

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 10132

(54) Adhésif durcissable à deux composants, de type polyuréthane, peu sensible à l'humidité.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 J 3/16.

(22) Date de dépôt..... 10 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 11 juin 1981, n° P 31 23 059.8.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 17-12-1982.

(71) Déposant : FIRMA TH. GOLDSCHMIDT AG, résidant en RFA.

(72) Invention de : Wilhelm Ahrens, Jürgen Fock et Dietmar Schedlitzki.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion et G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

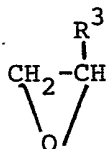
L'invention concerne un adhésif durcissable, à préparer avant l'usage en mélangeant les constituants et qui contient comme ingrédients actifs au moins un polyol et un polyisocyanate et/ou son prépolymère et en outre des additifs usuels tels
 5 que des accélérateurs, adjuvants d'adhérence, pigments et/ou charges.

On connaît des adhésifs durcissables à base de produits de réaction de polyéthérols ou de polyestérols sur des polyisocyanates ou des prépolymères de polyisocyanate et ils sont
 10 décrits par exemple dans Kunststoff-Handbuch, volume VI, "Polyurethane", Vieweg-Höchtlen, Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, pages 719 sq. Si l'on introduit comme constituants polyols des polyéthérols, un inconvénient de ces adhésifs est leur mauvaise adhérence aux surfaces de matière synthétique.

15 Il est vrai que les produits de réaction de polyestérols et de polyisocyanates ou de prépolymères de ceux-ci adhèrent mieux aux surfaces de matière synthétique mais leurs propriétés de collage deviennent moins bonnes sous l'influence de l'humidité ou de l'eau.

20 L'invention a pour but d'améliorer les adhésifs durcissables à deux constituants à base d'un polyol et d'un polyisocyanate et/ou de son prépolymère de façon telle que les bonnes propriétés de collage persistent même sous l'influence de l'humidité mais qu'en même temps on obtienne ou que l'on con-
 25 serve une bonne adhérence aux surfaces de matière synthétique. Il faut autant que possible que la température de durcissement et la vitesse de durcissement de l'adhésif polyol-isocyanate ne soient pas influencées.

L'invention repose sur cette idée que l'on peut résoudre
 30 ce problème en sélectionnant des polyols spéciaux. En effet, de façon surprenante, les propriétés d'application avantageuses désirées se trouvent dans un adhésif qui, selon l'invention, contient comme polyol le produit de réaction d'un arylpolyol ou aralkylpolyol d'un poids moléculaire de 100 à 400 sur un
 35 oxiranne répondant à la formule générale :



dans laquelle R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbure éventuellement halogéné contenant 1 à 4 atomes de carbone ou le groupe $-CH_2OR^4$ dans lequel R^4 représente un groupe alkyle ou alcényle, les groupes R^3 pouvant être semblables ou différents au sein de la molécule polymère, 1 à 5 moles de l'oxiranne étant fixées par addition, en moyenne, pour chaque groupe hydroxyle du polyol, le polyol et le polyisocyanate étant présents en un rapport tel qu'à un groupe hydroxyle du polyol corresponde 0,95 à 1,25 groupe isocyanate du polyisocyanate.

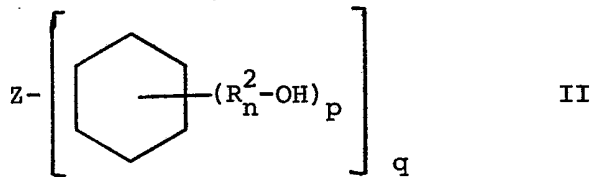
Un adhésif préférentiel selon l'invention est caractérisé par le fait qu'il contient comme polyol le produit de réaction entre un oxiranne et un composé répondant à la formule générale $R^1-(R_n^2-OH)_m$ dans laquelle R^1 est un radical dérivé du benzène, du naphthalène ou de l'anthracène, R^2 un radical hydrocarbure aliphatique divalent contenant 1 à 4 atomes de carbone, $n = 0$ ou 1, $m = 2$ ou 3. Le radical hydrocarbure aliphatique divalent R^2 peut être un radical méthylène, éthylène, propylène ou butylène, les radicaux propylène et butylène pouvant aussi être ramifiés.

Si $n = 0$, il s'agit d'arylpolyols ; si $n = 1$, il s'agit d'un aralkylpolyol. Des exemples de composés de la formule générale



sont le résorcinol, le pyrogallol, le phloroglucinol, le 1,4-bis-(hydroxyméthyl)-benzène, l'hydroquinone, le 2,7-dihydroxynaphthalène, le 2,6-dihydroxynaphthalène, le 1,8-dihydroxynaphthalène, le 2,6-dihydroxyanthracène.

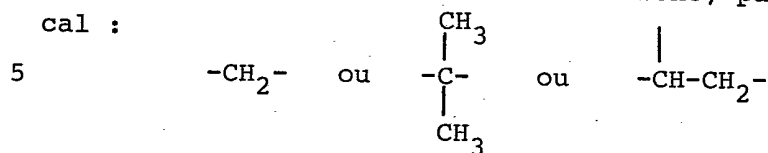
Les adhésifs selon l'invention peuvent aussi contenir comme polyol le produit de réaction entre un oxiranne et un composé répondant à la formule générale :



dans laquelle Z représente un radical hydrocarbure aliphatique

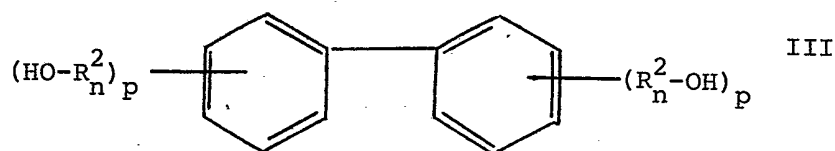
q-valent contenant 1 à 6 atomes de carbone, $p = 1$ ou 2 , $q = 2$ ou 3 et R^2 et n ont la signification déjà indiquée.

Le radical Z est un radical hydrocarbure aliphatique q-valent contenant 1 à 6 atomes de carbone, par exemple le radical :



Des exemples de polyols de la formule générale II dont le produit de réaction sur un oxiranne est contenu dans l'adhésif selon l'invention sont : le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, le bis-(4-hydroxyphényl)-méthane, le 1,1,2-tris-
10 (4-hydroxyphényl)-éthane, le 1,1,3-tris-(4-hydroxyphényl)-propane, le bis-(2-hydroxyphényl)-éthane ou le 2,2-bis-(4-hydroxyméthylphényl)-propane.

Comme polyols dont le produit de réaction sur un oxiranne est contenu dans les adhésifs durcissables selon l'invention,
15 d'autres composés qui conviennent sont des composés du type biphenyle répondant à la formule générale :



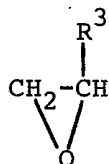
Dans cette formule, R^2 représente, comme on l'a déjà indiqué pour la formule I, un radical hydrocarbure aliphatique di-
20 valent contenant 1 à 4 atomes de carbone ; $n = 0$ ou 1 , $p = 1$ ou 2 . Des exemples de composés appropriés sont : le 2,2'-dihydroxybiphenyle, le 4,4'-dihydroxybiphenyle, le 2,2',4'-trihydroxybiphenyle, le 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)-biphenyle.

Les noyaux aromatiques contenus dans les formules II et
25 III peuvent en outre être substitués par des groupes alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. Des exemples de composés de ce genre sont : le méthylphloroglucinol, le 2,5,6-triméthyl-résorcinol, le 4-éthyl-5,6-diméthylrésorcinol, le 4-propyl-2,7-dihydroxynaphtalène ou le 4,6-ditertiobutylpyrocatechol.

30 On obtient des résultats particulièrement favorables en ce qui concerne l'adhérence des adhésifs aux surfaces de ma-

tière synthétique et le comportement vis-à-vis de l'action de l'humidité et de l'eau avec des adhésifs du genre selon l'invention qui contiennent, comme polyol, le produit de réaction d'un arylpolyol ou aralkylpolyol sur 1,5 à 3 moles d'un oxiranne.

Comme oxirannes, on peut utiliser des composés de la formule générale :



IV

R^3 peut représenter un atome d'hydrogène, L'oxiranne est alors l'oxyde d'éthylène. R^3 peut représenter un groupe alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. Un groupe alkyle préférentiel R^3 contient 1 à 4 et en particulier 1 à 2 atomes de carbone. Si R^3 est un groupe méthyle, il s'agit de l'oxyde de propylène. Le groupe alkyle peut éventuellement être halogéné et contenir par exemple des substituants chlore. Des exemples d'un tel groupe R^3 halogéné sont le groupe CH_2Cl et le groupe $\text{CH}_2\text{-CCl}_3$. Le groupe alkyle peut aussi être insaturé. Des exemples de groupes de ce genre sont les groupes vinyle et allyle.

R^3 peut aussi représenter le groupe $-\text{CH}_2\text{-O-R}^4$ dans lequel R^4 est un groupe alkyle ou alcényle. Un exemple de groupe alkyle approprié est le groupe butyle ; des exemples de groupes alcényle appropriés sont les groupes vinyle et allyle.

Comme oxirannes, outre l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène déjà cités, on peut utiliser par exemple les composés suivants : l'oxyde de butylène, l'oxyde d'isobutylène, l'épichlorhydrine, l'épibromhydrine, l'oxyde de trifluorométhyl-éthylène, le 1,2-dichloro-3,4-époxybutane, le 1,1-dichloro-2,3-époxybutane, le 1,1,1-trichloro-3,4-époxybutane, l'éther méthyl-glycidylique, l'éther éthyl-glycidylique, l'éther isopropyl-glycidylique, l'éther tertibutyl-glycidylique, l'éther n-hexyl-glycidylique, l'éther éthylhexyl-glycidylique, l'éther phényl-glycidylique, l'éther chlorophényl-glycidylique, l'éther nitrophényl-glycidylique, l'éther vinyl-glycidylique, l'éther allyl-glycidylique, le monoxyde de butadiène.

Au sein de la molécule polymère, la signification des

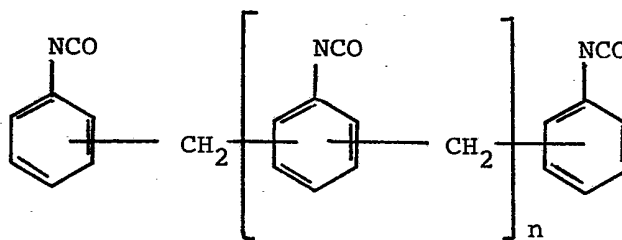
groupes R^3 peut être semblable ou différente.

Comme oxiranne, on utilise de préférence l'oxyde de propylène.

Comme catalyseurs d'addition, on utilise les catalyseurs antérieurement connus, en particulier des catalyseurs basiques tels que le méthylate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de calcium, mais aussi des catalyseurs acides comme par exemple l'éthérate de trifluorure de bore.

- 10 Jusqu'à 85 % en poids du polyol obtenu par réaction d'un arylpolyol ou aralkylpolyol sur un oxiranne peuvent être remplacés par d'autres composés polyhydroxylés. Des composés polyhydroxylés de ce genre sont des dérivés aliphatiques difonctionnels ou polyfonctionnels de polyoxyalkylène comme ceux
- 15 que l'on obtient par exemple par addition d'oxirannes à des alcools aliphatiques contenant au moins deux groupes hydroxyle. On peut en outre utiliser les polyestérols en eux-mêmes connus ainsi que l'huile de ricin. On peut encore utiliser des produits de polymérisation ou de copolymérisation à bas poids
- 20 moléculaire d'acrylates, contenant au moins deux groupes hydroxyle. Grâce à ces additifs, on arrive à modifier de façon désirée les propriétés des adhésifs et à les rendre plus flexibles ou à abaisser leur viscosité.

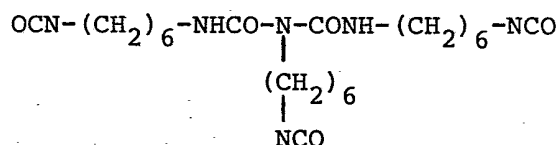
Comme polyisocyanates, on peut utiliser tout à fait généralement les polyisocyanates antérieurement connus. De préférence, on utilise ceux qui répondent aux formules :



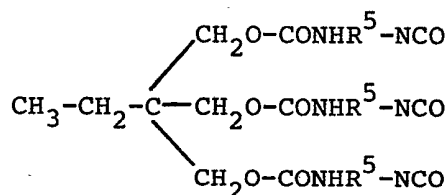
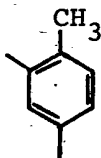
dans laquelle $n \leq 3$

ou

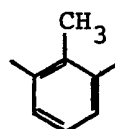
30



ou

R⁵ représentant le radical

et/ou



Ces isocyanates se trouvent dans le commerce. Toutefois, 5 d'autres polyisocyanates conviennent aussi, par exemple le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de 2,4,4-triméthyl-1,6-hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexyle, le diisocyanate de 1,4-tétraméthylène, le diisocyanate de 2,4 et 2,6-hexahydroto- 10 lylène, le diisocyanate d'hexahydro-1,3- et 1,4-phénylène, le diisocyanate de 1,3 et 1,4-phénylène, le diisocyanate de 2,4- et 2,6-tolylène, le 4,4'-diisocyanato-diphénylméthane, le diisocyanate de 1,5-naphtalène, le diisocyanate de m-xylène, le thiophosphate de tris-(4-isocyanatophényle), 15 le 4,4',4''-triisocyanato-triphénylméthane, le 2,4,6-triisocyanatotoluène, ou l'éther 2,4,4'-triisocyanato-diphénylique. Toutefois, les isocyanates doivent contenir en moyenne au moins deux groupes isocyanate par molécule.

Comme prépolymères d'isocyanates, on peut utiliser les 20 produits de réaction partielle de ceux-ci sur des polyétherpolyols ou polyesterpolyols d'un poids moléculaire supérieur à 2000, les polyétherpolyols ou polyesterpolyols contenant dans la molécule moyenne au moins deux groupes hydroxyle et les polyisocyanates étant mis à réagir sur ces polyols en 25 proportion telle qu'à un groupe hydroxyle correspondent 1,5 à 3 groupes isocyanate.

Des polyéthérols particulièrement appropriés sont des polyéthérols linéaires ou ramifiés à base d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et d'oxyde de butylène, des polythio- 30 éthers et des produits d'addition d'oxydes d'éthylène à des polyamines et acides phosphoriques alcoylés.

Des exemples de polyestérols appropriés sont des polyestérols linéaires ou ramifiés comme ceux que l'on obtient, de façon usuelle, en partant d'acides polycarboxyliques, de préférence dicarboxyliques comme les acides adipique, sébacique, phtalique, les acides phtaliques halogénés, l'acide maléique, l'acide benzène-1,2,4-tricarboxylique, les acides gras monomères, dimères ou trimères, et de polyalcools comme l'éthylèneglycol, le polyéthylèneglycol, le propylèneglycol, les polypropylèneglycols, le butanediol-1,3 et -1,4, le 2,2-diméthylpropanediol-1,3, l'hexanediol-1,6, le 1,1,1-triméthylolpropane, les hexanetriols ou le glycérol.

Ainsi, la réaction des polyisocyanates sur les polyétherpolyols ou polyesterpolyols s'effectue en un rapport tel que le produit de réaction contienne en moyenne, par molécule, au moins deux groupes isocyanate.

On peut, de manière en elle-même connue, abréger notablement le temps de durcissement ou abaisser notablement la température de durcissement de l'adhésif en ajoutant un accélérateur. C'est pourquoi un adhésif particulièrement préférentiel contient comme accélérateur jusqu'à 2 % en poids, relativement au total des polyols et polyisocyanates, d'une amine tertiaire et/ou d'un composé organique d'étain. Des amines tertiaires qui conviennent particulièrement sont la diméthylbenzylamine, la dicyclohexyl-méthylamine, la diméthylpipérazine, le diméthylaminoéthanol, le 1,2-diméthylimidazole, la N-méthyl- ou N-éthylmorpholine, la diméthyl-cyclohexylamine, le 1-aza-bicyclo-(3,3,0)-octane ou le 1,4-diaza-bicyclo-(2,2,2)-octane. Des exemples de composés organiques d'étain qui sont bien utilisables sont le dilaurate de dibutylétain ou l'octoate d'étain(II).

Comme adjuvants, on peut aussi ajouter à l'adhésif des pigments et/ou des charges. A cet effet, on peut utiliser aussi bien des produits minéraux qu'organiques, par exemple le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, le sulfure de baryum, la poudre de quartz, le talc, le carbonate de calcium, la silice de Neuburg, la bentonite.

Les adhésifs selon l'invention durcissent déjà à la température ambiante ou à température modérément élevée. Etant donné que les adhésifs sont liquides, il n'est pas nécessaire

d'utiliser un solvant. Si toutefois il est désirable que la préparation soit très peu visqueuse, on peut utiliser des solvants inertes, par exemple des cétones inférieures, des éthers, des esters ou des solvants aromatiques.

5 Les adhésifs selon l'invention sont faciles à mettre en oeuvre puisque le constituant polyol qu'ils contiennent selon l'invention est liquide. La réaction sur les polyisocyanates s'effectue déjà à la température ambiante et on peut l'accélérer par chauffage. Les adhésifs adhèrent bien aux différents
10 substrats tels que des surfaces de matière synthétique, des métaux, le bois, des surfaces de silicate. Les propriétés adhésives ne sont pas non plus influencées, ou seulement de façon négligeable, par l'action de l'eau ou de l'humidité.

Les adhésifs selon l'invention peuvent s'appliquer avant-
15 geusement, en particulier, quand les collages doivent présenter une résistance au décollement particulièrement bonne, ne diminuant pas ou seulement légèrement sous l'action de l'eau.

Dans les exemples suivants, on explique encore plus précisément les adhésifs selon l'invention, en ce qui concerne
20 leur composition et leurs propriétés. Toutes les indications de quantités s'entendent en poids.

- Préparation de polyols à utiliser selon l'invention.

On dissout 50 g de pyrogallol dans 140 g d'oxyde de propylène, on ajoute 0,42 g de méthylate de potassium et on chauffe
25 à 125°C en l'espace de 1,5 heure à l'autoclave. On maintient la température jusqu'à ce que presque tout l'oxyde de propylène soit fixé par addition et que la pression se soit à nouveau abaissée dans le réacteur. C'est le cas au bout d'environ 3 heures. Après le refroidissement, on élimine sous vi-
30 de à 80°C de petites quantités d'oxyde de propylène inaltéré, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on sépare le sel formé. Le polyol séché, obtenu avec un rendement d'à peu près 100 %, a un indice d'hydroxyde de 365 mg de KOH/g et un poids moléculaire moyen de 465, déterminé par mesure à l'osmomètre
35 à tension de vapeur. Le polyol contient donc en moyenne 2 moles d'oxyde de propylène fixé par addition par mole de groupe hydroxyle du pyrogallol. La viscosité du polyol est de 7000 mPa.s à 25°C.

De façon analogue, on prépare, en partant d'autres compo-

sés polyhydroxylés (= polyols de départ) et d'oxyde de propylène ou d'autres oxirannes, d'autres polyols qui sont décrits au Tableau 1. La réaction sur les oxirannes peut aussi s'effectuer dans des solvants inertes appropriés comme par exemple le 1,2-diméthoxyéthane ou le dioxanne.

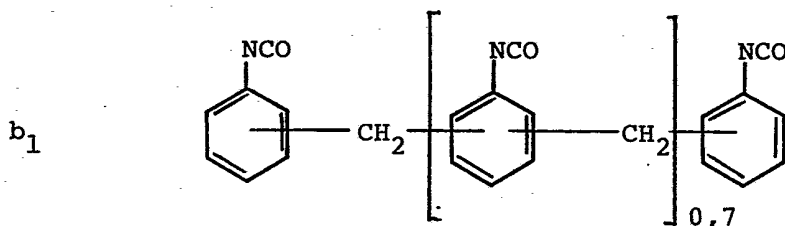
- Préparation des adhésifs selon l'invention et vérification des propriétés de collage.

a) Préparation des adhésifs en partant de polyols et de polyisocyanates

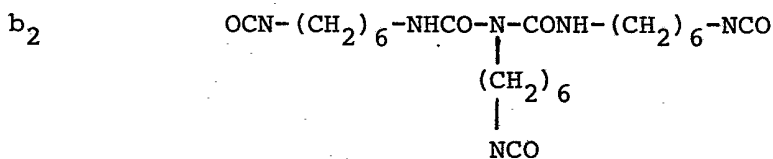
- 10 Pour préparer les adhésifs selon l'invention, on mélange les polyols à différents polyisocyanates, dans les proportions indiquées. En général, on utilise les polyols sous forme exempte de solvant. Si l'on exige de moindres viscosités de mise en oeuvre des adhésifs, on peut utiliser comme diluants des solvants inertes tels que des esters, cétones ou composés aromatiques.

Comme polyisocyanates, on utilise quatre produits commerciaux ;

sous la désignation b_1 un polyisocyanate de polyphényl-poly-20 méthylène (Roh-MDI) de formule générale

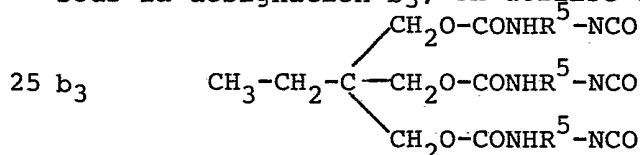


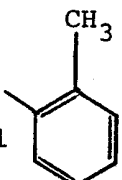
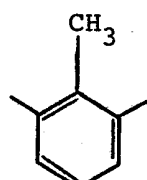
sous la désignation b_2 un triisocyanate de formule :



Ces deux polyisocyanates s'utilisent sans solvant.

Sous la désignation b_3 , on utilise un polyisocyanate de formule:



dans lequel R⁵ désigne le radical  et/ou  ,

sous forme de solution à 75 % en poids dans l'acétate d'éthyle.

En outre, on utilise sous la désignation b₄ une solution à 60 % en poids dans la méthyl-éthylcétone d'un produit de 5 réaction de 3 moles de diisocyanate de 2,4-tolylène et 1 mole de polyestérol trifonctionnel d'un poids moléculaire de 600, tiré de l'acide adipique, de l'éthylèneglycol, du 2,2-diméthylpropanediol-1,3 et du triméthylolpropane.

La teneur en groupes isocyanate libres, relativement au 10 solide, est la suivante :

polyisocyanate b₁ : 31,2 % en poids

polyisocyanate b₂ : 22,7 % en poids

polyisocyanate b₃ : 13,0 % en poids

polyisocyanate b₄ : 11,2 % en poids

15 On peut dissoudre ou disperser d'autres additifs tels que des accélérateurs, adjuvants d'adhérence, pigments et charges et avantageusement, on ajoute ces additifs au polyol avant de le mélanger au polyisocyanate.

Les recettes exactes des adhésifs sont indiquées au Ta-
20 bleau 2. Les recettes n°1 à 11 décrivent les adhésifs selon l'invention. Ensuite viennent les recettes n° 12 et 13 concernant des adhésifs de comparaison.

L'adhésif de comparaison n° 12 contient, au lieu des polyols selon l'invention, un polyéthérol difonctionnel à base
25 d'oxydes de propylène et d'éthylène, ayant un indice d'hydroxyle de 90 mg de KOH/g.

L'adhésif de comparaison n° 13 contient, au lieu des polyols à utiliser selon l'invention un polyestérol ayant une fonctionnalité d'environ 2,5 et un indice d'hydroxyle de
30 109 mg de KOH/g. Le polyester est obtenu par condensation de l'acide adipique avec le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol et le triméthylolpropane.

b) Vérification des propriétés adhésives

Pour la vérification des adhésifs quant à la technique

d'application, on applique l'essai de résistance au décollement au tambour selon la norme DIN 53 295. On détermine la résistance au décollement au tambour sur deux assemblages différents :

- 5 assemblage aluminium/polyéthylène (PE)
assemblage aluminium/stratifié de résine d'époxyde et de fibres de verre (GFK).

Les tôles d'aluminium sont de la qualité Al Cu Mg 2pl, on les dégraisse avant le collage et on les soumet à un processus de décapage au chromate et à l'acide sulfurique. Le polyéthylène est dépoli et prétraité et le stratifié de résine d'époxyde et de fibres de verre (GFK).

On applique les adhésifs sur les stérigmes à raison de 80 g/m^2 en solides et dans la mesure où des solvants sont
15 présents, on les évapore à la température ambiante ou à température plus élevées, par exemple 70°C . On effectue le durcissement des adhésifs à 90°C pendant 20 minutes sous une pression de 0,5 MPa. Après refroidissement, on décolle à 20°C .

On soumet en outre les éprouvettes d'aluminium/GFK, à
20 un séjour de trois jours dans l'eau chaude à 95°C . Avant l'essai de décollement, on refroidit les éprouvettes dans l'eau à 20°C et on les décolle à l'état encore humide. Ce séjour dans l'eau chaude convient très bien, en tant qu'essai de courte durée, pour vérifier la résistance des adhésifs à l'eau
25 et à l'humidité.

Les valeurs de résistance obtenues sont indiquées au Tableau 3. Elles montrent que l'adhésif de comparaison n° 12, qui contient un polyéthérol, donne de moindres résistances parce qu'il adhère mal. Il est vrai que l'adhésif de comparaison n° 13 à base de polyestérol adhère mieux au stratifié de polyéthylène et de fibres de verre, mais sa résistance diminue
30 lors de l'essai à l'eau chaude.

La figure 1 indique la relation entre la résistance au décollement au tambour de l'assemblage aluminium/polyéthylène
35 et la quantité d'oxyde de propylène fixée par addition sur le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane. Comme constituant polyisocyanate, on utilise le polyisocyanate b_1 . On voit que des résistances élevées sont seulement obtenues dans une gamme étroite d'addition d'oxyde de propylène.

TABLEAU 1 - Polyols

Recette n°	Polyol		Indice OH du polyol	Viscosité du polyol à 25°C, mPa.s
	Polyol de départ	Quantité d'oxirane fixée par addition, moles/mole de polyol de départ		
	<u>adhésifs conformes à l'invention</u>			
1	Pyrogallol	2,0 oxyde de propylène	365	7 000
2	Phloroglucinol	1,7 oxyde de propylène	415	84 000
3	1,4-bis-(hydroxy- méthyl)-benzène	1,5 oxyde de propylène	357	220
4	2,2-bis-(4-hydroxy- phényl)-propane	1,5 oxyde de propylène	284	80 000
5	Bis-(4-hydroxy- phényl)-méthane	1,5 oxyde de propylène	295	50 000
6	2,7-dihydroxy- naphthalène	1,7 oxyde de propylène	316	14 000
7	2,2'-dihydroxy- biphényle	1,6 oxyde de propylène	304	17 000
8	1,4-bis-(hydroxy- méthyl)-benzène	2,0 oxyde d'éthylène	300	200
9	2,2-bis-(4-hydroxy- phényl)-propane	0,8 oxyde d'éthylène + 1,0 oxyde de propylène	283	60 000
10	2,2'-dihydroxy- biphényle	1,9 oxyde de propylène	280	11 000
11	2,2-bis-(4-hydroxy- phényl)-propane	1,5 oxyde de propylène	284	80 000

TABLEAU 1 - Polyols (suite)

Recette n°	Polyol		Indice OH du polyol	Viscosité du polyol à 25°C, mPa.s
	Polyol de départ	Quantité d'oxyrane fixée par addition, moles/mole de polyol de départ		
	<u>adhésifs non conformes à l'invention</u>			
12	—	Polyéthérol	90	3 000
13	—	polyestérol	109	4 000
				13

TABLEAU 2 - Recettes d'adhésif

Recette n°	Polyol, par- ties en poids	Polyisocyanate, parties en poids	Rapport molaire OH : NCO	Autres ingrédients, parties en poids
1	100	96 b ₁	1 : 1,1	-
2	100	119 b ₁	1 : 1,2	-
3	100	102 b ₁	1 : 1,2	20 dioxyde de titane
4	100	78 b ₁	1 : 1,15	-
5	100	102 b ₂	1 : 1,05	0,02 dilaurate de dibutylétain
6	100	94 b ₁	1 : 1,1	15 propylèneglycol, poids moléculaire 400
7	100	88 b ₁	1 : 1,2	-
8	100	86 b ₁	1 : 1,2	-
9	100	163 b ₃	1 : 1,0	-
10	100	187 b ₄	1 : 1,0	-
11	100	128 b ₁	1 : 1,2	100 huile de ricin + 200 carbonate de calcium

TABLEAU 2 - Recettes d'adhésif (suite)

Recette n°	Polyol, par- ties en poids	Polyisocyanate, parties en poids	Rapport molaire OH : NCO	Autres ingrédients, parties en poids
12	100	26 b ₁	1 : 1,2	-
13	100	31 b ₁	1 : 1,2	-

TABLEAU 3 - Essai technique des adhésifs

Recette d' adhésif n°	Résistance au décollement au tambour selon norme DIN 53 295, Nmm/mm		
	Al/PE	Al/GFK	Al/GFK au bout de 3 jours de séjour dans l'eau
1	302	70	62
2	295	68	60
3	285	65	61
4	288	67	62
5	265	59	55
6	291	68	61
7	287	63	57
8	275	60	55
9	250	51	45
10	240	49	42
11	305	57	54
<u>Adhésifs de comparaison</u>			
12	5	3	2
13	145	39	15

REVENDICATIONS

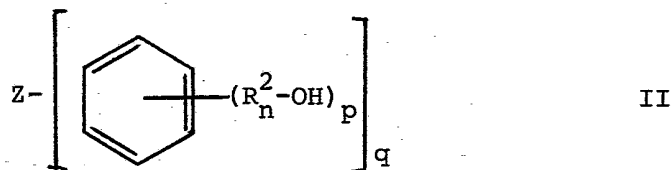
1. Adhésif durcissable, à préparer avant l'usage en mélangeant les constituants, contenant comme ingrédients actifs au moins un polyol et un polyisocyanate et/ou son prépolymère et en outre des additifs usuels tels que des accélérateurs, adjuvants d'adhérence, pigments et/ou charges et caractérisé par le fait qu'il contient comme polyol le produit de réaction d'un arylpolyol ou aralkylpolyol d'un poids moléculaire de 100 à 400 sur un oxiranne répondant à la formule générale :



dans laquelle R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbure éventuellement halogéné contenant 1 à 4 atomes de carbone ou le groupe $-\text{CH}_2\text{OR}^4$ dans lequel R^4 représente un groupe alkyle ou alcényle, les groupes R^3 pouvant être semblables ou différents au sein de la molécule polymère, 1 à 5 moles de l'oxiranne étant fixées par addition, en moyenne, pour chaque groupe hydroxyle du polyol, le polyol et le polyisocyanate étant présents en un rapport tel qu'à un groupe hydroxyle du polyol corresponde 0,95 à 1,25 groupe isocyanate du polyisocyanate.

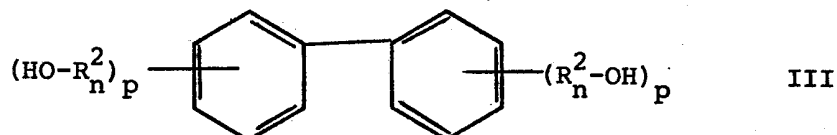
2. Adhésif selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient comme polyol le produit de réaction entre un oxiranne et un composé répondant à la formule générale $\text{R}^1 - (\text{R}_n^2 - \text{OH})_m$ dans laquelle R^1 est un radical dérivé du benzène, du naphthalène ou de l'anthracène, R^2 un radical hydrocarbure aliphatique divalent contenant 1 à 4 atomes de carbone, $n = 0$ ou 1, $m = 2$ ou 3.

3. Adhésif selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient comme polyol le produit de réaction entre un oxiranne et un composé répondant à la formule générale :



dans laquelle Z représente un radical hydrocarbure aliphatique q-valent contenant 1 à 6 atomes de carbone, $p = 1$ ou 2 , $q = 2$ ou 3 et R^2 et n ont la signification déjà indiquée.

4. Adhésif selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient comme polyol le produit de réaction d'un oxiranne sur un composé répondant à la formule générale :



dans laquelle R^2 , n et p ont la signification déjà indiquée.

5. Adhésif selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'il contient des polyols dans lesquels le ou les noyaux aromatiques des formules générales susdites sont en outre substitués par des groupes alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.

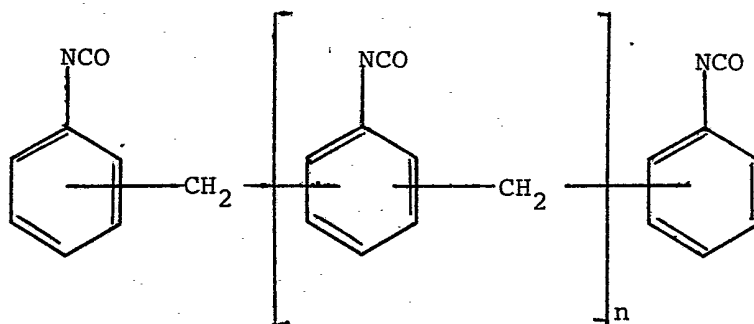
6. Adhésif selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il contient comme polyol le produit de réaction d'un arylpolyol ou aralkylpolyol sur un oxiranne de la formule indiquée, à raison de 1,5 à 3 moles d'oxiranne fixées par addition, en moyenne, pour chaque groupe hydroxyle du polyol.

7. Adhésif selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il contient comme polyol un produit de réaction d'un arylpolyol ou aralkylpolyol sur l'oxyde de propylène.

8. Adhésif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le polyol est remplacé, jusqu'à concurrence de 85 % en poids, par des dérivés aliphatiques difonctionnels ou polyofonctionnels de polyoxyalkylène, des polyestérols, de l'huile de ricin ou des polyacrylates à bas poids moléculaire contenant au moins deux groupes hydroxyle.

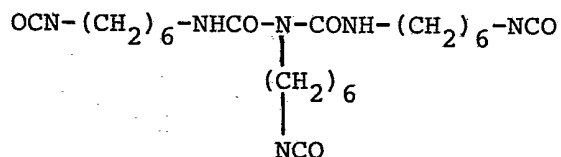
9. Adhésif selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il contient comme polyisocyanates des composés répondant aux formules générales :

19

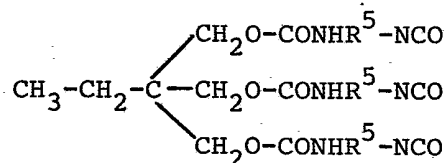


dans laquelle $n \leq 3$

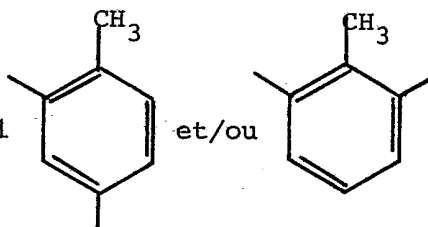
ou



5 ou



R^5 représentant le radical



10. Adhésif selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il contient comme polyisocyanates des produits de réaction partielle d'un ou plusieurs polyisocyanates sur des polyétherpolyols ou polyesterpolyols d'un poids moléculaire supérieur à 2000, les polyétherpolyols ou polyesterpolyols contenant dans la molécule moyenne au moins deux groupes hydroxyle et les polyisocyanates étant mis à réagir sur ces polyols en proportion telle qu'à un groupe hydroxyle correspondent 1,5 à 3 groupes isocyanate.

11. Adhésif selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'il contient comme accélérateur jusqu'à 2 % en poids, relativement au total de polyols et polyisocyanates, d'une amine tertiaire et/ou d'un composé organique 5 d'étain.

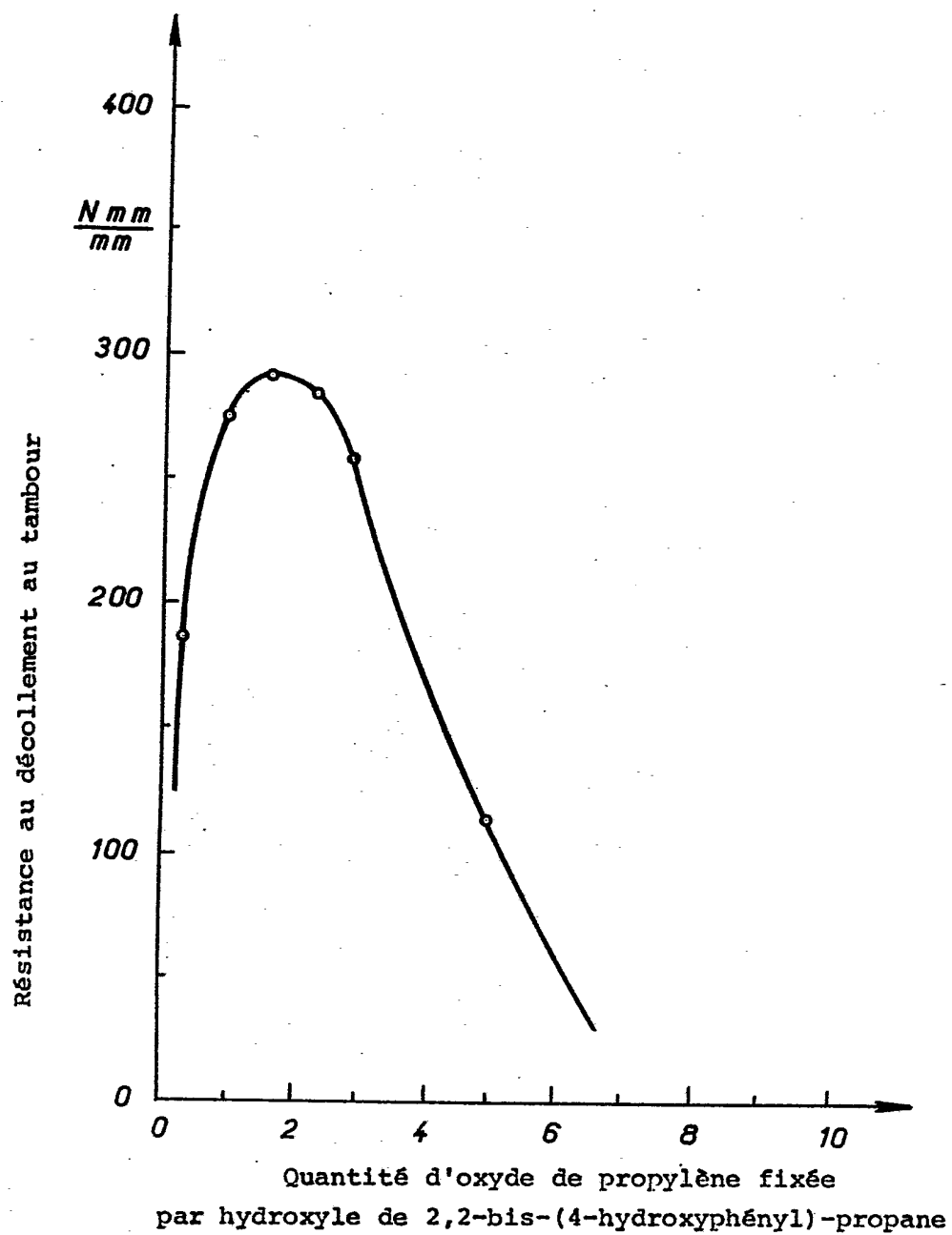


FIG.1