

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 844 803**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **02 11845**

⑤1 Int Cl⁷ : C 09 J 161/22, C 09 J 161/06, B 27 N 3/02, 3/04,
B 27 D 3/00, C 08 K 5/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 25.09.02.

③⑩ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.03.04 Bulletin 04/13.

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

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *CLARIANT Société par actions simpli-
fiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : PIZZI ANTONIO, FAUCHER PHILIPPE
et ZANETTI MICHELA.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SANTARELLI.

⑤④ NOUVEAUX ADHESIFS RENFERMANT DU 1,1,2,2-TETRAMETHOXYETHANE.

⑤⑦ La présente invention décrit des colles aminoplastes
et phénoplastes (avec ou sans formaldéhyde) contenant du
1,1,2,2-tétraméthoxyéthane et des déchets agricoles et des
compositions de bois contenant une telle colle ou préparés
en utilisant une telle colle. Ces colles confèrent aux pan-
neaux fabriqués avec elles une résistance mécanique amé-
liorée.

FR 2 844 803 - A1



5 La présente invention concerne de nouveaux adhésifs renfermant du 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane et leurs utilisations.

On recherche toujours de meilleurs adhésifs, procurant une bonne résistance mécanique au collage.

FR-A-1 576 716 décrit des colles phénoplastes renfermant un
10 acétal d'alcool en C₁-C₈ utilisées notamment pour la fabrication de matériaux ligneux.

EP-A-1 174 480 décrit des colles aminoplastes ou phénoplastes renfermant un acétal d'alcool en C₁-C₆. Des exemples sont donnés de deux monoacétals, à savoir le méthylal et l'éthylal.

15 Or, la demanderesse vient de découvrir que l'utilisation d'un diacétal particulier, à savoir le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane (ci-après TME) procurait aux colles une résistance tout à fait exceptionnelle, tout en étant plus aisé à manipuler industriellement, en raison de ses températures d'ébullition et de point éclair .

20 C'est pourquoi la présente invention a pour objet une colle caractérisée par le fait qu'elle renferme du 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane.

La colle peut être par exemple une colle aminoplaste, telle que de type urée-résorcinol-formaldéhyde, urée-formaldéhyde, de préférence
25 mélamine-formaldéhyde et particulièrement de type mélamine-urée-formaldéhyde.

Elle peut être aussi une colle phénoplaste telle qu'une colle phénol-urée-formaldéhyde et de préférence résorcinol-phénol-formaldéhyde ou phénol-formaldéhyde.

30 On peut également citer les colles à base de résorcinol telles que les colles tanin-résorcinol-formaldéhyde ou lignine-résorcinol-formaldéhyde.

On peut également citer les colles aminoplastes ou phénoplastes sans formaldéhyde telles les colles de types urée-diméthoxyéthanal,

éthylèneurée-diméthoxyéthanal, dihydroxyéthylèneurée-diméthoxyéthanal, mélamine-diméthoxyéthanal-polyols dont le polyol est par exemple le dipropylène glycol, le glycérol tripropoxylate ou l'alcool polyvinylique, mélamine-urée-diméthoxyéthanal-polyols comme mélamine-diméthoxyéthanal-glycérol ou
5 mélamine-diméthoxyéthanal-dipropylèneglycol-glycéroltriéthoxylate ou encore mélamine-diméthoxyéthanal ou enfin phénol-diméthoxyéthanal, résorcinol-diméthoxyéthanal et phénol-résorcinol-diméthoxyéthanal. Ces colles aminoplastes et phénoplastes sont commercialisées par la société CLARIANT (France) dans sa gamme Highlink®.

10 Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, on utilise une colle aminoplaste avec formaldéhyde ou une colle phénoplaste.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention :

- 15 - dans le cas des colles aminoplastes, celles-ci sont fondées sur un mélange composé azoté / formaldéhyde, de préférence dans les proportions de 1 / 0,2 à 3, notamment 1 / 1,3 à 1,6, particulièrement 1 / 1,5 environ.
- dans le cas des colles phénoplastes, celles-ci sont fondées sur un mélange phénols / formaldéhyde, de préférence dans les proportions de 1 / 0,7 à 2,8,
20 notamment 1 / 1,5 à 1,8, particulièrement 1 / 1,7 environ.

Le TME peut représenter par exemple pondéralement de 1,7 à 25 % de l'ensemble des constituants de la colle, de préférence de 1,7 à 20 %, notamment de 3 à 18 %, particulièrement de 5,5 à 15 %.

Les colles selon la présente invention contenant du TME sont
25 dotées de remarquables propriétés illustrées ci-après dans la partie expérimentale.

Elles procurent notamment une résistance améliorée des collages réalisés. De ce fait, il est possible de diminuer sensiblement les quantités de colle utilisées pour obtenir la même résistance du collage. Par ailleurs, les
30 colles selon l'invention relâchent peu de formaldéhyde.

De plus, le TME a une température d'ébullition de 165°C et un point éclair de 67°C, ce qui notamment le distingue des monoacétals inférieurs

comme le méthylal, dont la température d'ébullition est de 42,3°C et le point éclair de -18°C. Il est donc considérablement plus facile à utiliser industriellement et à transporter.

En effet, outre le fait qu'il n'est pas toxique, il n'a pas tendance à s'évaporer fortement lors de sa mise en œuvre. Il convient de rappeler à ce sujet que dans le cadre d'utilisations comme liant pour la fabrication d'agglomérés, les copeaux de bois malaxés sont à une température de 30 à 65 °C, souvent 40°C environ, ce qui provoque des pertes importantes des acétals volatils par évaporation lors de la fabrication .

Ces propriétés justifient l'utilisation des colles selon l'invention dans la fabrication de matériaux ligneux : déchets agricoles et bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux orientés de particules (Oriented Strand Boards ou OSB), les panneaux à fibres à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués.

C'est pourquoi la présente demande a encore pour objet des déchets agricoles et compositions de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les "Oriented Strand Boards" (OSB), les "Medium and High Density Fiberboards" (MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués contenant une colle ci-dessus ou préparés en utilisant une colle ci-dessus.

La présente demande a enfin pour objet un procédé de fabrication de déchets agricoles et de compositions de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les "Oriented Strand Boards" (OSB) , les "Medium and High Density Fiberboards" (MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de mélange du substrat à lier à une colle ci-dessus et de durcissement du produit fini.

Les conditions préférentielles de mise en œuvre des colles ci-dessus décrites s'appliquent également aux autres objets de l'invention visés ci-dessus, notamment aux déchets agricoles et compositions de bois.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

Exemple 1. Préparation d'une colle de type aminoplaste

On a préparé une colle aminoplaste selon l'invention comme suit :
Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un pH mètre on
5 introduit 71 parts de formurée (concentré de formaldéhyde stabilisé avec de
l'urée, contenant 54% en masse de formaldéhyde et 23% d'urée) auquel on
ajoute 8.2 parts d'urée et 19 parts d'eau.

Le pH est porté à une valeur comprise entre 10 et 10,4 par
addition de quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium à 33%, et la
10 température portée à 92 – 93°C sous agitation mécanique.

Le pH diminue jusqu'à une valeur de 7.8 et la réaction continue à
la même température jusqu'à ce que le pH chute à une valeur de 5.2 en 1h30
environ. On ajoute alors au mélange quelques gouttes de solution d'hydroxyde
de sodium à 33% puis 40 parts de mélamine et 2 parts de diméthylformamide,
15 en maintenant la température à 93°C. La tolérance à l'eau est testée tout les 10
minutes et le pH chute de lui même . Quand la tolérance à l'eau est de 180% -
200% (normalement après 35 – 40 minutes et à une valeur de pH de 7.2), 21.4
parts d'urée sont ajoutées et le pH est porté à 9.5.

La réaction continue jusqu'à atteindre une tolérance à l'eau qui
20 n'est jamais être inférieure à 150% (le pH a une valeur de 7.7 à ce moment). Le
pH est corrigé à une valeur de 9.5 et le mélange est refroidi et stocké.

Une résine fabriquée selon cette procédure a un contenu solide de
58% à 65%, une densité de 1.260 à 1.280 à 20°C, une viscosité de 70 à
150 mPa.s, un temps de gel de 55 à 60 s à 100°C avec 3% de durcisseur
25 (sulfate d'ammonium).

On ajoute à 100 parties en poids de la colle Mélamine - Urée -
Formaldéhyde ci-dessus, 5 parties en poids de TME et 3 parties en poids d'une
solution à 50% de sulfate d'ammonium pour obtenir une colle selon l'invention.

Le test de tolérance à l'eau est réalisé comme suit : On place 1 g
30 de résine dans un tube à essais et ajoute de l'eau distillée jusqu'à ce que le
mélange devienne blanc. La tolérance à l'eau TE est donnée par la formule

$$TE = (\text{masse d'eau} / \text{masse de résine}) \times 100$$

Exemple 2 : Préparation d'une colle de type phénoplaste

On a préparé une colle phénoplaste (Phénol - formaldéhyde) selon l'invention comme suit :

5 Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un pH mètre et d'un agitateur mécanique, on place 94 parts en poids de phénol, 40 parts d'une solution méthanol/eau (20/80) et 55 parts en poids de paraformaldéhyde à 96%. Après 30 minutes d'agitation mécanique à 40°C, la température est portée lentement jusqu'au reflux (94°C). 20 parts en masse
10 d'une solution d'hydroxyde de sodium à 33% sont ajoutées en 4 parts égales à 15 minutes d'intervalle.

Le mélange est laissé au reflux pendant 30 à 60 minutes et refroidi dans un bain de glace. La couleur de la résine est jaune pâle et sa viscosité se situe entre 180 et 750 mPa.s, correspondant à un contenu solide de 58 à 60 %.

15 On ajoute à 100 parties en poids de la colle Phénol - formaldéhyde préparée ci-dessus, 10 parties en poids de TME et 5 parties en poids d'une solution à 99 % de triacétine pour obtenir une colle selon l'invention.

20 Tests mécaniques

1) Analyse thermomécanique

On a assemblé deux plaquettes de bois de hêtre à l'aide de la colle à analyser.

25 Protocole opératoire

Le principe de cette méthode repose sur un système de modélisation du pressage de panneaux obtenu par l'assemblage de deux plaquettes au moyen de la colle à analyser, la qualité de l'assemblage obtenue étant directement liée à celle du mélange collant utilisé.

30 Plus particulièrement, 30 mg de mélange collant sont déposés entre deux plaquettes de hêtre, et l'assemblage ainsi obtenu est disposé sur un support de telle sorte que ledit assemblage soit supporté par ses deux

extrémités, et le tout est placé dans un four.

Le four est soumis à un programme d'augmentation en température de 25 à 250°C, à raison de 10°C/min, ce qui conduit à un durcissement de la colle entre les deux plaquettes, et à la formation d'une seule
5 plaquette de bois massif. Pendant la montée en température, une force est appliquée verticalement ($F = 30 \text{ g}$) au milieu de la plaquette, cette force induisant une flexion (f) qui permet de déterminer le module d'élasticité.

Cette flexion (f) diminue en fonction de la température, démontrant une augmentation de la résistance mécanique.

10 L'appareil utilisé dans cette expérimentation est un analyseur thermomécanique "METTLER TMA 40", relié à un processeur et à un ordinateur permettant d'enregistrer les thermogrammes et de traiter les données obtenues.

Plus particulièrement, et pour chaque échantillon testé, on a
15 mesuré la déflexion (f en μm) en fonction de la température, et on a calculé le module d'élasticité (E en Mpa) selon l'équation :

$$E = [1/(f-3,2)] \times 47386$$

Résultats

20 Sur le tableau I ci-après sont réunis les résultats obtenus pour la colle aminoplaste de l'exemple 1.

Tableau I

Adjuvant	Module d'élasticité maximal (moyenne corrigée) de la colle testée (Mpa)
Témoin = Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	1 989,43
Colle aminoplaste de l'exemple 1	2305

25 Sur le tableau II ci-après sont mentionnés les résultats obtenus pour la colle phénoplaste de l'exemple 2.

Tableau II

Adjuvant	Module d'élasticité maximal (moyenne corrigée) de la colle testée (Mpa)
Témoin = Colle phénoplaste de l'exemple 2 sans TME	3 729
Colle phénoplaste de l'exemple 2	4 652,68

Les résultats figurant dans les tableaux I et II démontrent clairement l'effet du TME sur le module d'élasticité mesuré et, par conséquent, sur l'augmentation de la résistance mécanique obtenue.

2) Mesure de résistance de la traction sur panneaux de particules.

a) Préparation des panneaux

A 1 000 g de bois sec ont été additionnées les quantités des divers constituants indiquées en grammes dans le Tableau III ci-après.

Tableau III

	N° d'échantillon			
	1	2	3	4
Bois sec	1 000	1 000	1 000	1 000
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	100	100		
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine et sans TME			100	100
TME		10		10

Les panneaux ont été pressés à une température de surface de 190°C, à une pression maximale de 28 Kg / cm², avec un cycle de pressage de 3 minutes, pour une épaisseur finale de panneau de 14 mm (temps de pressage 12,8 sec/mm).

b) Résultats

Sur les panneaux ainsi obtenus, des mesures de résistance à la traction ont été effectuées, en utilisant la méthode décrite dans la norme européenne EN 319. Les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau IV ci-après.

Tableau IV

N° d'échantillons	Résistance à la traction
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	0,858
Colle aminoplaste de l'exemple 1	0,966
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine et sans TME	1,077
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine	1,227

Il ressort tout d'abord de ces résultats que, tous les autres paramètres étant identiques, la résistance à la traction obtenue est nettement améliorée pour les échantillons avec TME par rapport aux témoins (échantillons sans TME) .

L'addition de TME permet donc de diminuer la quantité de colle, tout en conservant une résistance à la traction comparable .

La présente invention permet donc d'obtenir une diminution des coûts des panneaux fabriqués, et surtout une diminution des émissions de formaldéhyde, tant durant la production que durant le vieillissement des panneaux.

En outre, la mélamine étant introduite dans les colles Urée - Formaldéhyde pour augmenter leur résistance mécanique, la présence de TME permet donc de diminuer la quantité de mélamine nécessaire pour une résistance mécanique équivalente, ce qui contribue également à une diminution du prix des colles et des panneaux fabriqués avec celles-ci.

Enfin, il convient encore de relever que la présence de TME dans une colle aminoplaste ou phénoplaste augmente la compatibilité à l'eau de celle-ci.

Après son élaboration, le degré de polymérisation d'une colle augmente avec le temps ; la colle est alors dite plus "avancée", ce qui a pour conséquence d'augmenter la vitesse de réaction de ladite colle lors de son utilisation. Cependant, plus une colle est polymérisée plus sa compatibilité à l'eau et donc son aptitude à être diluée est faible.

Le fait que la présence de TME dans une colle augmente sa compatibilité à l'eau a donc une double conséquence, à savoir d'une part pour un même degré de polymérisation, la compatibilité à l'eau est accrue et, d'autre part, pour une même compatibilité à l'eau, le degré de polymérisation, donc la vitesse de réaction lors de l'utilisation, peut être également augmenté.

REVENDICATIONS

1. Colle à haute résistance mécanique, caractérisée en ce qu'elle renferme du 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane.
- 5 2. Colle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est une colle aminoplaste.
3. Colle selon la revendication 2, caractérisée en ce que la colle aminoplaste est une colle de type mélamine-urée-formaldéhyde.
4. Colle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est
10 une colle phénoplaste.
5. Colle selon la revendication 4, caractérisée en ce que la colle phénoplaste est une colle de type phénol-formaldéhyde.
6. Colle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est une colle aminoplaste sans formaldéhyde.
- 15 7. Colle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est une colle phénoplaste sans formaldéhyde.
8. Colle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est une colle résorcinol sans formaldéhyde.
9. Colle selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce qu'elle
20 est fondée sur un mélange composé azoté / formaldéhyde dans les proportions de 1 / 0,2 à 3.
10. Colle selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle est fondée sur un mélange phénol / formaldéhyde dans la proportion de 1 / 0,7 à 2,8.
- 25 11. Colle selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le TME représente pondéralement de 1,7 à 25 % de l'ensemble des constituants de la colle.
12. Colle selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le TME représente pondéralement de 3 à 18 % de l'ensemble des
30 constituants de la colle.
13. Un déchet agricole ou une composition de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux orientés de

particules (Oriented Strand Boards ou OSB), les panneaux à fibres à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués contenant une colle telle que définie à l'une des revendications 1 à 12 ou préparés en utilisant une telle colle.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 622642
FR 0211845

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 5 219 616 A (KLOSTERMANN PETER ET AL) 15 juin 1993 (1993-06-15) * colonne 4, ligne 39 - colonne 5, ligne 29; revendications *	1	C09J161/22 C09J161/06 B27N3/02 B27N3/04 B27D3/00 C08K5/06 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08K C09J C08L
D,A	EP 1 174 480 A (LAMBIOTTE & CIE) 23 janvier 2002 (2002-01-23) * revendications *	1	
A	US 4 780 489 A (DUNNAVANT WILLIAM R ET AL) 25 octobre 1988 (1988-10-25) * revendications; tableau II *	1	
A	EP 1 065 227 A (CLARIANT FRANCE S A) 3 janvier 2001 (2001-01-03) * revendications *	1	
A	EP 0 363 539 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 18 avril 1990 (1990-04-18) * revendications *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 juin 2003		Deraedt, G	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211845 FA 622642**

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 17-06-2003
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 5219616	A	15-06-1993	DE	3915787 C1	23-05-1990
			AT	116669 T	15-01-1995
			DE	59008168 D1	16-02-1995
			EP	0399289 A2	28-11-1990
EP 1174480	A	23-01-2002	EP	1174480 A1	23-01-2002
			AU	7438701 A	30-01-2002
			CZ	20030161 A3	16-04-2003
			EP	1301574 A1	16-04-2003
			WO	0206415 A1	24-01-2002
US 4780489	A	25-10-1988	AT	102639 T	15-03-1994
			AU	602089 B2	27-09-1990
			AU	1723088 A	06-12-1988
			DE	3888356 D1	14-04-1994
			DE	3888356 T2	13-10-1994
			EP	0363385 A1	18-04-1990
			KR	9614553 B1	16-10-1996
			WO	8808862 A1	17-11-1988
EP 1065227	A	03-01-2001	US	6201095 B1	13-03-2001
			EP	1065227 A2	03-01-2001
			JP	2001072732 A	21-03-2001
EP 0363539	A	18-04-1990	EP	0363539 A1	18-04-1990
			AU	595138 B1	22-03-1990
			CN	1042372 A , B	23-05-1990
			US	4987198 A	22-01-1991