

(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
09 janvier 2025 (09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/008342 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/02 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01) C08G 63/60 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)

MC, ME, 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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/068589

(22) Date de dépôt international :

02 juillet 2024 (02.07.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2307098 04 juillet 2023 (04.07.2023) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR] ; Tour
Saint-Gobain, 12 Place de l'Iris, 92400 COURBEVOIE
(FR).

(72) Inventeurs : SOISSON, Arnaud ; 39, QUAI LUCIEN LE-
FRANC, 93300 Aubervilliers (FR). LEMAIRE, Marjorie
; 39 QUAI LUCIEN LEFRANC, 93300 Aubervilliers (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Dépar-
tement de Propriété Industrielle, 41 Quai Lucien Lefranc,
B.P. 135, 93303 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que
déposée était en couleur ou en échelle de gris et est
disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF THERMOSET POLYESTER FOAMS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION DE MOUSSES POLYESTER THERMODURCIES

(57) Abstract: The present invention relates to a process for manufacturing thermoset polyester foams obtained from an ester polyol and a polyacid. The invention also relates to a foam that can be obtained by a process of said type. The invention further relates to a thermosetting expandable composition and to the use thereof for the manufacture of thermoset polyester foams.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de mousses polyester thermodurcies obtenues à partir d'un ester-polyol et d'un polyacide. Elle concerne également une mousse pouvant être obtenue par un tel procédé. Elle concerne en outre une composition expansible thermodurcissable ainsi que son utilisation pour la fabrication de mousses polyester thermodurcies.



WO 2025/008342 A1

Procédé de fabrication de mousses polyester thermodurcies

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de fabrication de mousses polyester thermodurcies obtenues à partir d'un ester-polyol et d'un polyacide. Elle concerne également une mousse pouvant être obtenue par un tel procédé. Elle concerne en outre une composition expansible thermodurcissable ainsi que son utilisation pour la fabrication de mousses polyester thermodurcies.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION

Il est connu de préparer des mousses polyester thermodurcies par réaction d'un polyol et d'un polyacide.

Dans la demande WO2010/059925, un polyester hautement réticulé est obtenu en deux étapes : la première étape consiste à former un prépolymère non réticulé par réaction d'un polyol et d'un polyacide à une première température relativement peu élevée et la deuxième étape à réticuler le prépolymère soit à une deuxième température plus élevée que la première, soit à température modérée en présence d'un agent de réticulation ou d'un catalyseur de polymérisation (estérification). L'absence du catalyseur à la première étape semble être essentielle pour pouvoir mettre en œuvre ce procédé en deux étapes.

Certains polymères durcis sont décrits comme des mousses. Leur masse volumique est toutefois relativement élevée. L'utilisation d'agents moussants physiques ou chimiques est envisagée.

La demande internationale WO2012/052385 décrit un polymère expansé obtenu par réaction de glycérol et d'acide citrique à une température comprise entre 80 et 130°C jusqu'à ce que le taux de conversion soit au moins égal à 90 %, éventuellement en présence d'un catalyseur d'estérification. Lorsqu'un taux de conversion d'au moins 90 %, de préférence 98 %, est atteint, le mélange réactionnel est chauffé à une température plus élevée, voisine de 150 °C. La première étape à basse température est destinée à éviter dans la mesure du possible la décarboxylation de l'acide citrique. Le procédé décrit dans ce document nécessite des temps réactionnels très longs, allant de plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heures. La polymérisation est mise en œuvre de préférence dans des moules anti-adhésifs, par exemple en Teflon. Les mousses ainsi obtenues ont une masse volumique comprises entre 200 et 850 g/L.

La demande internationale WO2013/121033 décrit un perfectionnement de ce procédé où la polymérisation du glycérol et de l'acide citrique est mise en œuvre au contact d'un substrat avec une couche externe comprenant au moins un métal, un oxyde métallique ou un halogénure métallique. Ce procédé fournit des mousses présentant
5 une taille des pores plus régulière que celles préparées par le procédé décrit dans WO 2012/052385. Les masses volumiques revendiquées sont comprises entre 50 et 850 g/litre.

La demande internationale WO2016/207517, au nom de la Demanderesse, divulgue un procédé de fabrication de mousses polyester par thermdurcissement, d'une
10 composition expansible et thermodurcissable contenant un composant polyol comprenant au moins un élément choisi parmi le glycérol, le diglycérol et les oligomères de glycérol, un composant polyacide comprenant de l'acide citrique, un agent tensioactif, et un catalyseur. Les mousses obtenues ont une porosité fine et des masses volumiques faibles, comprises entre 20 et 120 g/litre. L'inconvénient des
15 mousses à base de glycérol est que leurs fumées de décomposition thermique contiennent de l'acroléine, un composant irritant et toxique par inhalation et ingestion.

La demande internationale WO2019/122669, au nom de la Demanderesse, divulgue un procédé de fabrication de mousses polyester par thermdurcissement, dans lequel le glycérol est remplacé par des sucres hydrogénés en C₄-C₆. Les mousses polyester
20 obtenues ont un aspect, une masse volumique et des performances thermiques et mécaniques équivalentes à celles à base de glycérol et d'acide citrique décrites dans la demande WO2016/207517 mais les fumées, produites par dégradation thermique à 350 °C, contiennent cent fois moins d'acroléine.

25 Les mousses décrites dans l'art antérieur, formées à partir de polyol et de polyacide, présentent toutefois l'inconvénient d'avoir une faible résistance à l'eau. Des essais ont en effet montré que ces mousses se désagrégeaient après avoir été immergées dans l'eau. Cet inconvénient constitue un frein, notamment pour l'utilisation de telles mousses pour la culture hydroponique mais aussi pour l'isolation de bâtiments.

30 La présente invention est basée sur la découverte selon laquelle le mélange d'un composé de type ester-polyol formé à partir d'un ester cyclique et d'un polyol, avec un polyacide permettaient de former une mousse ayant une résistance à l'eau améliorée, et ainsi de conserver la structure de cette mousse après immersion dans l'eau.

RESUME DE L'INVENTION

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une mousse polyester thermodurcie, comprenant les étapes successives suivantes :

- 5 (o) chauffage d'un mélange comprenant un ester cyclique, un premier polyol, et un catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit premier polyol, à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C, pour former une composition d'ester-polyol,
- (a) incorporation des composants suivants dans la composition d'ester-polyol :
- 10 - éventuellement un deuxième polyol,
- un composant polyacide comprenant un polyacide porogène,
- un catalyseur de réaction entre ledit composant polyacide, ledit ester-polyol, et l'éventuel deuxième polyol, et
- une composition tensioactive, pour former une composition expansible
- 15 thermodurcissable,
- (b) chauffage de la composition expansible thermodurcissable à une température au moins égale à 160°C, de préférence comprise entre 170 °C et 230 °C, plus particulièrement entre 180 °C et 210 °C, pour former une mousse polyester thermodurcie.
- 20 Dans certains modes de réalisation, l'étape a) est mise en œuvre à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C, et de préférence pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures, de préférence entre 20 minutes et 2 heures et en particulier entre 30 minutes et 90 minutes.
- Dans certains modes de réalisation, l'étape a) comprend les sous-étapes successives
- 25 suivantes :
- (a1) incorporation des composants suivants dans la composition d'ester-polyol :
- éventuellement ledit deuxième polyol,
- ledit composant polyacide comprenant un polyacide porogène, et
- ledit catalyseur de réaction entre ledit composant polyacide, ledit ester-polyol,
- 30 et l'éventuel deuxième polyol,
pour former une composition d'esters oligomères,
- (a2) incorporation de ladite composition tensioactive dans la composition d'esters oligomères, pour obtenir une composition expansible thermodurcissable,

où les étapes a1) et a2) sont de préférence chacune mise en œuvre à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C, chacune pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures.

5 Dans certains modes de réalisation, le chauffage à l'étape o) est mis en œuvre pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures, de préférence entre 20 minutes et 2 heures et en particulier entre 30 minutes et 90 minutes.

Dans certains modes de réalisation, le chauffage à l'étape b) est mis en œuvre pendant une durée comprise entre 10 minutes et 5 heures, de préférence entre 20 minutes et 4 heures et en particulier entre 30 minutes et 3 heures.

10 Dans certains modes de réalisation, l'ester cyclique est choisi parmi le glycolide, le lactide, le tétraméthyl glycolide, la γ -butyrolactone, la γ -valérolactone, la δ -valérolactone, la ϵ -caprolactone, la γ -nonalactone, la δ -décalactone, la γ -pentalactone, la γ -dodécalactone, la γ -pentalactone, le 3-méthyl-4-octanolide, le 3-méthyl-4-nonanolide et un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

15 Dans certains modes de réalisation, ledit premier polyol est :

- un diol, notamment un diol aliphatique, tel qu'un alcane-diol en C1-C12, ou un diol aromatique,
- un tétra-ol, notamment un tétra-ol aliphatique tel que le pentaérythritol,
- un sucre hydrogéné, de préférence un sucre hydrogéné de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n
- 20 vaut 4, 5 ou 6, ou
- un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

Dans certains modes de réalisation, ledit deuxième polyol, lorsqu'il est présent, est :

- un diol, tel qu'un diol aliphatique, tel qu'un alcane-diol en C1-C12, de préférence en C2-C6,
- 25 - un tétra-ol, notamment un tétra-ol aliphatique (tel que le penta-érythritol),
- un sucre hydrogéné, de préférence un sucre hydrogéné de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6, ou
- un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

Dans certains modes de réalisation, le polyacide porogène est choisi parmi l'acide

30 citrique et les acides dicarboxyliques α -hydroxylés de formule (I) $HOOC-(CHR^4)_m-CHOH-COOH$ où m est un entier allant de 1 à 4, par exemple de 1 à 3, en particulier 1 ou 2, voire 1, et chaque R^4 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ($-OH$) ou un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle en C₁₋₄,

de préférence le polyacide porogène est l'acide citrique, l'acide malique, ou l'acide tartrique, mieux encore le polyacide porogène est l'acide citrique.

Dans certains modes de réalisation, le composant polyacide comprend en outre un polyacide non-porogène.

- 5 Dans certains modes de réalisation, le composant polyacide comprend au moins 50 % en poids, de préférence au moins 65 % en poids et en particulier au moins 80 % en poids de polyacide porogène, rapporté au poids total du composant polyacide.

- Dans certains modes de réalisation, la composition tensioactive est un mélange d'un tensioactif anionique et d'un tensioactif cationique, de préférence un mélange d'un sel de dodécylsulfate (e.g. SDS) et d'un sel de tétradécyltriméthylammonium (e.g. TTAB)
10 ou de cétyltriméthylammonium (e.g. CTAB).

Dans certains modes de réalisation, la composition expansible thermodurcissable contient au plus 20 % en poids, plus préférentiellement au plus 10 % en poids et en particulier au plus 5 % en poids d'eau.

- 15 Dans certains modes de réalisation, le procédé de l'invention comprend en outre l'introduction dans la composition expansible thermodurcissable jusqu'à 30 % en poids, de préférence jusqu'à 20 % en poids, en particulier jusqu'à 10 % en poids, rapportés au poids sec de la composition expansible totale, d'une ou plusieurs charges minérales ou organiques.

- 20 Dans certains modes de réalisation, le procédé de l'invention comprend, après l'étape a) et avant l'étape b), l'étape suivante :

b') introduction de la composition expansible thermodurcissable obtenue dans un moule ou application de la composition expansible et thermodurcissable sur un support.

- 25 Dans certains modes de réalisation, le procédé de l'invention comprend en outre, pendant ou après l'étape a) et avant l'étape b), le moussage de la composition expansible thermodurcissable,

le moussage étant de préférence mis en œuvre par fouettage, battage, agitation mécanique et/ou injection de gaz.

- 30 Dans certains modes de réalisation, le procédé de l'invention comprend en outre une étape d'usinage de la mousse polyester thermodurcie obtenue à l'étape b).

Dans certains modes de réalisation, la teneur massique en ester cyclique, par rapport au poids total des composants ester cyclique et premier polyol, à l'étape o) est compris entre 50% et 90%, de préférence entre 60% et 80%.

5 Dans certains modes de réalisation, ledit ester cyclique, ledit premier polyol, et ledit catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit premier polyol représentent ensemble au moins 90% en poids, voire au moins 95% en poids, ou même au moins 98% en poids, par exemple au moins 99% en poids, par rapport au poids total du mélange de l'étape o).

10 Dans certains modes de réalisation, le mélange de l'étape o) ne comprend pas d'acide polycarboxylique.

Elle concerne également une mousse pouvant être obtenue par le procédé tel que défini dans la présente demande.

15 Un autre objet de la présente invention est une composition expansible thermodurcissable obtenue par un procédé comprenant les étapes o) et a) telles que définies dans la présente demande.

20 Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'une composition expansible thermodurcissable telle que définie dans la présente demande, pour la fabrication de mousses polyester thermodurcies.

FIGURES

25 [Fig 1] Mousse selon l'invention, préparée selon le mode opératoire a) avant (gauche) et après (droite) immersion dans l'eau.

[Fig 2] Mousse selon l'invention, préparée selon le mode opératoire b) avant (gauche) et après (droite) immersion dans l'eau.

[Fig 3] Mousse selon l'invention, préparée selon le mode opératoire c) avant (gauche) et après (droite) immersion dans l'eau.

30 [Fig 4] Mousse comparative, préparée selon le procédé de la demande internationale WO 2019/122667 avant (gauche) et après (droite) immersion dans l'eau.

[Fig 5] Mousse comparative, préparée selon le procédé de la demande internationale WO 2016/207517 avant (gauche) et après (droite) immersion dans l'eau.

DESCRIPTION DETAILLEE

La première étape du procédé selon l'invention (étape o)) est une étape de formation d'un composé de type ester-polyol. Ledit ester-polyol préparé à cette étape peut être monomérique ou oligomérique.

- 5 Le mélange réactionnel comprenant l'ester cyclique, le premier polyol, et le catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit premier polyol, est typiquement préparé par mélange physique des ingrédients.

Dans un mode particulier, ledit premier polyol peut être liquéfié par chauffage, avant ajout de l'ester cyclique puis du catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit
10 premier polyol.

Le mélange de l'étape o) est essentiellement anhydre. Par « essentiellement anhydre » (ou « essentiellement exempt d'eau »), on entend « contenant au plus 10 % en poids d'eau, en particulier au plus 5 % en poids d'eau, voire au plus 2% en poids
15 d'eau ».

Par « ester cyclique », on entend tout composé organique cyclique, de préférence alicyclique (i.e. aliphatique cyclique), comprenant au moins une (par exemple, une ou deux) fonction ester au sein de son cycle. L'ester cyclique a de préférence 3 à 14
20 atomes de carbone. L'ester cyclique peut en particulier être choisi parmi le glycolide, le lactide, le tétraméthyl glycolide, la γ -butyrolactone, la γ -valérolactone, la δ -valérolactone, la ϵ -caprolactone, la γ -nonalactone, la δ -décalactone, la γ -pentalactone, la γ -dodécalactone, la γ -pentalactone, le 3-méthyl-4-octanolide, le 3-méthyl-4-nonanolide, et un mélange de deux ou plus de ceux-ci. De préférence, l'ester cyclique
25 est le lactide, la γ -valérolactone, la δ -valérolactone ou la ϵ -caprolactone, mieux encore la ϵ -caprolactone.

Par « polyol », on entend tout composé organique comprenant au moins 2 fonctions hydroxy, ou un mélange de tels composés. Le polyol peut notamment être un diol, un
30 triol (e.g. triméthylolpropane), un tétra-ol (e.g. pentaérythritol), un penta-ol, un hexa-ol (e.g. dipentaérythritol) ou un hepta-ol. Le polyol peut être aliphatique (linéaire ou ramifié), alicyclique (i.e. aliphatique mono- ou poly-cyclique), ou aromatique.

Dans un mode particulier, ledit premier polyol est un diol.

Dans un mode plus particulier, le diol est un diol aliphatique (linéaire ou ramifié), de préférence un alcane-diol en C1-C12 (de préférence en C2-C6), ou un diol aromatique (de préférence, en C6-C12).

Des exemples d'alcane-diol en C1-C12 sont notamment le méthanediol, le 1,2-
5 éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,2-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,2-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,7-heptanediol, le 1,8-octanediol, le 1,9-nonanediol, le 1,10-décanediol, le 1,11-undécanediol, et le 1,12-dodécanediol.

Des exemples d'alcane-diol en C2-C6 sont notamment le 1,2-éthanediol, le 1,2-
10 propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,2-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,2-pentanediol, et le 1,6-hexanediol.

Des exemples de diols aromatiques sont notamment le 1,3-benzènediméthanol, le 1,4-benzènediméthanol, et le bis(2-hydroxyéthyl)téréphtalate.

15 Dans un mode particulier, ledit premier polyol est un tétra-ol, notamment un tétra-ol aliphatique, tel que le pentaérythritol.

Dans un mode plus particulier, ledit premier polyol est un mélange d'un diol (notamment un diol aliphatique ou aromatique) et d'un tétra-ol (notamment un tétra-ol
20 aliphatique, tel que le pentaérythritol).

Dans un autre mode particulier, ledit premier polyol est un sucre hydrogéné.

On entend par sucres hydrogénés (également appelés « alditols » ou « alcools de
25 sucres »), les produits d'hydrogénation d'hydrates de carbone (ou « saccharide », incluant monosaccharide, disaccharide, oligosaccharide ou polysaccharide) où le groupe aldéhyde ou cétone a été réduit en fonction -OH. L'hydrogénation peut être effectuée par des méthodes connues opérant dans des conditions de pression d'hydrogène et de température élevées, en présence d'un catalyseur choisi parmi les
30 éléments des groupes IB, IIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique des éléments, de préférence dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et leurs mélanges. Le catalyseur préféré est le nickel de Raney.

Le sucre hydrogéné est de préférence choisi parmi les sucres hydrogénés de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6, et les produits d'hydrogénation d'hydrolysats d'amidon. Mieux encore, le sucre hydrogéné est un sucre hydrogéné de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6.

5

Les hydrolysats d'amidon sont des produits obtenus par hydrolyse enzymatique et/ou acide d'amidon. Le degré d'hydrolyse est généralement caractérisé par l'équivalent dextrose (DE), défini par la relation suivante :

[Chem 1]

$$DE = 100 \times \left(\frac{\text{nombre de liaisons glycosidiques rompues}}{\text{nombre de liaisons glycosidiques dans l'amidon initial}} \right)$$

10

Les hydrolysats d'amidon préférés ont, avant l'étape d'hydrogénation, un DE compris entre 5 et 99, et avantageusement entre 10 et 80.

Des exemples de sucres hydrogénés de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6 sont notamment : érythritol (C_4), tréitol (C_4), arabitol (C_5), xylitol (C_5), ribitol (C_5), mannitol (C_6), sorbitol (C_6), galactitol (C_6), fucitol (C_6) ou iditol (C_6). On utilisera de préférence du sorbitol, du mannitol, du xylitol et/ou de l'érythritol.

15

D'autres exemples de sucres hydrogénés sont l'isomaltitol ou le maltitol.

En raison de la toxicité des fumées de dégradation thermique, et en particulier du dégagement d'acroléine, la composition expansible thermodurcissable contient de préférence peu ou pas de glycérol, de diglycérol et d'oligomères de glycérol, c'est-à-dire qu'elle contient moins de 1 % en poids, de préférence moins de 0,1 % en poids de glycérol, de diglycérol ou d'oligomères de glycérol, exprimé par rapport au poids sec total de la composition. La composition expansible est de préférence exempte de glycérol, de diglycérol et d'oligoglycérol.

25

D'autres exemples de polyols sont notamment les sucres réducteurs ou non-réducteurs.

On entend par sucres réducteurs les hydrates de carbone de formule $C_n(H_2O)_p$ présentant au moins un groupe aldéhyde ou cétone (groupe réducteur). Les sucres

30

réducteurs utilisables dans la présente invention englobent les oses (monosaccharides) et les osides (disaccharides, oligosaccharides et polysaccharides). A titre d'exemples de monosaccharides, on peut citer ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone, de préférence les aldoses et avantageusement les aldoses contenant 5 à 7 atomes de carbone. Les aldoses particulièrement préférés sont les aldoses naturels (appartenant à la série D), notamment les hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose. Le lactose ou le maltose sont des exemples de disaccharides utilisables en tant que sucres réducteurs. On pourra également utiliser des hydrolysats d'amidon obtenus par hydrolyse enzymatique ou hydrolyse acide d'amidon. Les sucres non-réducteurs utilisables sont notamment le saccharose et le tréhalose.

Dans certains modes de réalisation, ledit premier polyol comprend un ou plusieurs groupes hydrophobes, tels que des chaînes grasses ou des groupes aromatiques. L'introduction de tels groupes hydrophobes permet d'augmenter le caractère hydrophobe des mousses et réduire leur affinité pour l'eau.

Dans un mode plus particulier, ledit premier polyol est un mélange de polyols comprenant au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, plus préférentiellement au moins 70 %, et idéalement au moins 80 % en poids de diol (rapporté au poids total du mélange de polyols). Dans un tel mode, le complément à 100% peut par exemple être un tétra-ol aliphatique, tel que le pentaérythritol, et/ou un sucre hydrogéné.

Dans un mode encore plus particulier, ledit premier polyol est un mélange de polyols comprenant au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, plus préférentiellement au moins 70 %, et idéalement au moins 80 % en poids de diol aliphatique (linéaire ou ramifié), tel qu'un alcane-diol en C1-C12 (voire, en C2-C6), ou de diol aromatique (rapporté au poids total du mélange de polyols). Dans un tel mode, le complément à 100% peut par exemple être un tétra-ol aliphatique, tel que le pentaérythritol, et/ou un sucre hydrogéné.

Dans un mode préféré, le premier polyol est :

- un diol, tel qu'un diol aliphatique (e.g. un alcane-diol en C1-C12, de préférence en C2-C6) ou un diol aromatique,
- un tétra-ol, notamment un tétra-ol aliphatique (tel que le penta-érythritol),

- un sucre hydrogéné, de préférence un sucre hydrogéné de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6, ou
- un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

- 5 La teneur massique en ester cyclique, par rapport au poids total des composants ester cyclique et premier polyol, à l'étape o) est avantageusement compris entre 50% et 90%, de préférence entre 60% et 80%.

L'ester cyclique et ledit premier polyol tels que définis ci-dessus représentent, ensemble, de préférence au moins 70 %, voire au moins 80 %, en particulier au moins
10 90 % du poids sec du mélange de l'étape o).

Le catalyseur utilisé à l'étape o) englobe tout composé capable de déclencher ou accélérer la réaction d'estérification (ou « trans-estérification ») entre ledit premier polyol et l'ester cyclique, causant une ouverture de cycle de ce dernier. En général, on
15 peut utiliser tout type de catalyseur d'estérification.

Des exemples de catalyseurs d'estérification sont notamment des acides forts, des acides monocarboxyliques, ou des sels de ceux-ci, tels que :

- les catalyseurs phosphorés, incluant notamment ceux choisis dans le groupe constitué par l'hypophosphite de métal alcalin (H_2PO_2M , où M = métal alcalin),
20 phosphite de métal alcalin (HPO_3M_2 , où M = métal alcalin), polyphosphate de métal alcalin (M_3PO_4), hydrogénophosphate de métal alcalin (M_2HPO_4 , où M = métal alcalin),
acide phosphorique (H_3PO_4), acide alkylphosphonique (RPO_3H_2 , où R est un alkyle) et un mélange de deux ou plusieurs de ces composés ;
- l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique,
25 l'acide nitrique, l'acide chlorique, l'acide borique, l'acide perchlorique, l'acide trifluoroacétique, un acide sulfonique (e.g. l'acide para-toluènesulfonique ou l'acide trifluorométhanesulfonique),
- les sels métalliques, incluant notamment les sels de zinc (e.g. acétate de zinc, chlorure de zinc), les sels de titane (e.g. acétate de titane, chlorure de titane, n-butylate
30 de titane), les sels de manganèse (e.g. acétate de manganèse), les sels d'étain (e.g. octoate d'étain, oxalate d'étain), les sels de fer ou les sels de zirconium.

De préférence, le catalyseur utilisé à l'étape o) est un sel de zinc.

La concentration du catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit premier polyol est typiquement comprise entre 0,1 et 10 % en poids, de préférence entre 1 et 5 % en poids, par rapport au poids total des composants ester cyclique, premier polyol, et catalyseur.

De préférence, ledit ester cyclique, ledit premier polyol, et ledit catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit premier polyol représentent ensemble au moins 90% en poids, voire au moins 95% en poids, ou même au moins 98% en poids, par exemple au moins 99% en poids, par rapport au poids total du mélange de l'étape o).

De préférence, le mélange de l'étape o) ne comprend pas d'acide polycarboxylique. Eventuellement, dans certains modes de réalisation, il peut comprendre de l'acide polycarboxylique à l'état de traces, c'est-à-dire en une teneur inférieure à 2%, voire inférieure à 1% en poids, par rapport au poids du mélange de l'étape o).

Le mélange formé à l'étape o) est chauffé à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C, par exemple entre 80 °C et 140°C, de préférence entre 95 °C et 135 °C (par exemple, entre 95 °C et 110 °C ou entre 120 °C et 135 °C). Le chauffage à l'étape o) est de préférence mis en œuvre pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures, de préférence entre 20 minutes et 2 heures, en particulier entre 30 minutes et 90 minutes. Une composition d'ester-polyol est ainsi obtenue à l'issue de l'étape o).

De préférence, le chauffage à l'étape o) est mis en œuvre sous agitation mécanique.

Au cours de l'étape a), on mélange la composition d'ester-polyol obtenue à l'étape o) avec les composants suivants :

- éventuellement un deuxième polyol,
- un composant polyacide comprenant un polyacide porogène,
- un catalyseur de réaction entre ledit composant polyacide, ledit ester-polyol, et l'éventuel deuxième polyol, et
- une composition tensioactive.

Dans la présente demande, les quantités ou teneurs en composants polyol ou polyacide s'entendent toujours pour l'ensemble des polyols ou pour l'ensemble des

polyacides présents dans la composition. Notamment, lorsqu'un composé, présent dans la composition expansible thermodurcissable, peut être considéré à la fois comme un premier des quatre (ou cinq si le deuxième polyol est présent) composants et comme un deuxième des quatre (ou cinq) composants de la composition (ester-polyol, l'éventuel deuxième polyol, composant polyacide, agent tensioactif, catalyseur) il sera considéré à la fois comme l'un et comme l'autre. Cela implique qu'il sera pris en compte dans les quantités de chacun de ces deux composants.

Dans un mode de réalisation particulier, les composants précités sont ajoutés à la composition d'ester-polyol, et le mélange résultant est chauffé à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C (par exemple entre 100 °C et 140°C, voire entre 110 °C et 135 °C), et de préférence pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures, de préférence entre 20 minutes et 2 heures et en particulier entre 30 minutes et 90 minutes.

La température à l'étape a) peut être supérieure ou égale, de préférence supérieure, à la température de chauffage de l'étape o).

De préférence, le chauffage à l'étape a) est mis en œuvre sous agitation mécanique.

Dans un mode préféré, l'étape a) comprend les sous-étapes successives suivantes :

(a1) incorporation des composants suivants dans la composition d'ester-polyol :

- éventuellement ledit deuxième polyol,
- ledit composant polyacide comprenant un polyacide porogène, et
- ledit catalyseur de réaction entre ledit composant polyacide, ledit ester-polyol, et l'éventuel deuxième polyol,

pour former une composition d'esters oligomères, et

(a2) incorporation de ladite composition tensioactive dans la composition d'esters oligomères, pour obtenir une composition expansible thermodurcissable,

Les étapes a1) et a2) sont de préférence chacune mise en œuvre à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C (par exemple entre 100 °C et 140°C, voire entre 110 °C et 135 °C. Dans un mode particulier, la température à l'étape a1) et la température à l'étape a2) sont identiques entre elles, et sont identiques à la température de chauffage de l'étape o). Dans un mode préféré, la température à l'étape a1) et la température à l'étape a2), comprises entre 80°C et moins de 160°C

(par exemple entre 100 °C et 140°C, voire entre 110 °C et 135 °C), sont identiques entre elles, et sont supérieures à la température de chauffage de l'étape o).

D'une manière générale, on préfère que les températures de chauffage à l'étape o), a1), a2), notées respectivement To, Ta1 et Ta2 ci-après, soient chacune comprise
5 entre 80 °C et moins de 160 °C (par exemple entre 100 °C et 140°C, voire entre 110 °C et 135 °C), et respectent la règle suivante : $To \leq Ta1 \leq Ta2$, mieux encore $To < Ta1 \leq Ta2$.

Les étapes a1) et a2) sont de préférence chacune mises en œuvre pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures, par exemple entre 20 minutes et 2 heures, en
10 particulier entre 30 minutes et 90 minutes.

De préférence, le chauffage à l'étape a1) et a2) est mis en œuvre sous agitation mécanique.

Lorsqu'il est présent, ledit deuxième polyol est choisi parmi les polyols définis ci-dessus pour ledit premier polyol. Les modes particuliers et préférés décrits pour le
15 premier polyol s'appliquent au deuxième polyol.

Ledit premier polyol et ledit deuxième polyol peuvent être identiques ou différents.

Dans un mode particulier, les composants de l'étape a) (ou a1) ne comprennent pas de deuxième polyol.

Dans un autre mode particulier, ledit deuxième polyol (si présent) est un mélange de polyols comprenant au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, plus préférentiellement au moins 70 %, et idéalement au moins 80 % en poids de diol (rapporté au poids total du mélange de polyols). Dans un tel mode, le complément à
25 100% peut par exemple être un tétra-ol aliphatique, tel que le pentaérythritol, et/ou un sucre hydrogéné.

Dans un mode plus particulier, ledit deuxième polyol (si présent) est un mélange de polyols comprenant au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, plus préférentiellement au moins 70 %, et idéalement au moins 80 % en poids de diol aliphatique (linéaire ou ramifié), mieux encore d'un alcane-diol en C1-C12 (voire, en
30 C2-C6) (rapporté au poids total du mélange de polyols). Dans un tel mode, le complément à 100% peut par exemple être un tétra-ol aliphatique, tel que le pentaérythritol, et/ou un sucre hydrogéné.

Dans un mode préféré, le deuxième polyol est :

- un diol, tel qu'un diol aliphatique, tel qu'un alcane-diol en C1-C12, de préférence en C2-C6,

- un tétra-ol, notamment un tétra-ol aliphatique (tel que le penta-érythritol),

5 - un sucre hydrogéné, de préférence un sucre hydrogéné de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6, ou

- un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

Mieux encore, ledit deuxième polyol est un diol aliphatique (linéaire ou ramifié), voire même un alcane-diol en C1-C12 (voire, en C2-C6).

10

Le composant polyacide (carboxylique) comprend au moins un polyacide porogène. Ce polyacide porogène est un acide qui comporte au moins deux fonctions carboxyle et qui, dans les conditions de thermodurcissement de la mousse, se dégrade et libère un composant gazeux (généralement du CO_2) qui permet l'expansion de la composition et la formation de la mousse.

15

Le polyacide porogène est tout particulièrement choisi parmi l'acide citrique et les acides dicarboxyliques α -hydroxylés de formule (I) $HOOC-(CHR^4)_m-CHOH-COOH$ où m est un entier allant de 1 à 4, par exemple de 1 à 3, en particulier 1 ou 2, voire 1, et chaque R^4 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle

20

(-OH) ou un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle en C₁₋₄,
De préférence, le polyacide porogène est l'acide citrique, l'acide malique, ou l'acide tartrique, mieux encore le polyacide porogène est l'acide citrique.

25

Le composant polyacide comprend de préférence au moins 50 % en poids, voire au moins 65 % en poids, voire au moins 80 % en poids de polyacide porogène (rapporté au poids total du composant polyacide).

30

D'autres polyacides, c'est-à-dire des polyacides non-porogènes, susceptibles de réagir avec l'ester-polyol et/ou le deuxième polyol (si présent), pour former un réseau de polyester peuvent être présents. Ces autres polyacides sont de préférence des polyacides monomères, autrement dit des polyacides qui ne sont pas formés par polymérisation de motifs monomères portant des groupes acide tels que le poly(acide acrylique).

Des polyacides oligomères de faibles poids moléculaire, tels que le poly(acide maléique) peuvent toutefois être utilisés sans problème.

Les autres polyacides sont de préférence des acides polycarboxyliques, par exemple des acides dicarboxyliques, tricarboxyliques ou tétracarboxyliques.

- 5 Les acides dicarboxyliques englobent, par exemple, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azelaïque, l'acide sébacique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide tartronique, l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide traumatique, l'acide camphorique, l'acide
- 10 phtalique et ses dérivés, notamment contenant au moins un atome de bore ou de chlore, l'acide tétrahydrophtalique et ses dérivés, notamment contenant au moins un atome de chlore tel que l'acide chlorendique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide mésaconique et l'acide citraconique. Les acides dicarboxyliques englobent également les anhydrides correspondants.
- 15 Les acides tricarboxyliques englobent, par exemple, l'acide tricarballoylique, l'acide 1,2,4-butanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide hémimellitique, l'acide trimellitique et l'acide trimésique.

On peut citer comme acide tétracarboxylique, par exemple l'acide 1,2,3,4-butane-tétracarboxylique et l'acide pyroméllitique.

20

Les composants ester-polyol, deuxième polyol (si présent) et polyacide tels que définis ci-dessus représentent, ensemble, au moins 70 %, de préférence au moins 80 % et en particulier au moins 90 % du poids sec de la composition expansible et thermodurcissable.

25

Le composant ester-polyol représente de préférence de 5 à 55 % en poids, en particulier de 10 à 25 % en poids, et idéalement de 15 à 20 % en poids du poids total des composants ester-polyol, deuxième polyol (si présent) et polyacide.

- Le deuxième polyol représente de préférence de 0 à 40 % en poids, en particulier de
- 30 10 à 40 % en poids et idéalement de 15 à 35 % en poids du poids total des composants ester-polyol, deuxième polyol (si présent) et polyacide.

Le composant polyacide représente de préférence de 20 à 70 % en poids, en particulier de 25 à 65 % en poids, et idéalement de 40 à 60 % en poids du poids total des composants ester-polyol, deuxième polyol (si présent) et polyacide.

De manière connue, on ajustera les quantités respectives des composants ester-polyol, deuxième polyol (si présent) et polyacide de manière à ce que les fonctions -OH et les fonctions -COOH soient présentes en un rapport molaire $-OH/-COOH$ compris entre 0,60 et 1,2, de préférence entre 0,70 et 1,1, en particulier entre 0,8 et 1,0.

Ledit catalyseur utilisé à l'étape a) englobe tout composé capable de déclencher ou accélérer la réaction d'estérification entre les fonctions hydroxyles du composé ester-polyol (et/ou dudit deuxième polyol si présent) et les fonctions carboxyles du polyacide.

En général, on peut utiliser tout type de catalyseur d'estérification, tel que défini ci-dessus. De préférence, le catalyseur de l'étape a) est choisi parmi les catalyseurs phosphorés, incluant notamment l'hypophosphite de métal alcalin (H_2PO_2M , où M = métal alcalin), phosphite de métal alcalin (HPO_3M_2 , où M = métal alcalin), polyphosphate de métal alcalin (M_3PO_4 , où M = métal alcalin), hydrogénophosphate de métal alcalin (M_2HPO_4 , où M = métal alcalin), acide phosphorique (H_3PO_4), acide alkylphosphonique (RPO_3H_2 , où R est un alkyle), ou un mélange de deux ou plusieurs de ces composés. Mieux encore, le catalyseur de l'étape a) est un hypophosphite de métal alcalin.

La concentration du catalyseur de réaction à l'étape a) (ou a1)) est typiquement comprise entre 0,1 et 10 % en poids, de préférence entre 1 et 7 % en poids, voire entre 2 et 5 %, par rapport au poids sec total de la composition expansible.

La composition tensioactive est constituée d'un ou plusieurs agents tensioactifs, de préférence un ou plusieurs agents tensioactifs ioniques (i.e. anioniques, cationiques, amphotères). La composition tensioactive ajoutée à l'étape a) (ou a2)) a pour fonction d'améliorer la qualité de la mousse, c'est-à-dire de réduire la taille des pores, de resserrer la distribution de la taille des pores et de réduire la masse volumique des mousses durcies obtenues.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition tensioactive est un mélange d'un tensioactif anionique et d'un tensioactif cationique. Une association de deux types d'agents tensioactifs de charges opposées permet de stabiliser le film de tensioactifs à l'interface eau/air en réduisant la répulsion entre molécules de même charge. Des exemples de telles combinaisons englobent un mélange d'un tensioactif anionique

choisi parmi les sels de dodécylsulfate (e.g. dodécylsulfate de sodium, également noté SDS) et d'un tensioactif cationique choisi parmi les sels de tétradécyltriméthyl ammonium (e.g. bromure de tétradécyltriméthyl ammonium, également noté TTAB) et les sels de cétrimonium (e.g. bromure de cétrimonium, également noté CTAB).

5 L'utilisation d'une association de ces deux types agents tensioactifs constitue donc un mode de réalisation préféré. Le rapport en poids tensioactif cationique/tensioactif anionique est de préférence compris entre 1,5 et 2,5, en particulier entre 1,8 et 2,2 et idéalement proche de 2.

10 Dans un autre mode de réalisation, la composition tensioactive est constituée d'un tensioactif amphotère, éventuellement en mélange avec un tensioactif anionique. Le tensioactif amphotère comprend typiquement une charge positive sur au moins un atome d'azote (par exemple, un groupe ammonium quaternaire) et une charge négative sur au moins un atome d'oxygène (par exemple, dans un groupe choisi parmi
15 un oxyde d'amine, carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate et phosphonate). Plus particulièrement, le tensioactif amphotère peut comprendre au moins une chaîne alkyle C8-C20 linéaire, au moins un atome d'azote chargé positivement (par exemple, dans un groupe ammonium quaternaire), et au moins un oxygène chargé négativement (par exemple, dans un groupe choisi parmi un oxyde d'amine, un
20 carboxylate, un sulfate, un sulfonate, un phosphate ou un phosphonate). Des exemples de tensioactifs amphotères sont notamment :

- alkylbétaines de formule II : $R^1R^2R^3N^+-CH_2-C(O)_2^-$

- alkylsulfobétaines de formule III : $R^1R^2R^3N^+-CH_2-CH_2-CH_2-S(O)_3^-$

- alkylhydroxysultaïnes de formule IV : $R^1R^2R^3N^+-CH_2-C(OH)H-CH_2-S(O)_3^-$

25 - oxydes d'amines de formule V : $R^1R^2R^3N^+-O^-$

- alkylamidobétaines de formule VI : $R^1-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-R^2R^3N^+-CH_2-C(O)_2^-$

où dans les formules II, III, IV, V et VI, R^1 est une chaîne aliphatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone et, R^2 et R^3 sont chacune une chaîne aliphatique ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

30 D'autres exemples de tensioactifs amphotères comprennent les acylphosphocholines, les phosphatidylcholines, les phosphatidyléthanamines, les phosphatidylinositols et une lécithine.

Des exemples plus particuliers de tensioactifs amphotères sont notamment la cocamidopropyl bétaine, la cocamidopropyl hydroxysultaïne, la coco-bétaine, le

lauroamphoacétate de sodium, la lauryl sulfobétaïne, la lauryl hydroxysultaïne et une lécithine (par exemple la lécithine de soja).

Le tensioactif amphotère peut également être un tensioactif amphotère polymérique, choisi de préférence parmi les polymères amphiphiles, les polymères micellaires, les polymères hydrosolubles modifiés de manière hydrophobe ou les polymères associatifs.

Des exemples de tensioactifs anioniques, pouvant notamment être combinés à un tensioactif amphotère, sont notamment ceux choisis dans le groupe des sels d'alkylsulfate en C8-C18, des sels d'alkyléthersulfate en C8-C18, des sels d'alkylcarboxylate en C8-C18, des sels d'alkyléthercarboxylate en C8-C18 (e.g. laureth-4-carboxylate de sodium ou de potassium), des sels d'alkylsulfonate en C8-C18, des sels d'alkyléthersulfonate en C8-C18, des sels d'alkylsuccinate en C8-C18, et les sels d'alkyléthersuccinate en C8-C18.

Le rapport en poids du tensioactif amphotère au tensioactif anionique est avantageusement dans la plage allant de 5:1 à 1:5, en particulier dans la plage allant de 3:1 à 1:3.

De préférence, la composition tensioactive ne comprend pas d'alkylpolyglycosides, voire d'une manière générale de tensioactif non-ionique.

La quantité d'agent(s) tensioactif(s) représente avantageusement de 0,1 à 10 %, de préférence de 1 à 8 %, et en particulier de 2 à 6 % du poids sec total de la composition expansible.

Bien que la présence d'eau au cours de l'étape (a) (ou a1), ou a2)) puisse être intéressante pour des raisons de facilité de mise en œuvre de la composition expansible thermodurcissable, on veillera à limiter le plus possible cette quantité d'eau. En effet, les réactions d'estérification et de décomposition de polyacide porogène qui aboutissent à la formation d'une mousse polyester thermodurcie ne pourront avoir lieu qu'après évaporation complète de l'eau, ce qui demande nécessairement un apport d'énergie thermique additionnelle. Par conséquent, la composition expansible thermodurcissable contient de préférence au plus 20 % en poids, plus préférentiellement au plus 10 % en poids, et en particulier au plus 5 % en poids d'eau.

La composition expansible thermodurcissable peut contenir en outre jusqu'à 30 % en poids, de préférence jusqu'à 20 % en poids, en particulier jusqu'à 10 % en poids, rapportés au poids sec de la composition expansible totale, d'une ou plusieurs charges minérales ou organiques.

- 5 Enfin, la composition expansible peut contenir un ou plusieurs autres additifs utilisés classiquement dans l'industrie de la mise en œuvre et transformation des polymères tels que des colorants, pigments, agents antibactériens ou anti-fongiques, agents ignifugeants, absorbeurs UV, agents hydrophobes. Ces additifs représentent au total de préférence au plus 10 % du poids sec de la composition expansible.

10

Bien que la composition expansible puisse contenir, en principe, un agent d'expansion autre que le polyacide porogène (notamment un agent d'expansion physique), il est important de noter qu'il n'est pas nécessaire d'en ajouter. En effet, le polyacide porogène, présent dans le composant polyacide, joue le rôle d'agent d'expansion.

- 15 Lorsque la composition expansible est chauffée, à l'étape (b), le polyacide porogène se décompose et génère du CO₂ (M. M. Barbooti et al. « Thermal Decomposition of Citric Acid », *Thermochimica Acta*, 98 (1986), 119-126 ; D. Wyrzykowski et al. "Thermal Behavior of Citric Acid and Isomeric Aconitic Acids", *J. Therm. Anal. Calorim.* (2001), 104 :731-735). Dans un mode de réalisation préféré du procédé de la présente invention, la composition expansible est donc essentiellement exempte (typiquement
- 20 moins de 5% en poids, voire moins de 2% en poids, ou même moins de 1% en poids par rapport au poids sec de la composition expansible) voire totalement exempte d'agent d'expansion autre que le polyacide porogène (notamment essentiellement exempte d'agent d'expansion physique).

25

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend, après l'étape a) et avant l'étape b), une étape b') d'introduction de la composition expansible thermodurcissable obtenue dans un moule ou application de la composition expansible et thermodurcissable sur un support.

30

Dans un mode de réalisation avantageux, le procédé de fabrication de mousses polyester thermodurcies de la présente invention comprend, pendant ou après l'étape a) et avant l'étape b) (et b') si mise en œuvre), le moussage de la composition expansible thermodurcissable. Ce moussage, c'est-à-dire l'incorporation d'air ou d'un

autre gaz dans la composition expansible thermodurcissable liquide, permet d'augmenter le volume de la composition expansible thermodurcissable, de réduire la masse volumique des mousses finales et d'homogénéiser la distribution des tailles des pores dans les mousses finales. Le moussage peut être mise en œuvre par des
5 moyens mécaniques, par exemple par fouettage, battage ou agitation mécanique et/ou par injection de gaz.

Lorsque la composition expansible thermodurcissable chaude est étalée sous forme d'un film continu sur un support, l'épaisseur du film, avant chauffage, c'est-à-dire avant
10 expansion et durcissement, est avantageusement au moins égale à 1 mm, de préférence au moins égale à 2 mm, en particulier au moins égale à 5 mm, et plus préférentiellement au moins égale à 10 mm. La masse surfacique du film, avant chauffage, c'est-à-dire avant expansion et durcissement, est avantageusement comprise entre 1 et 20 kg/m², de préférence entre 1,5 et 5 kg/m².

L'étape b) du procédé de l'invention comprend le chauffage de la composition expansible thermodurcissable. La température de chauffage est typiquement une température proche de la température de décomposition du polyacide porogène. La température de chauffage à l'étape b) est au moins égale à 160°C, voire au moins
20 égale à 165°C, de préférence comprise entre 170 °C et 230 °C, plus particulièrement entre 180 °C et 210 °C.

Pour chauffer la composition expansible à l'étape b) on pourra utiliser en principe n'importe quel moyen usuel connu dans le domaine de la mise en œuvre et
25 transformation des polymères, tels que l'air chaud, le rayonnement thermique, les micro-ondes ou la mise en contact avec un support chaud (moule).

La durée du chauffage à l'étape b) dépend non seulement de la température, mais également du moyen de chauffage et du rapport volume/surface du bloc de mousse
30 formé. La durée du chauffage à l'étape b) est de préférence comprise entre 10 minutes et 5 heures, par exemple entre 20 minutes et 4 heures, et en particulier entre 30 minutes et 3 heures.

De préférence, le chauffage à l'étape b) est mis en œuvre en l'absence d'agitation.

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape d'usinage de la mousse polyester thermodurcie obtenue à l'étape b).

- 5 Le volume du bloc de mousse formé peut varier entre de très larges limites. Lorsque la composition expansible est utilisée dans un procédé continu formant par exemple des bandes ou profilés de matériaux isolants, il est potentiellement infini. Lorsque la composition expansible est utilisée pour former des blocs discrets, par exemple des plaques ou feuilles de mousses, sa quantité est de préférence telle que le volume de
- 10 chaque bloc de mousse solide thermodurcie soit au moins égal à 500 cm^3 , de préférence au moins égal à $0,001 \text{ m}^3$, en particulier au moins égal à $0,01 \text{ m}^3$. Le bloc de mousse se présente de préférence sous forme d'une plaque.

- Un autre objet de la présente invention est une mousse pouvant être obtenue par le
- 15 procédé tel que défini dans la présente demande.

Il est bien entendu que les différents aspects, modes de réalisation particuliers et préférés, décrits ci-dessus pour le procédé de l'invention s'appliquent à la mousse pouvant être obtenue par un tel procédé.

- 20 La présente demande a également pour objet une composition expansible thermodurcissable (typiquement solide à température ambiante (notamment à une température de 25°C) et essentiellement exempte d'eau) obtenue par un procédé comprenant les étapes o) et a), de préférence les étapes o), a1) et a2) telles que définies ci-dessus.

- 25 Il est bien entendu que les différents aspects, modes de réalisation particuliers et préférés, décrits ci-dessus pour les étapes o), a), a1), a2) (composants, conditions, etc.) du procédé de l'invention s'appliquent à la composition expansible thermodurcissable en tant que telle.

- 30 La présente invention concerne en outre l'utilisation d'une telle composition expansible thermodurcissable pour la fabrication de mousses polyester thermodurcies.

EXEMPLES

Exemple 1. Synthèse de mousses thermodurcies selon l'invention

a) 8,79 g de ϵ -caprolactone, 2,50 g de 1,3-propanediol, 0,39 g de pentaerythritol et 0,34 g d'acétate de zinc dihydraté ont été placés dans un ballon. Le mélange a été
5 chauffé à 100°C sous agitation modérée pendant 1 heure. 5,90 g de 1,3-propanediol, 19,13 g d'acide citrique et 1,95 g d'hypophosphite de sodium ont alors été ajoutés dans le ballon. Le mélange résultant a ensuite été chauffé à 125°C sous agitation modérée pendant 1 heure.

1,30 g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et 0,65 g de laurylsulfate de
10 sodium (SDS), ont finalement été ajoutés dans le ballon. Le mélange résultant a été maintenu à 125°C et mélangé sous agitation vigoureuse pendant 1 heure. Le mélange final a été coulé dans un moule de 10 cm x 10 cm et placé dans une étuve chauffée à 200°C pendant au moins 2 heures.

b) 18,04 g de ϵ -caprolactone, 5,12 g de 1,3-propanediol, 0,80 g de pentaerythritol et 0,69 g d'acétate de zinc dihydraté ont été placés dans un ballon. Le mélange a été
15 chauffé à 100°C sous agitation modérée pendant 1 heure. 13,02 g d'acide citrique et 1,32 g d'hypophosphite de sodium ont alors été ajoutés dans le ballon. Le mélange résultant a ensuite été chauffé à 125°C sous agitation modérée pendant 1 heure.

1,30 g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et 0,65 g de laurylsulfate de
20 sodium (SDS), ont finalement été ajoutés dans le ballon. Le mélange résultant a été maintenu à 125°C et mélangé sous agitation vigoureuse pendant 1 heure. Le mélange final a été coulé dans un moule de 10 cm x 10 cm et placé dans une étuve chauffée à 200°C pendant au moins 2 heures.

c) 16,29 g de ϵ -caprolactone, 8,40 g de 1,4-benzenedimethanol, 0,72 g de pentaerythritol et 0,63 g d'acétate de zinc dihydraté ont été placés dans un ballon. Le
25 mélange a été chauffé à 100°C sous agitation modérée pendant 1 heure. 11,76 g d'acide citrique et 1,20 g d'hypophosphite de sodium ont alors été ajoutés dans le
30 ballon. Le mélange résultant a ensuite été chauffé à 125°C sous agitation modérée pendant 1 heure.

1,30 g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et 0,65 g de laurylsulfate de sodium (SDS), ont finalement été ajoutés dans le ballon. Le mélange résultant a été
maintenu à 125°C et mélangé sous agitation vigoureuse pendant 1 heure. Le mélange

final a été coulé dans un moule de 10 cm x 10 cm et placé dans une étuve chauffée à 200°C pendant au moins 2 heures.

La mousse préparée selon le mode opératoire a) ci-dessus a été plongée dans un volume d'eau pendant 5 min. La Figure 1 démontre que la mousse, soumise à une compression manuelle, après immersion, conserve sa structure et ne se désagrège pas.

La même expérience a été réalisée avec la mousse préparée selon le mode opératoire b) (Figure 2) et c) (Figure 3). Là encore, les mousses, soumise à une compression manuelle après immersion dans l'eau, conservent leur structure et ne se désagrègent pas.

Exemple comparatif 1 : une mousse préparée selon le procédé de la demande WO 2019/122667 a été plongée dans un volume d'eau pendant 5 min. La Figure 4 montre que la mousse, soumise à une compression manuelle, s'est désagrégée après immersion dans l'eau.

Exemple comparatif 2 : une mousse préparée selon le procédé de la demande WO 2016/207517 (34 parts de glycérol, 66 parts d'acide citrique, 5 parts d'hypophosphite de sodium, 5,1 parts de TTAB/SDS) a été plongée dans un volume d'eau pendant 5 min. La Figure 5 montre que la mousse, soumise à une compression manuelle, s'est désagrégée après immersion dans l'eau.

[Tableau 1]

Mousse	Résistance à l'eau
a)	+
b)	++
c)	++
Comparatif 1	-
Comparatif 2	-

++ > + >> -

« - » : désagrégation après immersion dans l'eau

« ++ », « + » : pas de désagrégation après immersion dans l'eau

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une mousse polyester thermodurcie, comprenant les étapes successives suivantes :

5 (o) chauffage d'un mélange comprenant un ester cyclique, un premier polyol, et un catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit premier polyol, à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C, pour former une composition d'ester-polyol,

(a) incorporation des composants suivants dans la composition d'ester-polyol :

10 - éventuellement un deuxième polyol,
- un composant polyacide comprenant un polyacide porogène,
- un catalyseur de réaction entre ledit composant polyacide, ledit ester-polyol, et l'éventuel deuxième polyol, et
- une composition tensioactive, pour former une composition expansible
15 thermodurcissable,

(b) chauffage de la composition expansible thermodurcissable à une température au moins égale à 160°C, de préférence comprise entre 170 °C et 230 °C, plus particulièrement entre 180 °C et 210 °C, pour former une mousse polyester thermodurcie.

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'étape a) est mise en œuvre à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C, et de préférence pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures, de préférence entre 20 minutes et 2 heures et en particulier entre 30 minutes et 90 minutes.

25

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) comprend les sous-étapes successives suivantes :

(a1) incorporation des composants suivants dans la composition d'ester-polyol :

- éventuellement ledit deuxième polyol,
30 - ledit composant polyacide comprenant un polyacide porogène, et
- ledit catalyseur de réaction entre ledit composant polyacide, ledit ester-polyol, et l'éventuel deuxième polyol,
pour former une composition d'esters oligomères,

(a2) incorporation de ladite composition tensioactive dans la composition d'esters oligomères, pour obtenir une composition expansible thermodurcissable, où les étapes a1) et a2) sont de préférence chacune mise en œuvre à une température comprise entre 80 °C et moins de 160 °C, chacune pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le chauffage à l'étape o) est mis en œuvre pendant une durée comprise entre 10 minutes et 4 heures, de préférence entre 20 minutes et 2 heures et en particulier entre 30 minutes et 90 minutes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le chauffage à l'étape b) est mis en œuvre pendant une durée comprise entre 10 minutes et 5 heures, de préférence entre 20 minutes et 4 heures et en particulier entre 30 minutes et 3 heures.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'ester cyclique est choisi parmi le glycolide, le lactide, le tétraméthyl glycolide, la γ -butyrolactone, la γ -valérolactone, la δ -valérolactone, la ϵ -caprolactone, la γ -nonalactone, la δ -décalactone, la γ -pentalactone, la γ -dodécalactone, la γ -pentalactone, le 3-méthyl-4-octanolide, le 3-méthyl-4-nonanolide et un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit premier polyol est :

- un diol, notamment un diol aliphatique, tel qu'un alcane-diol en C1-C12, ou un diol aromatique,
- un tétra-ol, notamment un tétra-ol aliphatique tel que le pentaérythritol,
- un sucre hydrogéné, de préférence un sucre hydrogéné de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6, ou
- un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit deuxième polyol, lorsqu'il est présent, est :

- un diol, tel qu'un diol aliphatique, tel qu'un alcane-diol en C1-C12, de préférence en C2-C6,
- un tétra-ol, notamment un tétra-ol aliphatique (tel que le penta-érythritol),
- un sucre hydrogéné, de préférence un sucre hydrogéné de formule $C_nH_{2n+2}O_n$ où n vaut 4, 5 ou 6, ou
- un mélange de deux ou plus de ceux-ci.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polyacide porogène est choisi parmi l'acide citrique et les acides dicarboxyliques α -hydroxylés de formule (I) $HOOC-(CHR^4)_m-CHOH-COOH$ où m est un entier allant de 1 à 4, par exemple de 1 à 3, en particulier 1 ou 2, voire 1, et chaque R^4 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ($-OH$) ou un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle en C_{1-4} , de préférence le polyacide porogène est l'acide citrique, l'acide malique, ou l'acide tartrique, mieux encore le polyacide porogène est l'acide citrique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le composant polyacide comprend en outre un polyacide non-porogène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le composant polyacide comprend au moins 50 % en poids, de préférence au moins 65 % en poids et en particulier au moins 80 % en poids de polyacide porogène, rapporté au poids total du composant polyacide.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition tensioactive est un mélange d'un tensioactif anionique et d'un tensioactif cationique, de préférence un mélange d'un sel de dodécylsulfate et d'un sel de tétradécyltriméthylammonium ou de cétyltriméthylammonium.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition expansible thermodurcissable contient au plus 20 % en poids, plus préférentiellement au plus 10 % en poids et en particulier au plus 5 % en poids d'eau.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend en outre l'introduction dans la composition expansible therm durcissable jusqu'à 30 % en poids, de préférence jusqu'à 20 % en poids, en particulier jusqu'à 10 % en poids, rapportés au poids sec de la composition expansible totale, d'une ou plusieurs charges minérales ou organiques.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la teneur massique en ester cyclique, par rapport au poids total des composants ester cyclique et premier polyol, à l'étape o) est compris entre 50% et 90%, de préférence entre 60% et 80%.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit ester cyclique, ledit premier polyol, et ledit catalyseur de réaction entre ledit ester cyclique et ledit premier polyol représentent ensemble au moins 90% en poids, voire au moins 95% en poids, ou même au moins 98% en poids, par exemple au moins 99% en poids, par rapport au poids total du mélange de l'étape o).

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de l'étape o) ne comprend pas d'acide polycarboxylique.

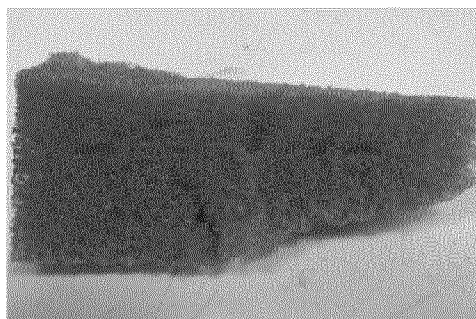
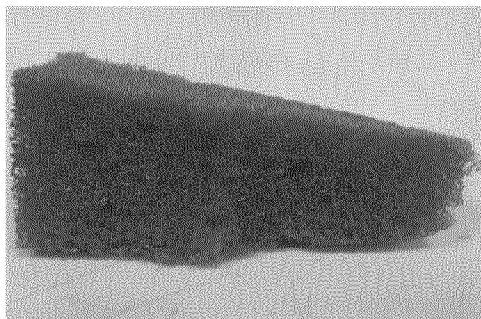
18. Mousse pouvant être obtenue par le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Composition expansible therm durcissable obtenue par un procédé comprenant les étapes o) et a) telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1-4, 6-17.

20. Utilisation d'une composition expansible therm durcissable telle que définie dans la revendication 19, pour la fabrication de mousses polyester therm durcies.

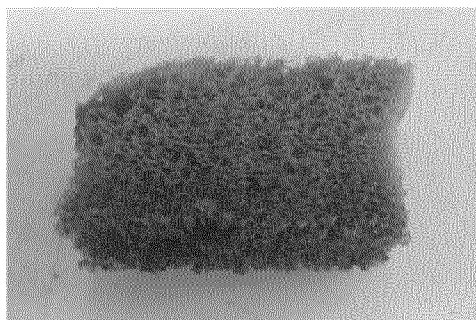
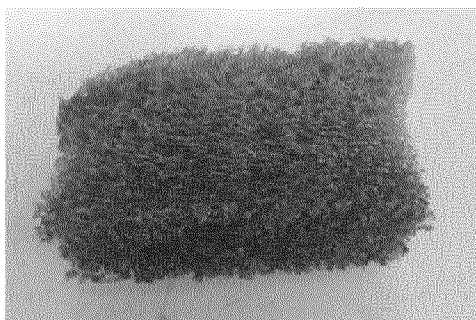
1/2

[Fig 1]



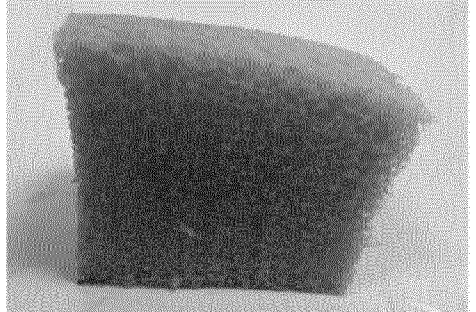
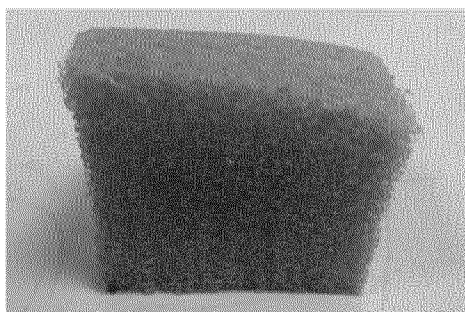
5

[Fig 2]



10

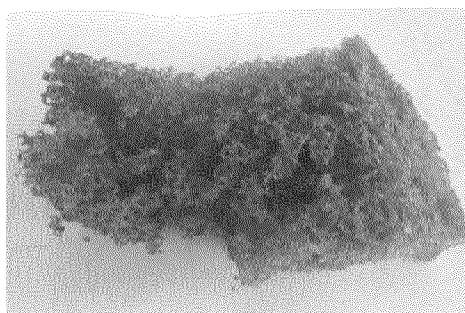
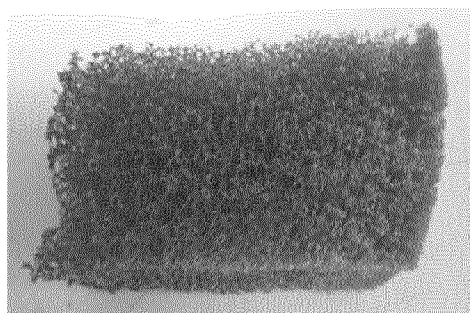
[Fig 3]



15

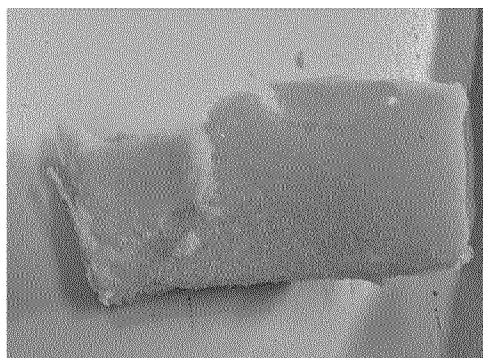
2/2

[Fig 4]



5

[Fig 5]



10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/068589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 9/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/08</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/08</i> (2006.01)i; <i>C08J 9/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/60</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/91</i> (2006.01)i 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) C08J; C09J; 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 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.
Y	WO 2016207517 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 29 December 2016 (2016-12-29) cited in the application page 12, line 1 - page 19, line 21 claims 1-15	1-20
Y	GB 1285340 A (INTER POLYMER RES CORP [US]) 16 August 1972 (1972-08-16) column 1, lines 11-21 column 2, line 130 - column 3, line 14 column 10, line 110 - column 11, line 2; examples 1-12	1-20
A	WO 2019122667 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 27 June 2019 (2019-06-27) cited in the application page 18, line 1 - page 19, line 18 claims 1-16	1-20
☐ 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 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 06 September 2024		Date of mailing of the international search report 23 September 2024
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the) Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Mayer, Anne Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/068589

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016207517	A1	29 December 2016	CA	2987086	A1	29 December 2016
				DK	3313919	T3	24 June 2019
				EP	3313919	A1	02 May 2018
				FR	3037964	A1	30 December 2016
				JP	6909163	B2	28 July 2021
				JP	2018524444	A	30 August 2018
				KR	20180022682	A	06 March 2018
				RU	2018102244	A	24 July 2019
				US	2018171090	A1	21 June 2018
				WO	2016207517	A1	29 December 2016
GB	1285340	A	16 August 1972	BE	737483	A	16 February 1970
				CH	523296	A	31 May 1972
				DE	1940942	A1	06 August 1970
				ES	370475	A1	16 July 1971
				ES	391281	A1	01 July 1973
				FR	2015687	A1	30 April 1970
				GB	1285340	A	16 August 1972
				JP	S5022079	B1	28 July 1975
				ZA	695568	B	30 June 1971
WO	2019122667	A1	27 June 2019	DK	3728427	T3	17 January 2022
				EP	3728427	A1	28 October 2020
				FR	3075208	A1	21 June 2019
				WO	2019122667	A1	27 June 2019

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2024/068589

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	C08J9/00	C08G63/08	C08J9/08	C08J9/02	C08G63/60
C08G63/91					
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)					
C08J C09J 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, 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
Y	WO 2016/207517 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 29 décembre 2016 (2016-12-29) cité dans la demande page 12, ligne 1 - page 19, ligne 21 revendications 1-15				1 - 20
Y	GB 1 285 340 A (INTER POLYMER RES CORP [US]) 16 août 1972 (1972-08-16) colonne 1, lignes 11-21 colonne 2, ligne 130 - colonne 3, ligne 14 colonne 10, ligne 110 - colonne 11, ligne 2; exemples 1-12				1 - 20
A	WO 2019/122667 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 27 juin 2019 (2019-06-27) cité dans la demande page 18, ligne 1 - page 19, ligne 18 revendications 1-16				1 - 20
☐ 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		
6 septembre 2024			23/09/2024		
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			Mayer, Anne		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/068589

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 2016207517	A1	29-12-2016	CA	2987086	A1	29-12-2016
			DK	3313919	T3	24-06-2019
			EP	3313919	A1	02-05-2018
			FR	3037964	A1	30-12-2016
			JP	6909163	B2	28-07-2021
			JP	2018524444	A	30-08-2018
			KR	20180022682	A	06-03-2018
			RU	2018102244	A	24-07-2019
			US	2018171090	A1	21-06-2018
			WO	2016207517	A1	29-12-2016

GB 1285340	A	16-08-1972	BE	737483	A	16-02-1970
			CH	523296	A	31-05-1972
			DE	1940942	A1	06-08-1970
			ES	370475	A1	16-07-1971
			ES	391281	A1	01-07-1973
			FR	2015687	A1	30-04-1970
			GB	1285340	A	16-08-1972
			JP	S5022079	B1	28-07-1975
			ZA	695568	B	30-06-1971

WO 2019122667	A1	27-06-2019	DK	3728427	T3	17-01-2022
			EP	3728427	A1	28-10-2020
			FR	3075208	A1	21-06-2019
			WO	2019122667	A1	27-06-2019
