(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
26 mai 2011 (26.05.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/061456 A1

(51) Classification internationale des brevets : *C08G 8/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2010/052465

(22) Date de dépôt international : 19 novembre 2010 (19.11.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0905594 20 novembre 2009 (20.11.2009) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S)** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **CAILLOL, Sylvain** [FR/FR]; Résidence Europa-Espagne, 412, avenue du Père Soulas, F-34090 Montpellier (FR). **BOUTEVIN, Bernard** [FR/FR]; Les Terres Blanches, 1, rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR). **DAVID, Ghislain** [FR/FR]; 287, avenue des Frères Buhler, F-34080 Montpellier (FR). **BURGUIERE, Carine** [FR/FR]; 548, avenue Paul Riquet, F-34160 Castries (FR).

(74) Mandataires : **BLOT, Philippe** et al.; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) **Title** : NOVEL PHENOLIC PLASTIC RESINS OBTAINED FROM PHENOLIC COMPOUNDS AND MACROMOLECULAR HARDENERS HAVING ALDEHYDE FUNCTIONS

(54) **Titre** : NOUVELLES RESINES DE TYPE PHENOPLASTES OBTENUES A PARTIR DE COMPOSES PHENOLIQUES ET DE DURCISSEURS MACROMOLECULAIRE PORTANT DES FONCTIONS ALDEHYDES

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method for preparing a formaldehyde-free phenolic plastic resin, including a step of preparing a hardener by means of careful oxidation of a polyol and a step of reacting said hardener with phenolic compounds.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé de préparation d'une résine phénoplaste sans formaldéhyde, comprenant une étape de préparation d'un durcisseur par oxydation ménagée d'un polyol et une étape de réaction dudit durcisseur avec des composés phénoliques.

WO 2011/061456 A1

Nouvelles résines de type phénoplastes obtenues à partir de composés phénoliques et de durcisseurs macromoléculaire portant des fonctions aldéhydes

Le domaine de la présente invention est celui de l'utilisation d'un polymère portant des fonctions aldéhydes comme durcisseur de phénols pour obtenir des résines de type phénoplastes. La présente invention concerne plus particulièrement l'utilisation d'un polymère portant des fonctions aldéhydes, et non l'utilisation de formaldéhyde, pour la réticulation de composés phénoliques. Le polymère portant des fonctions aldéhydes, décrit dans la présente invention, est obtenu par polymérisation de l'acroléine ou par oxydation d'un polyol. L'invention est ainsi relative à une résine phénolique, destinée à être utilisée massiquement ou dans une composition d'encollage pour fibres minérales ou végétales. Cette résine résulte de la condensation, en présence d'un catalyseur basique, d'un polymère portant des fonctions aldéhydes, de composés phénoliques, d'amine et d'urée.

L'élaboration d'un composé macromoléculaire portant des fonctions aldéhydes a pour but de s'affranchir de l'utilisation de composés moléculaire à fonction aldéhyde pour réduire la volatilité et la toxicité du durcisseur aldéhyde.

Les phénoplastes sont des matières thermodurcissables obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde avec élimination d'eau et formation d'un réseau tridimensionnel. Le phénol et le formol sont les deux produits de base de loin le plus couramment utilisés, mais certains phénols substitués (crésol, résorcinol, etc.) peuvent conduire à des résines particulières. Le Belge Léo Baekeland fit, en 1907, aux États-Unis l'étude systématique de la polycondensation du phénol et du formol en fonction du pH et du rapport molaire des deux réactifs. Il eut le mérite de modifier les propriétés du condensat obtenu, généralement désigné sous le nom de résine, par adjonction de charges et d'en prévoir les utilisations. Ainsi, les phénoplastes sont utilisés par de nombreuses industries sous forme de résines (liquides, en solution et solides), de matières à mouler, de semi-produits ou de composites. Les applications dans les domaines exigeant une bonne tenue en température, un comportement au feu satisfaisant ainsi qu'une faible émission de fumées tendent à se développer, par exemple celles des composites dans les transports.

Les résines phénoliques sont bien connues pour leur utilisation dans la préparation des liants pour produits à base de fibres de verre, comme les isolants thermiques et acoustiques, les mats de fibres de verre de renforcement et les panneaux de circuits imprimés. Par exemple, le brevet US-A-3 932 334 décrit des résols phénol-formaldéhyde qui

sont simultanément solubles dans l'eau et thermodurcissables, de même que des systèmes liants à base de ces résols à utiliser pour lier des fibres de verre en vue de fabriquer des produits tels que des nappes isolantes. Typiquement, pour la préparation du liant, d'autres composants tels que d'autres résines, des monomères et des additifs sont également ajoutés en plus de la résine phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau. Des proportions sensibles de résines azotées, comme les résines urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde, et/ou de monomères tels que l'urée, la mélamine et le dicyanodiamide, qui sont condensables avec les résines phénol-formaldéhyde, peuvent être ajoutés. Typiquement, après l'application du liant sur les fibres de verre, un apport de chaleur volatilise le solvant aqueux et durcit le liant.

Ces résines sont obtenues par condensation de phénol et de formaldéhyde, en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol généralement supérieur à 1 de manière à favoriser la réaction entre le phénol et le formaldéhyde et à diminuer le taux de phénol résiduel dans la résine. La teneur résiduelle en formaldéhyde et en phénol dans la résine demeure élevée.

Actuellement un des grands enjeux de la chimie est de substituer certaines molécules de grande diffusion présentes dans les matériaux pour contact alimentaire comme le bisphénol A ou dans l'atmosphère intérieur de « boîtes à vie » (transport, résidentiel, tertiaire…) comme le formaldéhyde.

Le formaldéhyde est ainsi un exemple de substance extrêmement préoccupante figurant sur la liste syndicale de substances prioritaires du règlement REACh. Il est principalement utilisé pour la fabrication de différents types de résines (urée-, phénol- and mélamine-formaldéhyde) pour le secteur du bois et du papier, dans la production de plastiques, de matériaux d'enrobage et dans l'industrie de la finition textile. Il est également utilisé comme désinfectant et conservateur dans de nombreuses applications. La production mondiale de formaldéhyde est d'environ 21 millions de tonnes par an. Les expositions professionnelles au formaldéhyde concernent donc une large variété de métiers et d'industries - plus d'un million de travailleurs européens sont exposés au formaldéhyde, dont 200.000 en France. Le formaldéhyde est classé cancérogène de catégorie 1 (cancérogène pour l'homme) par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) et reste classé cancérogène de catégorie 3 avec la phrase de risque R 40 au niveau européen.

S'agissant du cahier des charges que l'on souhaite obtenir pour accéder à des résines thermodurcissables exemptes de formaldéhyde, il est particulièrement exigeant et comprend, notamment, la spécification suivante :

La spécification recherchée serait que les résines phénoplastes soient élaborées à partir de durcisseurs exempts de formaldéhyde libre ou libéré lors de la mise en œuvre ou de l'utilisation.

Les propositions techniques antérieures, décrites infra, ont tenté de satisfaire à certains de ces enjeux. A titre d'illustration on citera les propositions antérieures, concernant tout d'abord l'élimination du formaldéhyde (a) à (r) :

(a) : Le brevet EP0148050 décrit l'ajout dans la résine d'une quantité suffisante d'urée qui réagit avec le formaldéhyde libre en formant des condensats urée-formaldéhyde pour réduire la quantité de formaldéhyde résiduel. La résine obtenue renferme des condensats de phénol-formaldéhyde et d'urée-formaldéhyde, présente un taux de formaldéhyde libre et de phénol libre, exprimé en poids total de liquide, inférieur ou égal à 3 % et 0,5 %, respectivement, et a une diluabilité à l'eau au moins égale à 1000 %. Si la quantité de phénol résiduel est acceptable, en revanche la quantité de formaldéhyde résiduel est trop élevée pour satisfaire les contraintes réglementaires actuelles.

(b) : Dans EP0480778, il a été proposé de substituer une partie de l'urée par une amine qui réagit avec le phénol et le formaldéhyde libres selon la réaction de Mannich pour former un produit de condensation ayant une stabilité thermique améliorée. Le taux de phénol et de formaldéhyde libres de cette résine est inférieur ou égal à 0,20 % et inférieur ou égal à 3 %, respectivement. La présente invention a pour objet une résine phénolique qui présente des caractéristiques suffisantes pour pouvoir être utilisée dans une composition d'encollage pulvérisable et qui a une capacité faible à produire des émissions indésirables, notamment qui présente un faible taux de formaldéhyde et de phénol libres et génère peu de formaldéhyde au cours de son utilisation.

(c) : Le brevet US5030507 décrit un liant à base de copolymère sans formaldéhyde préparé à partir d'une émulsion d'acide (méth)acrylique, de styrène, d'acrylonitrile ou d'acétate de vinyle et d'un isocyanate.

(d) : Le brevet US6426121 envisage l'utilisation de durcisseur polyaldéhyde mais ne décrit en réalité que l'utilisation de dialdéhyde téléchéliques, le glyoxal et le glutaraldéhyde. Or ces deux composés sont toxiques voire sensibilisants.

(e) : Le brevet US05532330 concerne un procédé d'élaboration de liants à base de tanins sans formaldéhyde mais avec de la silice SiO2 comme agent de couplage.

(f) : Le brevet US6043350 concerne un procédé d'élaboration de liants à base de tanins et de paraformaldéhyde et de sels d'ammonium.

(g) : Le brevet EP0896008 concerne la composition de liant contenant des tanins d'écorce de pin et/ou de noix de pécan, du paraformaldéhyde et un sel d'ammonium d'un acide faible. Les formulations servent notamment de liant pour des panneaux de particules à résistance élevée à la traction transversale, à bonne résistance à l'eau et à faible émission de formaldéhyde.

(h) : Les articles de Pizzi et al[i,ii].concernent l'élaboration de résines à partir de tanins et de substituts du formaldéhyde et en particulier le dimethoxyéthanal, l'acétaldéhyde ou le glyoxal. Mais la réactivité est bien inférieure à l'utilisation du formaldéhyde et des problèmes de toxicité demeurent.

(i) : Le brevet US3254038 concerne un procédé d'élaboration de liants à base de tanins, de résine phénolique et d'un hydroxyde de métal alcalin.

(j) : Le brevet EP0544927 concerne un procédé d'élaboration d'une composition adhésive comprenant un isocyanate, une résine phénol-formaldéhyde et un tanin. Cette composition est utile pour la fabrication de contre-plaqué utilisable en extérieur.

(k) : Le brevet EP0648807 concerne l'élaboration de liants à base de tanins et de « weakly acid coumpounds ». Ces nouveaux liants sont durcissables à température élevée et compatibles avec des matériaux cellulosiques. Ils conviennent pour la fabrication de matériaux dérivés du bois tels que des panneaux de particules.

(l) : Le brevet EP0639608 concerne des liants thermodurcissants à base de tanin et d'une substance qui libère du formaldéhyde sous l'action de la chaleur. Ils sont destinés aux matériaux cellulosiques.

(m) : Le brevet US2590760 concerne l'élaboration de résines à base de tanin, d'acide sulfurique, d'acétone et de cyanure de potassium.

(n) : Le brevet US3177163 concerne l'élaboration de résines à base d'écorce de bois contenant des tanins, d'urée et de formaldéhyde.

(o) : Le brevet US4045386 concerne une formulation de liants à base d'une solution alcaline d'écorce contenant des tanins et d'un aldéhyde.

(p) : Le brevet US7452442 concerne un procédé d'élaboration de liants pour bois à base d'une résine amino-mélaminique et d'une résine phénolique à base de tanin.

(q) : Le brevet WO058843 concerne une formulation de liants à base d'un tanin, d'un composé amine (urée, monométhylol urée ou diméthylol urée), d'un aldéhyde (formaldéhyde, paraformaldéhyde ou acétaldéhyde).

(r) : Le brevet WO2007060237 propose des formulations phénoplastes classiques contenant d'autres additifs (amine, phénol ou résorcinol) susceptibles de bloquer les traces de formol libre.

Il ressort de ce qui précède que les propositions techniques antérieures sus décrites, satisfont incomplètement à la spécification du cahier des charges indiqué supra, et, en particulier pour ce qui concerne l'élaboration de résines phénoplastes thermodurcissables sans formaldéhyde. Par ailleurs ces propositions ne font aucunement apparaître l'élaboration de résines phénoplastes à l'aide de durcisseur macromoléculaire portant des fonctions aldéhyde.

Il ressort également de ces travaux que la réactivité du formol est toujours très supérieure à tous les autres aldéhydes moléculaires connus (éthanal, glyoxal, dialdéhydes, furfural…).

Dans cet état de fait, un objectif essentiel est de pouvoir fournir de nouvelles solutions d'élaboration de résines phénoplastes thermodurcissables sans formaldéhyde libre.

Cet objectif est atteint par la présente invention qui concerne l'utilisation d'un durcisseur macromoléculaire portant des fonctions aldéhydes dans l'élaboration de résines phénoplastes avec des composés phénoliques. Ce durcisseur macromoléculaire portant des fonctions aldéhydes est obtenu, sans utilisation de formaldéhyde, par polymérisation de l'acroléine ou par oxydation ménagée d'un polyol, d'origine naturelle ou de synthèse.

De façon tout à fait inattendue, compte tenu de la réactivité des aldéhydes, il a été trouvé que les durcisseurs macromoléculaires portant des fonctions aldéhydes sont susceptibles de réagir beaucoup plus vite que les autres aldéhydes.

Le polymère portant des fonctions aldéhydes utilisés comme durcisseur de composés phénoliques peut être obtenu selon deux voies : la polymérisation de l'acroléine ou l'oxydation ménagée d'un polyol.

L'acroléine peut être obtenue par réduction catalytique du glycérol, composé naturel issu de la biomasse oléagineuse. Nous avons donc polymérisé l'acroléine pour synthétiser un poly(acroléine) portant des fonctions réactives aldéhyde.

L'acroléine est un monomère très réactif qui peut polymériser par voie anionique, cationique ou radicalaire[iii]. Les caractéristiques des polymères synthétisés par ces différentes méthodes sont très variables. La polymérisation radicalaire mobilise exclusivement la fonction vinylique par addition 1-2, alors que les polymérisations ioniques se produisent principalement par l'addition 3-4 sur le groupement carbonyle. La troisième possibilité d'addition 1-4 est moins fréquemment rencontrée. Ces enchaînements sont résumés par le Schéma 1.

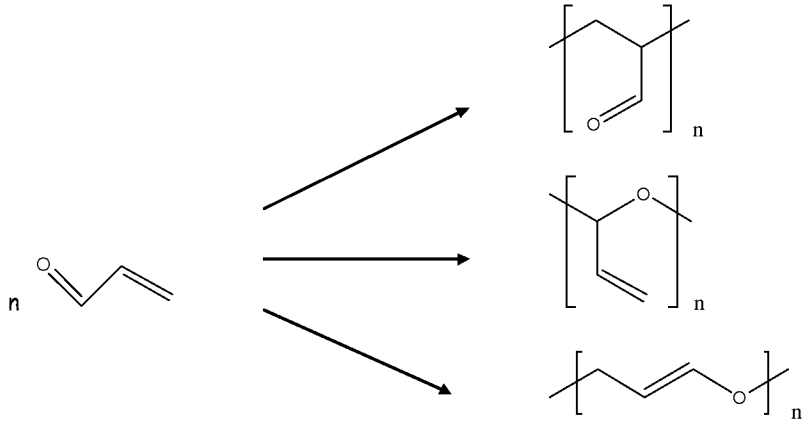


Schéma 1 : Différents types de polymérisation

Polymérisation Radicalaire

La polymérisation radicalaire conventionnelle de l'acroléine conduit à un polymère possédant des groupements aldéhyde pendants, qui forment spontanément des acétals et des hydrates par condensation inter et intramoléculaire. Ces polymères sont infusibles et insolubles dans l'eau et les solvants organiques.

Polymérisation Ionique

La polymérisation ionique de l'acroléine mobilise principalement la fonction carbonyle, mais les additions sur la fonction vinylique et sur les deux groupements fonctionnels se produisent également. Du fait de l'espacement entre les fonctions aldéhyde pendantes, la condensation n'a pas lieu, les problèmes de solubilité ne se posent pas et les polymères, représentés par le Schéma 2, sont solubles dans l'eau et les solvants organiques. Il est à noter que le rapport m/n peut être modifié, notamment en jouant sur la température de réaction, la polarité du solvant ou la force de la base.

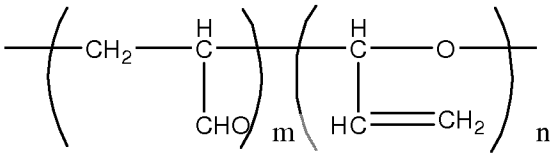


Schéma 2 : Enchaînement de motifs en polymérisation anionique

La polymérisation anionique peut très simplement être amorcée par tous les amorceurs utilisés communément en polymérisation anionique mais on peut tout simplement utiliser la soude dans l'eau et à température ambiante[iv].

L'acroléine est donc homopolymérisée par polymérisation anionique dans l'eau. La polymérisation est effectuée dans l'eau à 0°C, amorcée par une base forte comme la soude. Le polymère obtenu reste soluble dans l'eau.

Nous avons mis au point une voie d'accès à un oligomère portant des fonctions aldéhydes pendantes par oxydation ménagée d'un oligomère portant des fonctions alcool (Schéma 3). L'oligomère de départ peut également être issu de ressources renouvelables. En effet, il existe de nombreuses voies d'accès à des polyols à partir de la biomasse (huile, glycérol…). Il s'agit donc de préparer des polyols (2 à 20 groupes hydroxy) ou d'utiliser des polyols naturels et de les oxyder de façon ménagée pour obtenir des aldéhydes.

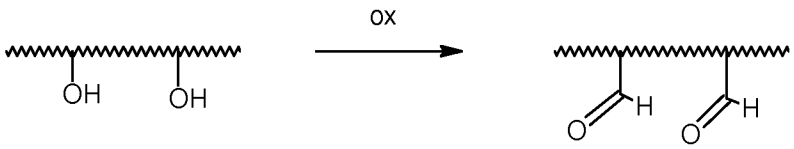


Schéma 3

Parmi les polyols on peut citer les poly(allyl alcool), les poly(hydroxy ethyl acrylate), les polyethers (hydroxyethylvinylether jusqu'à hydroxybutylvinylether). On peut aussi utiliser des polyéthers tels que les α-ω dihydroxypolyethers (polyglycerol, polyethyleneglycol).

L'oxydation du polyol est réalisée dans l'eau, à 0°C, avec un oxydant. Le polymère obtenu est soluble dans l'eau et porte des fonctions aldéhyde pendantes.

L'oxydation ménagée d'alcools primaires en leurs dérivés carbonylés correspondants est une réaction de choix de la synthèse organique, qui a fait l'objet d'une attention toute particulière dans la littérature, menant à la mise au point de nombreux procédés.

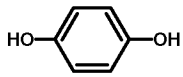
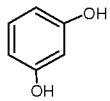
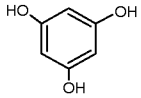
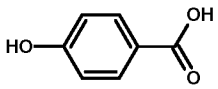
On distinguera notamment, parmi les méthodes les plus fréquemment utilisées en laboratoire, l'oxydation de Swern[v] et l'une de ses variantes, l'oxydation de Corey-Kim[vi]. Ces méthodes font intervenir du DMSO activé par un réactif électrophile tel que le chlorure d'oxalyle et sont effectuées en suivant un protocole bien précis compte tenu du risque d'explosion lié à la formation d'espèces réactives instables lors de la synthèse.

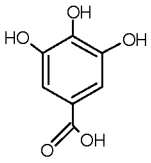
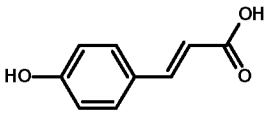
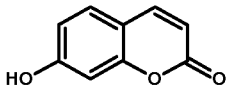
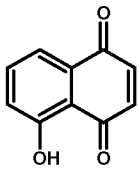
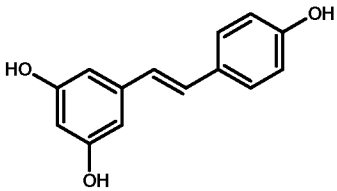
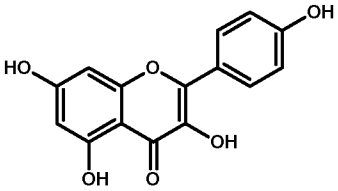
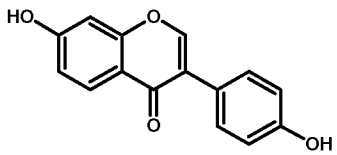
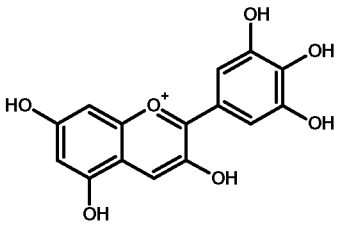
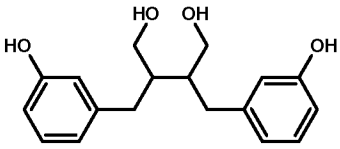
Afin de s'en affranchir et pour palier également à l'utilisation de réactifs toxiques et onéreux, des méthodes catalytiques plus récentes ont été développées en mettant à profit le pouvoir oxydant de radicaux nitroxydes[vii] tel que le TEMPO. Dans ce cas l'oxydation se déroule le plus souvent en milieu aqueux, à température ambiante, avec seulement 1% molaire (voir moins) de TEMPO, en présence d'un hypohalite (ex : NaOCl) comme co-catalyseur et nécessite des temps de réaction relativement courts.

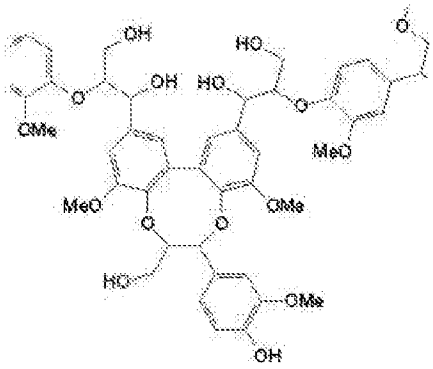
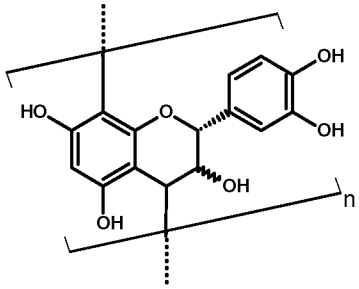
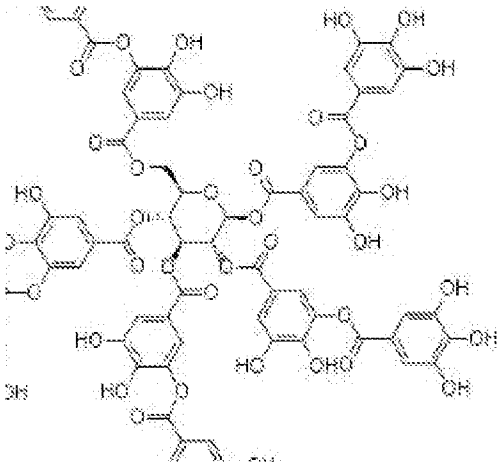
Pour élaborer des résines de type phénoplaste, les durcisseurs portant des fonctions aldéhydes sont mélangés avec des composés phénoliques. Ces composés phénoliques peuvent être d'origine synthétique ou naturelle.

L'invention concerne également les réactifs suivants : composés phénoliques naturels, qui sont généralement subdivisés en phénols simples, acides-phénols (dérivés de l'acide benzoïque ou cinnamique) et coumarines, en naphtoquinones, en stilbénoïdes (deux cycles C6 liés par 2C), en flavonoïdes, isoflavonoïdes et anthocyanes (structure C6-C3-C6) et en formes polymérisées : lignanes, lignines, tanins condensés et tanins hydrolysables. Ces squelettes carbonés de bases sont issus du métabolisme secondaire des plantes, élaborés par la voie du shikimate. Ce sont des molécules contenant au moins un cycle benzénique et des groupes hydroxyles.

Composés phénoliques

Squelette carboné	Classe	Exemple	Formule	Origine
C6	Phénols simples	Hydroquinone		Busserole
C6	Phénols simples	Résorcinol		Bois
C6	Phénols simples	Phloroglucinol		Algues brunes
C6-C1	Acides hydroxybenzoïques	Acide p-hydroxybenzoïque		Epices, fraises

C6-C1	Acides hydroxybenzoïques	Acide gallique		Raisin
C6-C3	Acides hydroxycinnamiques	acide p-coumarique		Tomates, aïl
	Coumarines	Ombelliférone		Carottes, coriandre
C6-C4	Naphtoquinones	Juglone		Noix
C6-C2-C6	Stilbénoïdes	trans-resvératrol		Raisin
	Flavonoïdes	Kaempférol		Fraises
C6-C3-C6	Isoflavonoïdes	Daidzéine		Graines de soja
	Anthocyanes	Delphinidol		Raisin Cabernet-Sauvignon
$(C6-C3)_2$	Lignanes	Entérodiol		Bactéries intestinales

$(C6\text{-}C3)_n$	Lignines			Bois, fruits à noyaux
$(C6\text{-}C3\text{-}C6)_n$	Tanins condensés	Procyanidine		Pommes
	Tanins hydrolysables	Gallotanins		Chêne

Ce tableau s'inspire de Macheix et als. dans Sarni-Manchado et Cheynier (2006)[viii], ainsi que de Bruneton (1999)[ix] mais n'est pas exhaustif et n'est pas limitatif des phénols utilisables.

Les formes polymérisées des composés phénoliques pourront être dépolymérisées avant utilisation. En particulier, les tanins condensés (ou proanthocyanidines) sont dépolymérisés à chaud en milieu alcoolique en présence d'acide et d'un réactif nucléophile ([x, xi, xii, xiii, xiv]). Ce réactif nucléophile réagit sur les unités supérieures et unités d'extension, qui ont été libérées sous forme de carbocations par rupture acido-catalysée des liaisons interflavaniques (Schéma 4). Le réactif nucléophile est un composé possédant une fonction thiol (comme par exemple le toluène α-thiol, l'acide thioglycolique, la cystéine ou la

cystéamine) soit un composé phénolique mono-aromatique tel que le phloroglucinol ou le résorcinol. Ainsi, les unités constitutives des chaines polymériques se retrouvent, après réaction de dépolymérisation, soit sous formes de monomères libres lorsqu'elles étaient initialement en position terminale (extrémité inférieure), soit sous forme de monomères substitués (dérivés thioéthers ou d'un composés phénolique) lorsqu'elles étaient initialement en position intermédiaire ou extrémité supérieure.

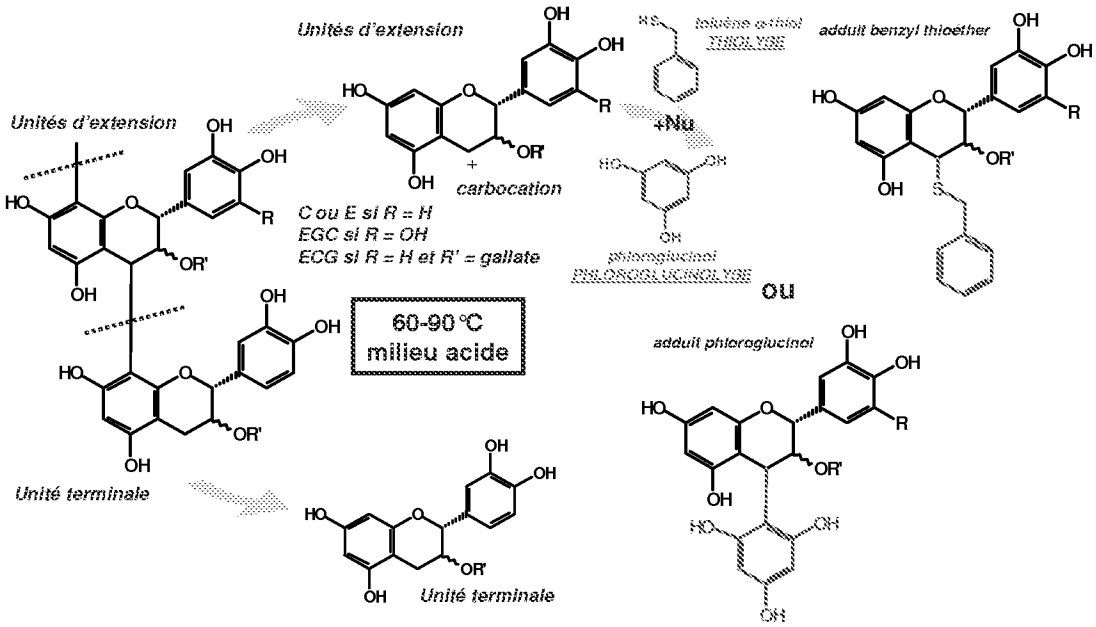


Schéma 4 : Illustration de la réaction de dépolymérisation des tanins condensés

L'un des fondements inventifs de ces nouvelles résines phénoplastes est d'utiliser un polymère portant des fonctions aldéhydes réactives comme durcisseur. Le polymère correspond à une chaîne macromoléculaire de degré de polymérisation supérieur à deux, portant au moins deux fonctions aldéhydes.

Un autre avantage remarquable de la voie sélectionnée est qu'elle n'utilise pas de formaldéhyde.

Le fait que la voie sélectionnée permette de durcir des composés phénoliques naturels constitue également une caractéristique innovante.

EXEMPLES

Les exemples suivant servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée.

1- Synthèse d'un polymère portant des fonctions aldéhydes par polymérisation de l'acroléine

Dans un réacteur de 200 ml équipé d'un système d'agitation, d'un condenseur, d'un thermomètre et d'une entrée pour réactifs, maintenu à 0°C, on ajoute 56,0 g d'acroléine (1 mole) dans 150ml d'eau. On ajoute 3g de soude en solution aqueuse à 50% (soit 0,03mole).

Le mélange est laissé à 0°C sous agitation pendant 10h. Puis l'eau est évaporé et le polymère est récupéré et analysé.

L'identification des motifs aldéhyde par spectrométrie RMN ^{1}H fait apparaître un ratio CHO/C=C de 1/5.

Le polymère obtenu a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane THF en utilisant une calibration polyméthacrylate de méthyle PMMA. Les masses molaires Mn obtenues sont de l'ordre de 1700 g/mol, avec un indice de polymolécularité Ip=2,9.

2- Synthèse d'un polymère portant des fonctions aldéhydes par oxydation ménagée d'un polyol

A une solution du polyol (20 mmol en alcool primaire) et de 2,2,6,6-tetra-methylpiperidine-N-oxyl TEMPO (0.01 équiv. Mol.) dans 40 mL de dichlorométhane est ajouté 0.1 équiv. mol. de bromure de potassium dissout dans 5 mL d'eau. Le milieu réactionnel est ensuite refroidit à 0°C puis 1.3 équiv. Mol. d'une solution d'hypochlorite de sodium (0.35 M) tamponnée à pH 9 (par l'addition d'hydrogénocarbonate de sodium) est introduite. L'agitation est maintenue à 0°C pendant une heure puis la phase organique est lavée par de l'eau (jusqu'à neutralité des eaux de lavage), séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée à sec afin d'obtenir le polymère portant des fonctions aldéhyde correspondant.

Le polymère obtenu a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF en utilisant une calibration PMMA. Les masses molaires Mn obtenues sont de l'ordre de 1800 g/mol, avec un indice de polymolécularité Ip=2,1

3- Elaboration d'une résine phénoplaste

Dans un réacteur de 250 ml équipé d'un système d'agitation, d'un condenseur, d'un thermomètre et d'une entrée pour réactifs, on ajoute 56,4 g de phénol (0,6 moles de phénol) à 306,0 g de durcisseur polymère portant des fonctions aldéhydes de l'exemple 1 (0,9 moles d'aldéhyde) en solution aqueuse à 37 %, pour avoir un rapport molaire A/P égal à 1,5.

Le mélange est porté à 45°C sous agitation, puis on introduit régulièrement en 30 minutes, en maintenant la température à 45°C, 2,6 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 11 moles OH - pour 100 moles de phénol initial).

On élève ensuite la température de façon régulière de 45 à 70°C en 30 minutes et on la maintient à 70°C pendant 80 minutes, jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit de 93 %.

Puis, on commence à refroidir régulièrement le mélange ; on ajoute progressivement pendant les 30 premières minutes, la diéthanolamine (14,1 g soit 25 % en poids, par rapport au poids du phénol). A la fin de l'addition de l'amine, la température est de 60°C environ. Pendant les 15 minutes qui suivent la fin de l'introduction de l'amine, comme la réaction est exothermique, on maintient la température du milieu réactionnel à 60°C. Puis, on continue à refroidir le mélange. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 25°C environ, après 30 mn environ, on ajoute de l'acide sulfurique en solution à 20 %, en 60 minutes, de manière à atteindre un pH de 8,0-8,1. On introduit ensuite progressivement, en 60 minutes, de l'urée en grains (121,1 g soit 35 % en poids par rapport au poids total de la résine exprimé en extrait sec).

La résine se présente sous l'aspect d'une composition aqueuse limpide ayant une diluabilité à l'eau, à 20°C, infinie après plus de 8 jours. Le taux de phénol libre est de 0,8 %. La résine ne contient pas de formaldéhyde libre.

[i] Despres A, Pizzi A, Vu C, Pasch H ; Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6), 3908-3916

[ii] Pizzi, A.; Rossouw, D. du T.; Daling, G. M. E. Holzforschung und Holzverwertung, 1980, 32(4), 101-103

[iii] Nuyken O., Handbook of Polymer Science, 337-378

[iv] Slomkowski S., Progress in Polymer Science, 1998, 23, 815-874

[v] Mancuso, A. J., Swern, D., Synthesis, 1981, 165

[vi] Corey, E. J., Kim, C.U., J. Am. Chem. Soc., 1979, 7586

[vii] Anelli, P. L., Biffi, C., Montanari, F., Quici, S., J. Org. Chem. 1987, 52, 2559-2562

[viii] P. Sarni-Manchado, V. Cheynier, Les polyphénols en agroalimentaire, Lavoisier, Editions Tec & Doc, 2006, 398

[ix] Jean Bruneton, Pharmacognosie - Phytochimie, Plantes médicinales, Editions Tec & Doc, Editions médicales internationnales, 1999, p1120

[x] Kolodziej Phytochemistry ; 1990, 29, 1671-1674

[xi] Rigaud, J.; Perez-Ilzarbe, X.; RicardodaSilva, J. M.; Cheynier, V. Journal of Chromatography; 1991, 540, 401-405

[xii] Guyot, S.; Marnet, N.; Laraba, D.; Sanoner, P.; Drilleau, J. F. Journal of Agricultural and Food Chemistry; 1998, 46, 1698-1705

[xiii] Kennedy, J.; Jones, G. P. Journal of Agricultural and Food Chemistry; 2001, 49, 1740-1746

[xiv] Torres, J.; Lozano, C. Chromatographia; 2001, 54, 523-526

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une résine de type phénoplaste sans formaldéhyde, comprenant les étapes de :
   - préparation d'un durcisseur macromoléculaire portant des fonctions aldéhydes par oxydation ménagée d'un polyol,
   - réaction de composés phénoliques et dudit durcisseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi les polyols naturels.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi les polyols de synthèse.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polyol présente de 2 à 20 groupes hydroxy.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi les poly(allyl alcool), les poly(hydroxy ethyl acrylate) ou les polyethers, comme par exemple : hydroxyethylvinylether, hydroxybutylvinylether, α-ω dihydroxypolyethers, polyglycerol et polyethyleneglycol.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 tel que lesdits composés phénoliques sont d'origine naturelle.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 tel que lesdits composés phénoliques sont choisis parmi les phénols simples, acides-phénols, coumarines, naphtoquinones, stilbénoïdes, flavonoïdes, isoflavonoïdes, anthocyanes, lignanes, lignines, tanins condensés et tanins hydrolysables.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'oxydation ménagée du polyol est effectuée dans l'eau, à 0°C, et en présence d'un oxydant.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'oxydant est le TEMPO, accompagné d'un hypohalite, comme par exemple l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

10. Résine de type phénoplaste susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G8/04
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

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 581 705 A (WILLIAM TOD JUNIOR AND COMPANY) 4 December 1924 (1924-12-04) page 2, line 11 - line 23; claim 1	1-10
Y	PIZZI ET AL.: "Formaldehyde-free Aminoresin Wood Adhesives Based on Dimethoxyethanal", JOURNAL OF APLLIED POLYMER SCIENCE, vol. 110, 2008, pages 3908-3916, XP002628171, cited in the application the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 document 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
16 March 2011	28/03/2011

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	Glanddier, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/052465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 581705 A	04-12-1924	DE 458105 C	29-03-1928
		GB 218793 A	17-07-1924
		NL 16542 C	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052465

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08G8/04
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

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 581 705 A (WILLIAM TOD JUNIOR AND COMPANY) 4 décembre 1924 (1924-12-04) page 2, ligne 11 - ligne 23; revendication 1	1-10
Y	PIZZI ET AL.: "Formaldehyde-free Aminoresin Wood Adhesives Based on Dimethoxyethanal", JOURNAL OF APLLIED POLYMER SCIENCE, vol. 110, 2008, pages 3908-3916, XP002628171, cité dans la demande le document en entier	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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
16 mars 2011	28/03/2011

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	Glanddier, Anne

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052465

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 581705 A	04-12-1924	DE 458105 C	29-03-1928
		GB 218793 A	17-07-1924
		NL 16542 C	