹ et -CN;
- le radical R¹⁰ est un hydrogène, ou un radical choisi dans le groupe constitué de -CH₂-COOR⁹, -COOR⁹, -CONHR⁹, -CON(R⁹)₂, -CN;
- le radical R⁹ étant un radical hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone comprenant éventuellement au moins un hétéroatome.

[Revendication 14] Structure multicouche comprenant au moins deux couches de matériau liées entre elles par une couche adhésive, caractérisé en ce que ladite couche adhésive est constituée par la composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, à l'état réticulé.

[Revendication 15] Procédé de fabrication de la structure multicouche selon la revendication 14, comprenant les étapes suivantes :

- le mélange des composants -OH et -NCO, et éventuelle dilution avec un solvant organique, pour former un mélange adhésif, puis
- l'enduction dudit mélange adhésif sur la surface d'une première couche de matériau, puis
- l'optionnelle évaporation du solvant organique en cas de présence de solvant ;
- le contrecollage de la surface d'une deuxième couche sur la surface enduite de la première couche de matériau, puis
- la réticulation dudit mélange adhésif.

[Revendication 16] Utilisation de la structure multicouche telle que définie dans la revendication 13, pour la fabrication d'emballages flexibles, de préférence d'emballages flexibles alimentaires.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 919370
FR 2304430

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2019/010372 A1 (NAKAGAWA JUNICHI [JP] ET AL) 10 janvier 2019 (2019-01-10) * alinéas [0165] - [0166], [0256] - [0257]; revendications 1-7; exemples 1-14; tableaux 2-4 * -----	1-16	C09J 175/04 C09J 175/14
X	WO 2023/284973 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 19 janvier 2023 (2023-01-19) * page 18 - page 20; revendications 1-13; tableau 2 * -----	14-16	
A	WO 2020/217023 A1 (BOSTIK SA [FR]) 29 octobre 2020 (2020-10-29) * revendications 1-17 * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J C08G C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 novembre 2023		Scheuer, Sylvie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304430 FA 919370**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-11-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2019010372 A1	10-01-2019	CN	108473842 A	31-08-2018
		EP	3418343 A1	26-12-2018
		KR	20180085016 A	25-07-2018
		PH	12018501465 A1	04-03-2019
		TW	201800236 A	01-01-2018
		US	2019010372 A1	10-01-2019
		WO	2017142008 A1	24-08-2017

WO 2023284973 A1	19-01-2023	AUCUN		

WO 2020217023 A1	29-10-2020	CN	113692435 A	23-11-2021
		EP	3959283 A1	02-03-2022
		FR	3095448 A1	30-10-2020
		US	2022204825 A1	30-06-2022
		WO	2020217023 A1	29-10-2020
