(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
20 septembre 2018 (20.09.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/167429 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 65/36 (2006.01) *C08J 3/05* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050612

(22) Date de dépôt international :
14 mars 2018 (14.03.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1752107 15 mars 2017 (15.03.2017) FR

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN ISOVER** [FR/FR] ; 18, Avenue d'Alsace, Courbevoie 92400 (FR).

(72) Inventeurs : **SALOMON, Pierre** ; 31, Rue Adam Ledoux, 92400 Courbevoie (FR). **JAFFRENNOU, Boris** ; 33, Rue des Alouettes, 75019 Paris (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE** ; Département Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc, 93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) **Title:** CONCENTRATED SOLUTION OF POLY(FURFURYL ALCOHOL) FOR SIZING ORGANIC OR MINERAL FIBRES

(54) **Titre :** SOLUTION CONCENTRÉE DE POLY(ALCOOL FURFURYLIQUE) POUR ENCOLLAGE DE FIBRES ORGANIQUES OU MINÉRALES

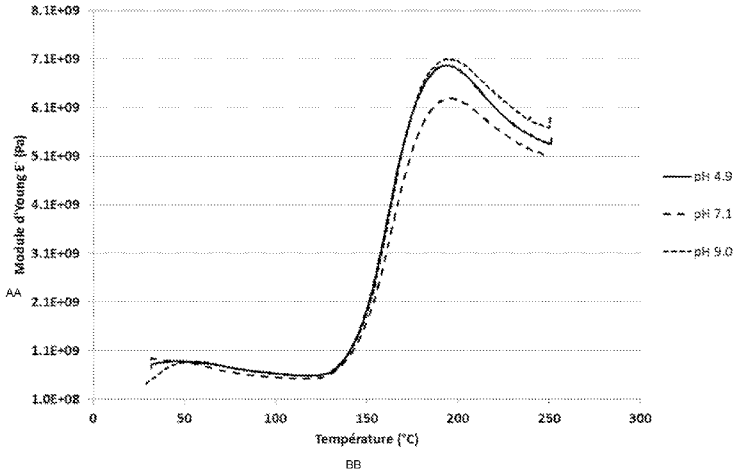


Figure 1

AA Young's modulus E' (Pa)
BB Temperature (°C)

(57) **Abstract:** The present invention concerns an aqueous solution of poly(furfuryl alcohol) containing - 40% to 85% by weight of poly(furfuryl alcohol), - 15% to 60% by weight of water, and - less than 1.5% by weight of furfuryl alcohol, said solution being characterised by the fact that it has a pH higher than 7.0, and preferably between 7.2 and 10.0. The invention also concerns a method for manufacturing a product made from mineral or organic fibres bound by an organic binder, using such an aqueous solution of poly(furfuryl alcohol) in diluted form.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne une solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) contenant - de 40 % à 85 % en poids de poly(alcool furfurylique), - de 15 % à 60 % en poids d'eau, et - moins de 1,5 % en poids d'alcool furfurylique, ladite solution étant

[Suite sur la page suivante]

WO 2018/167429 A1

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

caractérisée par le fait qu'elle présente un pH supérieur à 7,0, de préférence compris entre 7,2 et 10,0. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un produit à base de fibres minérales ou organiques liées par un liant organique, utilisant une telle solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) sous forme diluée.

Solution concentrée de poly(alcool furfurylique) pour encollage de fibres organiques ou minérales

La présente invention concerne une solution concentrée d'oligomères d'alcool furfurylique, stable au stockage. Elle concerne également l'utilisation d'une telle solution concentrée pour la fabrication de compositions d'encollage pour fibres minérales ou organiques, ainsi qu'un procédé de fabrication de produits à base de fibres minérales ou organiques liées par un liant à base de poly(alcool furfurylique).

L'alcool furfurylique est fabriqué industriellement par réduction du furfural obtenu à partir de certaines matières cellulosiques ou déchets végétaux tels que la bagasse de canne à sucre, le son de céréales, les grignons d'olives ou les bois résineux. Il est utilisé depuis plusieurs dizaines d'années pour la fabrication de moules de fonderie en sable. L'alcool furfurylique, très liquide, présente une bonne affinité pour le sable qu'il pénètre facilement. En présence d'un acide, tel que l'acide phosphorique, il polymérise et durci rapidement pour former un réseau polymérique tridimensionnel qui agglomère les grains de sable.

La volatilité, inflammabilité et toxicité de l'alcool furfurylique impose des précautions d'emploi. Son utilisation en tant que liant par application directe par pulvérisation sur des fibres n'a pas été constatée jusqu'à présent.

Il a été envisagé d'utiliser des résines polyfuraniques, c'est-à-dire des compositions liquides contenant des oligomères ou (co)polymères d'alcool furfurylique en tant que liants pour fibres minérales, pour remplacer partiellement ou totalement les résines à base de formaldéhyde (urée-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde) utilisées classiquement pour la fabrication de produits d'isolation à base de laine minérale (voir par exemple WO 93/25490, WO94/26676, WO94/26677, WO94/26798). Les résines « furaniques » ou « polyfuraniques » décrites dans ces documents sont des mélanges de monomères, oligomères et polymères obtenus par polycondensation en milieu acide de monomères à

noyau « furane » et éventuellement d'autres comonomères tels que des anhydrides, aldéhydes, cétones, urée, phénol etc.

Deux résines furaniques sont décrites plus en détail notamment dans WO94/26677 comme étant des produits du commerce, à savoir les produits

- Farez™ M (QO Chemicals), une résine d'alcool furfurylique et de formaldéhyde-urée contenant 6 % d'alcool furfurylique résiduel et également de 0,4 à 1,1 % de formaldéhyde, et
- Quacorr™ 1300 (QO Chemicals), une résine obtenue par polycondensation d'alcool furfurylique ayant une teneur résiduelle en alcool furfurylique comprise entre 2 % et 18 %.

Ces deux résines présentent un pH acide (pH 4 – 7), ne sont pas diluables à l'infini avec de l'eau et forment des compositions troubles au-delà d'une certaine teneur en eau (point trouble, en anglais *cloud point*). Pour pouvoir préparer des liants monophasiques de viscosité acceptable il est nécessaire d'y ajouter des solvants organiques.

Par ailleurs, pour obtenir des compositions de liant suffisamment réactives, des acides organiques ou minéraux sont systématiquement ajoutés aux compositions de liant diluées avant application sur les fibres minérales et durcissement du liant en étuve.

Une autre résine furanique disponible sur le marché est la résine BioRez™ (TransFurans Chemicals, Belgique) obtenue par polycondensation d'alcool furfurylique en présence d'un catalyseur acide. Elle présente un pH acide entre environ 4,5 et 5,5, une faible teneur en alcool furfurylique (inférieure à 1 % de la composition aqueuse commercialisée) et une viscosité à 25 °C inférieure à 1000 mPa.s à 75% d'extrait sec.

La Demanderesse, lorsqu'elle a voulu utiliser cette résine pour la préparation de compositions d'encollage, également appelées liants, a été confrontée à l'instabilité de celle-ci. En effet, la viscosité de la solution concentrée augmentait continuellement, la rendant impropre au stockage, ce qui obligeait soit à la consommer dans un délai très court, de quelques heures ou jours seulement, ou bien à la conserver dans un environnement réfrigéré. Cette instabilité est particulièrement préjudiciable à une utilisation

industrielle à grande échelle dans laquelle les compositions de liant doivent être acheminées sur des grandes distances entre le poste de stockage et le poste d'utilisation, et peuvent rester dans les conduites en cas d'arrêt du procédé.

Cette augmentation de la viscosité a été attribuée par la Demanderesse à la présence du catalyseur acide de polycondensation toujours présent dans la résine commercialisée et jugé indispensable à une bonne réactivité de la résine après application.

La présente invention est basée sur la découverte que la stabilité au stockage de la solution aqueuse concentrée de poly(alcool furfurylique) pouvait être augmentée de manière spectaculaire, par simple neutralisation et alcalinisation de la solution au-delà de pH 7. L'ajout d'une solution d'ammoniaque (NH_4OH) jusqu'à obtention d'une solution basique, permettait de ralentir, voire d'arrêter l'augmentation de la viscosité et de transporter la résine sous forme concentrée à température ambiante puis de la conserver pendant plusieurs semaines dans un environnement non réfrigéré.

La Demanderesse a été particulièrement surprise de constater que la résine concentrée stabilisée pouvait, en dépit de son pH basique, être utilisée telle quelle pour la préparation de compositions d'encollage pour fibres minérales ou organiques par simple dilution à l'eau, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter un catalyseur acide pour compenser la perte de réactivité résultant de l'augmentation du pH.

Cette découverte va à l'encontre d'une conviction forte régnant dans le domaine technique des moules de fonderie et des liants pour fibres minérales selon laquelle la polymérisation et le durcissement de compositions à base d'alcool furfurylique ou d'oligomères d'alcool furfurylique nécessite forcément un milieu acide, c'est-à-dire la présence d'une concentration importante de protons.

La présente demande a donc pour objet une composition aqueuse concentrée d'oligomères d'alcool furfurylique, qui présente un pH basique et est de ce fait stable au stockage, ainsi qu'un procédé de fabrication de

produits à base de fibres utilisant une composition d'encollage obtenue par dilution de cette composition concentrée.

Plus précisément, la présente demande a pour objet une solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) contenant

- de 40 % à 85 % en poids de poly(alcool furfurylique),
- de 15 % à 60 % en poids d'eau, et
- moins de 1,5 % en poids d'alcool furfurylique,

ladite solution étant caractérisée par le fait qu'elle présente un pH supérieur à 7,0, de préférence compris entre 7,2 et 10,0.

La solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) de la présente invention est de préférence essentiellement constituée

- d'eau,
- d'oligomères d'alcool furfurylique, appelés ci-après poly(alcool furfurylique),
- d'alcool furfurylique résiduel n'ayant pas réagi,
- d'un sel résultant de la neutralisation de l'acide organique ou minéral ayant servi de catalyseur de polycondensation,
- d'un excès de base (pH alcalin).

Il est bien entendu impossible de fournir ici une liste exhaustive des composants qui ne sont pas présents dans la composition de résine de la présente invention. La Demanderesse entend plus particulièrement protéger des solutions de résine qui sont exemptes de formaldéhyde, et de préférence des solutions de résine qui sont exemptes de formaldéhyde et en outre de réactifs monomères utilisés classiquement pour la préparation de résines à base de formaldéhyde tels que le phénol, les crésols, l'urée, les amines et alcanolamines et la mélamine.

Cette absence d'amines n'exclut bien entendu pas de neutraliser le catalyseur par une amine organique (base faible). Dans ce cas, la quantité d'amine ajoutée à la solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) est généralement inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 4 % en poids rapporté au poids sec total de la solution.

La solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) de la présente invention pourrait en revanche contenir un certain nombre d'additifs présents classiquement dans les compositions d'encollage diluées, destinées à être appliquées sur les fibres. Ces additifs sont normalement ajoutés au moment de la dilution de la composition, mais rien n'interdit en principe de les ajouter déjà à la composition concentrée qu'il suffira ensuite de diluer simplement avec de l'eau. Bien entendu, ces additifs doivent être chimiquement stables et ne pas réagir avec les composants de la solution de résine de la présente invention pendant la durée de transport et stockage de celle-ci.

On peut citer à titre d'exemple de tels additifs

- les agents de couplage choisis parmi les silanes fonctionnels ; un silane fonctionnel comporte généralement au moins une, de préférence deux ou trois fonctions alcoxysilyle hydrolysables, et au moins une fonction réactive (oxirane, amine, hydroxyle, halogénure) portée par un groupe organique non hydrolysable, lié à l'atome de silicium par une liaison Si-C ;
- les agents hydrophobisants, par exemple des silicones ;
- les agents anti-poussière, en particulier les huiles minérales généralement ajoutées sous forme d'émulsion aqueuse éventuellement en présence d'un ou plusieurs agents tensioactifs ;
- des colorants.

La solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) de la présente invention est toutefois de préférence exempte de tels additifs et le poly(alcool furfurylique) et l'eau représentent ensemble avantageusement au moins 95 % en poids de la solution, de préférence au moins 96 % en poids de la solution, en particulier au moins 97 % en poids de la solution et idéalement au moins 98 % en poids de la solution.

Sa concentration en poly(alcool furfurylique) est de préférence comprise entre 50 à 80 % en poids et en particulier entre 60 et 77 % en poids, ces pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de la solution et n'englobent pas la teneur résiduelle en alcool furfurylique monomère.

Comme indiqué précédemment, le poly(alcool furfurylique) désigne ici un produit d'auto-condensation de l'alcool furfurylique se présentant sous forme d'oligomères comportant au moins deux motifs furaniques, le cas échéant d'un mélange d'oligomères de poids moléculaire variable.

La teneur résiduelle en alcool furfurylique monomère de la solution de la présente invention est de préférence la plus faible possible. L'alcool furfurylique (numéro CAS 98-00-0) est en effet un composé organique volatil (COV) considéré comme nocif par contact cutané, inhalation et par ingestion.

La solution de résine concentrée de la présente invention contient donc de préférence moins de 1,0 % en poids, plus préférentiellement moins de 0,5 % en poids et idéalement moins de 0,2 % en poids d'alcool furfurylique.

Son pH est basique, c'est-à-dire strictement supérieur à 7,0, de préférence compris entre 7,2 et 10, plus préférentiellement entre 7,3 et 9,5, en particulier compris entre 7,4 et 9,0 et idéalement entre 7,5 et 8,5.

La solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) n'est de préférence pas une solution tamponnée.

Lorsque le poly(alcool furfurylique) est obtenu par une réaction en catalyse acide, la quantité de base ajoutée est au moins égale à la quantité nécessaire pour neutraliser l'acide résiduaire dans le produit de réaction non purifié.

Le pH de la solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) peut être ajusté par simple ajout d'une base organique ou minérale, volatile ou non volatile, par exemple par ajout d'une solution aqueuse de NaOH, de KOH, d'ammoniaque (NH_4OH) ou d'une amine, par exemple d'une amine primaire ou secondaire. On utilise de préférence de l'ammoniaque et/ou des amines primaire ou secondaire. Dans un mode de réalisation intéressant, l'amine est une polyamine comportant de préférence de 2 à 5 fonctions amine primaire/secondaire, ou un polymère aminé tel que la polyéthylèneimine.

La viscosité de la solution peut varier entre de larges limites. Elle dépend non seulement du degré de polymérisation de l'oligomère d'alcool furfurylique mais également d'autres paramètres tels que la température et la

concentration de la solution. La viscosité Brookfield des solutions de résine de poly(alcool furfurylique) est mesurée à 20 °C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, après ajustement de la teneur en matières solides, par ajout d'eau désionisée, jusqu'à 40 % en poids. Dans ces conditions elle est de préférence comprise entre 1 et 1000 mPa.s, plus préférentiellement entre 2 et 500 mPa.s, en particulier entre 3 et 100 mPa.s.

Normalement les viscosités au-delà de quelques dizaines de mPa.s sont trop élevées pour permettre l'application de la solution de poly(alcool furfurylique) telle quelle sur les fibres organiques ou minérales par pulvérisation, immersion ou enduction. La solution aqueuse concentrée doit donc être préalablement diluée, de préférence par ajout d'eau, généralement par ajout de 5 à 100 volumes d'eau par volume de solution concentrée sans apparition d'un trouble (*cloud point*) qui correspond à une séparation de phases.

L'aptitude à la dilution, ou « diluabilité », d'une solution de résine concentrée est définie comme étant le volume d'eau déionisée qu'il est possible, à une température donnée, d'ajouter à une unité de volume de la solution aqueuse de résine avant l'apparition d'un trouble permanent. On considère généralement qu'une résine est apte à être utilisée en tant qu'encollage lorsque sa diluabilité est égale ou supérieure à 1000 %, à 20°C.

La solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) présente avantageusement une diluabilité supérieure à 1000 %, de préférence supérieure à 2000 %.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une solution de poly(alcool furfurylique) telle que précédemment décrite, comprenant une étape d'auto-condensation d'alcool furfurylique en phase aqueuse en présence d'un catalyseur acide, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'on ajoute une base au produit de la réaction d'autocondensation pour ajuster son pH à une valeur supérieure à 7,0. La réaction d'autocondensation est de préférence conduite jusqu'a ce que le taux d'alcool furfurylique monomère libre est inférieur à 3,7% par rapport au

poids total de solide, en particulier inférieur à 1%, avantageusement inférieur à 0,5%, voire inférieur à 0,3 % par rapport au poids total de solide.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un produit à base de fibres minérales ou organiques liées par un liant organique, ledit procédé comprenant

(a) la préparation d'une composition d'encollage présentant un pH supérieur à 7,0 , de préférence compris entre 7,2 et 10, par dilution avec de l'eau d'une solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) telle que décrite ci-avant,

(b) l'application de la composition d'encollage sur des fibres minérales ou organiques,

(c) avant ou après l'étape (b), formation d'un assemblage de fibres minérales ou organiques,

(d) chauffage de l'assemblage de fibres minérales ou organiques encollées jusqu'à durcissement de la composition d'encollage.

L'étape (a) de préparation de la composition d'encollage ne comprend de préférence pas l'ajout d'un acide à la solution aqueuse de poly(alcool furfurylique). La Demanderesse a en effet constaté que, contrairement aux préjugés techniques existants, la polycondensation des oligomères d'alcool furfurylique présents dans la composition d'encollage se déroule de manière satisfaisante au moment de l'étape de durcissement, même en l'absence de catalyseur acide, c'est-à-dire à pH basique.

Les produits à base de fibres et d'un liant polyfuranique obtenu à partir d'une solution d'encollage basique présentent en effet des propriétés mécaniques très similaires, voire identiques à celles de produits équivalents obtenus avec une solution d'encollage acide.

L'étape (a) peut comprendre en outre l'ajout de différents adjuvants spécifiques des utilisations envisagées pour le produit final.

Dans le domaine des laines de verre ou de roche, les adjuvants sont choisis notamment parmi les agents de couplage (par exemple des aminoalkyl-alcoxysilanes ou époxyalkyl-alcoxysilanes), les agents anti-

poussière (huiles, notamment huiles minérales) et les agents hydrophobisants (en particulier des silicones).

On peut également employer des colorants, des agents assouplissants ou conditionneurs, par exemple des tensioactifs, des charges solubles inertes chimiquement, ainsi que des additifs solides particulaires tels que des agents opacifiants. La teneur totale en adjuvants et additifs n'excède généralement pas 20 à 25% en poids de la fraction solide de la composition d'encollage.

La composition d'encollage diluée à partir de la solution de poly(alcool furfurylique) présente avantageusement une teneur en matières solides comprise entre 2 et 20 % en poids, de préférence entre 2,5 et 15 % en poids, et en particulier entre 3 et 10 % en poids. Ces pourcentages englobent les éventuels adjuvants ajoutés.

La solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) de la présente invention peut être utilisée pour lier des fibres organiques ou minérales. Les fibres organiques peuvent être des fibres naturelles, artificielles (c'est-à-dire des fibres naturelles ayant subi une modification chimique) ou synthétiques.

Les fibres minérales sont en particulier des fibres de verre et des fibres de roche.

Les fibres peuvent être assemblées,

- en matelas souples, par exemple en matelas de laine de verre ou laine de roche, enroulables et compressibles,
- en plaques de fibres, plus denses et rigides que les matelas enroulables,
- en produits moulés à base de fibres, par exemple des doublures de conduits ou de canalisations,
- en textiles tissés ou non-tissés, tels que des mats non-tissés de fibres de verre ou organiques.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention l'application de la composition d'encollage sur des fibres minérales ou organiques (étape (b)) se fait par pulvérisation au moyen de buses de pulvérisation.

Cette étape (b) d'application de la composition d'encollage sur les fibres minérales ou organiques précède de préférence l'étape (c) d'assemblage des fibres, c'est-à-dire on applique sur les fibres, de préférence par pulvérisation, la composition d'encollage diluée avant de rassembler les fibres encollées, par exemple dans un moule ou sur un convoyeur, et de les chauffer ensuite pour réticuler et durcir le liant.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, les fibres sont des fibres minérales et l'assemblage de fibres minérales présente, après l'étape (d) de durcissement, une perte par combustion (LOI, de l'anglais *loss on ignition*) comprise entre 1 % et 20 %, de préférence entre 1 % et 7 % en poids.

L'étape (d) comprend le chauffage de l'assemblage de fibres à une température comprise de préférence entre 120 et 250 °C pendant une durée de chauffage comprise entre 1 et 10 minutes, de préférence dans une enceinte thermorégulée, telle qu'une étuve à air forcé dans laquelle on introduit dans un ou plusieurs compartiments des gaz chauds de température contrôlée, une étuve à microondes, ou un moule chauffant à circulation de fluide ou résistance chauffante.

Exemple 1

On prépare, par dilution de résine BioRez™ (TransFurans Chemicals, Belgique), trois solutions aqueuses de poly(alcool furfurylique) ayant une teneur matières solides de 30 %, puis on ajuste leur pH par ajout d'ammoniaque (NH_4OH) à une valeur de 4,9 de 7,1 et de 9,0 respectivement.

Un rectangle de 55 mm x 6 mm découpé dans un filtre de microfibres en verre non liées (Whatman, référence 1822-150) est imprégné avec environ 300 mg de chacune de ces solutions.

On introduit ces rectangles imprégnés de solution de résine dans un appareil d'analyse mécanique dynamique (DMTA), on augmente progressivement (4 °C/minute) la température du porte-échantillon en partant de 25 °C jusqu'à 250 °C, en mesurant en continu le module de conservation (E') en flexion à 3 points (fréquence de 1 Hz, déformation de 0,1 %).

La figure 1 montre l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour chacun des trois échantillons (pH 4,9 ; pH 7,1 ; pH 9,0).

On peut constater que la température de réticulation est essentiellement la même pour les trois échantillons, c'est-à-dire qu'un échantillon selon l'invention présentant un pH de 7,1 ou de 9,0 réticule à la même température qu'un échantillon comparatif à pH 4,9. Les modules de conservation des deux échantillons à pH 4,9 et 9,0 sont également presque identiques.

En revanche la stabilité au stockage à température ambiante de ces trois solutions dépend fortement du pH. A 25°C, la viscosité de la solution à pH 4,9 double en à peu près 21 jours, tandis que celle de la solution à pH 7,1 augmente de seulement 7% pendant ce temps et celle de la solution à pH 9,0 augmente de moins de 4 % en 21 jours.

Exemple 2

On prépare par dilution de résine BioRez™ des solutions aqueuses de poly(alcool furfurylique) ayant une teneur matières solides de 20 %, puis on ajuste leur pH par ajout d'ammoniaque (NH_4OH), d'hexaméthylènediamine (HMDA) ou de polyéthylèneimine (PEI, Lupasol FG) à pH basique (voir Tableau 1).

La température de début de réticulation est déterminée par analyse thermoméchanique dynamique (DMTA, de l'anglais *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) qui permet de caractériser le comportement viscoélastique d'un matériau polymérique. Deux bandelettes de papier en microfibres de verre sont découpées et superposées. Trente milligrammes de solution aqueuse ayant une teneur en matières solides de 20 % sont déposés de manière homogène sur les bandelettes qui sont ensuite fixées horizontalement entre deux mors d'un appareil RSAIII (Texas Instrument). Un élément oscillant muni d'un dispositif de mesure de la contrainte en fonction de la déformation appliquée est disposé sur la face supérieure de l'échantillon. Le dispositif permet de déterminer le module d'élasticité E'.

L'échantillon est chauffé à une température variant de 20 à 250°C à la vitesse de 4°C/min. A partir des mesures, on établit la courbe de variation du module d'élasticité E' (en MPa) en fonction de la température (en °C) dont l'allure générale est donnée dans la Figure 1.

Les courbes de DMTA sont modélisées en trois segments de droite :

1) tangente à la courbe avant le début de la réaction,
2) pente de la droite pendant l'augmentation du module en cours de réaction,
3) tangente à la courbe après la fin de l'augmentation du module.

La température de début de réticulation (TR) est la température à l'intersection des deux premières droites.

Le tableau 1 ci-après montre la température de début de réticulation pour chacun des échantillons préparés.

Tableau 1

Base ajoutée	pH	Température de début de réticulation (DMTA, en °C)
aucune	4,6	119
NH_4OH	7,1	121
NH_4OH	8,8	125
HMDA	7,1	119
HMDA	9,0	122
PEI	7,1	116
PEI	9,0	112

On constate que les températures de début de réticulation ne sont pas significativement augmentées par l'ajout de base. Le système conserve donc sa réactivité à chaud, tout en étant stabilisé à température ambiante.

Exemple 3

On prépare par dilution de résine BioRez™ des solutions aqueuses de poly(alcool furfurylique) ayant une teneur matières solides de 20 %, puis on ajuste leur pH par ajout d'ammoniaque (NH_4OH), d'hexaméthylènediamine

(HMDA) ou de polyéthylèneimine (PEI, Lupasol FG) à pH basique (voir Tableau 2).

On imprègne deux séries de toiles de verre respectivement avec ces compositions aqueuses d'encollage, puis les toiles sont passées sur un dispositif d'aspiration permettant d'éliminer le surplus de solution. On fait ensuite durcir les toiles de verre imprégnées dans une étuve thermostatée à 220 °C. Après 120 et 150 secondes de cuisson à 220 °C, on soumet un échantillon à une détermination de la résistance à la rupture en traction. Pour cela les toiles sont découpées en bandes (250 mm x 50 mm) et leurs extrémités sont insérées dans les mâchoires d'une machine de traction.

Le tableau 2 montre la force maximale (en Newton) mesurée au moment de la rupture.

Tableau 2

	pH	Temps de cuisson	Force maximale au moment de la rupture (N)
Biorez	4,6	120 s	93,6
Biorez	4,6	150 s	93,5
Biorez + NH3	7,1	120 s	92,6
Biorez + NH3	7,1	150 s	91,9
Biorez + NH3	8,8	120 s	79,6
Biorez + NH3	8,8	150 s	85,2
Biorez + HMDA	7,1	120 s	84,2
Biorez + HMDA	7,1	150 s	85,6
Biorez + HMDA	9,0	120 s	80,7
Biorez + HMDA	9,0	150 s	81,3
Biorez + PEI	7,1	120 s	101,8
Biorez + PEI	7,1	150 s	94,7
Biorez + PEI	8,8	120 s	98,4
Biorez + PEI	8,8	150 s	100,6

On constate que l'ensemble des échantillons préparés présentent des résistances en traction satisfaisantes. La stabilisation des compositions de

liant par ajout d'une base jusqu'à pH basique ne se traduit donc pas par une dégradation des propriétés mécaniques des produits finis.

REVENDICATIONS

1. Solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) contenant
- de 40 % à 85 % en poids de poly(alcool furfurylique),
- de 15 % à 60 % en poids d'eau, et
- moins de 1,5 % en poids d'alcool furfurylique,

ladite solution étant caractérisée par le fait qu'elle présente un pH supérieur à 7,0, de préférence compris entre 7,2 et 10,0.

2. Solution aqueuse selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le poly(alcool furfurylique) et l'eau représentent ensemble au moins 95 % en poids de la solution, de préférence au moins 96 % en poids de la solution, en particulier au moins 97 % en poids de la solution et idéalement au moins 98 % en poids de la solution.

3. Solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 50 à 80 % en poids, de préférence de 60 à 77 % en poids de poly(alcool furfurylique).

4. Solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est exempte de formaldéhyde.

5. Solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que sa teneur en alcool furfurylique est inférieure à 1,0 % en poids, de préférence inférieure à 0,5 % en poids, idéalement inférieure à 0,2 % en poids.

6. Solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 7,3 et 9,5, de préférence entre 7,4 et 9,0 et idéalement entre 7,5 et 8,5.

7. Solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que sa viscosité Brookfield, déterminée à 20 °C, après ajustement de la teneur en matières solides, par élimination ou ajout d'eau, jusqu'à 40 % en poids, est comprise entre 5 et 1000 mPa.s, de préférence entre 10 et 900 mPa.s, en particulier entre 20 et 800 mPa.s.

8. Procédé de fabrication d'un produit à base de fibres minérales ou organiques liées par un liant organique, ledit procédé comprenant

(a) la préparation d'une composition d'encollage présentant un pH supérieur à 7, de préférence compris entre 7,2 et 10, par dilution avec de l'eau d'une solution aqueuse de poly(alcool furfurylique) selon l'une quelconque des revendications précédentes,

(b) l'application de la composition d'encollage sur des fibres minérales ou organiques,

avant ou après l'étape (b),

(c) formation d'un assemblage de fibres minérales ou organiques,

(d) chauffage de l'assemblage de fibres minérales ou organiques encollées jusqu'à durcissement de la composition d'encollage.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'étape (a) de préparation de la composition d'encollage comprend en outre l'ajout d'adjuvants choisis de préférence parmi les agents de couplage, les agents anti-poussière, les agents hydrophobisants.

10. Procédé selon les revendications 8 ou 9, caractérisé par le fait que l'étape (a) ne comprend pas l'ajout d'un acide à la solution aqueuse de poly(alcool furfurylique).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'étape (b) précède l'étape (c).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'assemblage de fibres minérales ou organiques est un textile tissé ou non-tissé, un matelas de fibres, une plaque de fibres, un produit moulé à base de fibres.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition d'encollage, présente une teneur en matières solides comprise entre 2 et 20 % en poids.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres sont des fibres minérales et que l'assemblage de fibres minérales présente, après l'étape (d) de

durcissement, une perte par combustion (LOI) comprise entre 1 et 20 %, de préférence entre 1 et 7 % en poids.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'étape (d) comprend le chauffage de l'assemblage de fibres à une température comprise entre 120 et 250 °C pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes, de préférence dans une enceinte thermorégulée.

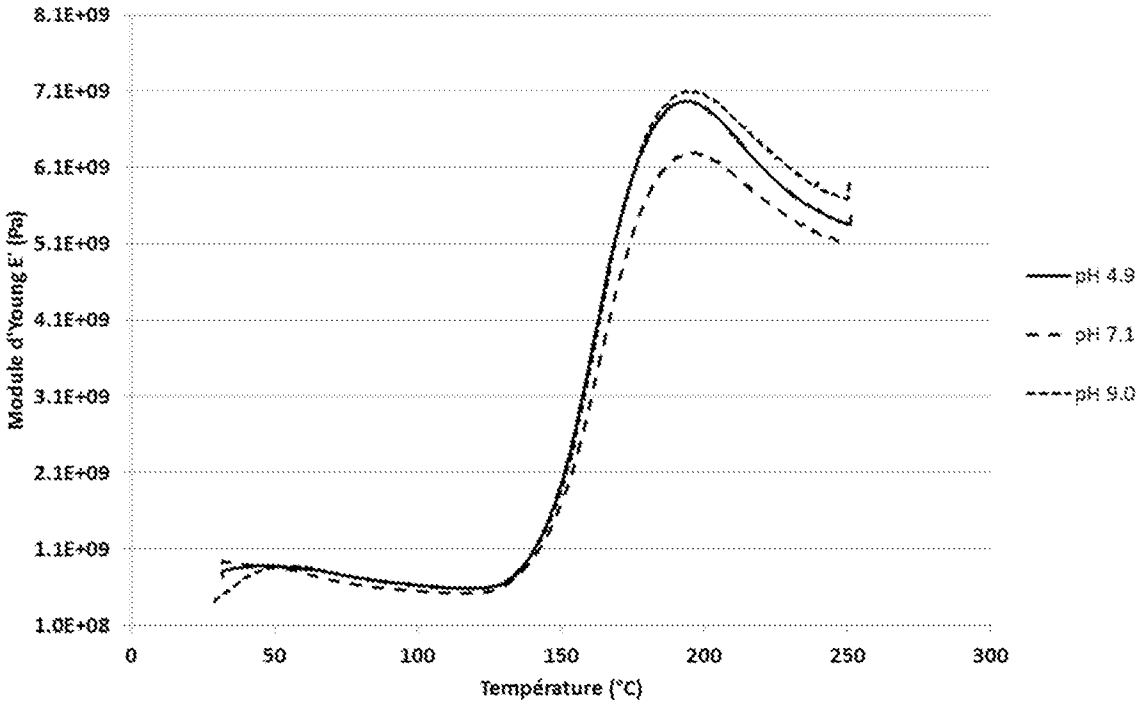

8.1E+09
7.1E+09
6.1E+09
5.1E+09
4.1E+09
3.1E+09
2.1E+09
1.1E+09
1.0E+08
Module d'Young E' (Pa)
0
50
100
150
200
250
300
Température (°C)
pH 4.9
pH 7.1
pH 9.0

Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/36 C08J5/24 C08J3/05
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 471 631 A (LEBACH HANS H) 31 May 1949 (1949-05-31) column 5, line 39 - line 61	1-5
X	FR 1 142 264 A (HOECHST AG) 16 September 1957 (1957-09-16) column 3, line 31 - line 33; example 1	1-5,7
Y	WO 93/25490 A2 (QO CHEM INC) 23 December 1993 (1993-12-23) cited in the application the whole document	1-15
Y	JP 2013 245286 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 9 December 2013 (2013-12-09) paragraph [0021]	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 May 2018	30/05/2018

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050612

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014 001356 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 9 January 2014 (2014-01-09) paragraph [0025] -----	1-15
Y	JP 2012 017349 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 26 January 2012 (2012-01-26) paragraph [0018] -----	1-15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/050612

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2471631 A	31-05-1949	NONE	
FR 1142264 A	16-09-1957	DE 1047440 B	24-12-1958
		FR 1142264 A	16-09-1957
		GB 835548 A	25-05-1960
WO 9325490 A2	23-12-1993	AT 141245 T	15-08-1996
		AU 5347294 A	04-01-1994
		CA 2136095 A1	23-12-1993
		DE 69304052 D1	19-09-1996
		DE 69304052 T2	06-02-1997
		EP 0642476 A1	15-03-1995
		ES 2091637 T3	01-11-1996
		JP H07506604 A	20-07-1995
		US 5589536 A	31-12-1996
		WO 9325490 A2	23-12-1993
JP 2013245286 A	09-12-2013	NONE	
JP 2014001356 A	09-01-2014	JP 6087579 B2	01-03-2017
		JP 2014001356 A	09-01-2014
JP 2012017349 A	26-01-2012	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/050612

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08G65/36 C08J5/24 C08J3/05
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08G C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 471 631 A (LEBACH HANS H) 31 mai 1949 (1949-05-31) colonne 5, ligne 39 - ligne 61	1-5
X	FR 1 142 264 A (HOECHST AG) 16 septembre 1957 (1957-09-16) colonne 3, ligne 31 - ligne 33; exemple 1	1-5,7
Y	WO 93/25490 A2 (QO CHEM INC) 23 décembre 1993 (1993-12-23) cité dans la demande le document en entier	1-15
Y	JP 2013 245286 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 9 décembre 2013 (2013-12-09) alinéa [0021]	1-15

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
18 mai 2018	30/05/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hoffmann, Michael

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2014 001356 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 9 janvier 2014 (2014-01-09) alinéa [0025] -----	1-15
Y	JP 2012 017349 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 26 janvier 2012 (2012-01-26) alinéa [0018] -----	1-15

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/050612

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2471631	A	31-05-1949	AUCUN		
FR 1142264	A	16-09-1957	DE	1047440 B	24-12-1958
			FR	1142264 A	16-09-1957
			GB	835548 A	25-05-1960
WO 9325490	A2	23-12-1993	AT	141245 T	15-08-1996
			AU	5347294 A	04-01-1994
			CA	2136095 A1	23-12-1993
			DE	69304052 D1	19-09-1996
			DE	69304052 T2	06-02-1997
			EP	0642476 A1	15-03-1995
			ES	2091637 T3	01-11-1996
			JP	H07506604 A	20-07-1995
			US	5589536 A	31-12-1996
			WO	9325490 A2	23-12-1993
JP 2013245286	A	09-12-2013	AUCUN		
JP 2014001356	A	09-01-2014	JP	6087579 B2	01-03-2017
			JP	2014001356 A	09-01-2014
JP 2012017349	A	26-01-2012	AUCUN		