

(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
3 novembre 2016 (03.11.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/174328 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 9/02 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050906

(22) Date de dépôt international :
19 avril 2016 (19.04.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1553771 27 avril 2015 (27.04.2015) FR

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

(72) Inventeurs : SAVONNET, Marie; 14 Passage Ramey, 75018 Paris (FR). SALOMON, Pierre; 31, Rue Adam Le-
doux, 92400 Courbevoie (FR). OBERT, Edouard; 4 La
Raizière, 60700 Fleurines (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : THERMOSET FOAMS AND MANUFACUTRING PROCESS

(54) Titre : MOUSSES THERMODURCIES ET PROCÉDÉ DE FABRICATION

(57) Abstract : The present invention relates to a process for manufacturing a solid thermoset foam, comprising the following successive steps; (a) providing an expandable and thermosetting composition containing a sugar, an acid catalyst chosen from strong acids, phosphoric acid and acid mineral salts, (b) introducing the expandable and thermosetting composition into a mould or applying the expandable composition to a support made of a film having a thickness at least equal to 1 mm, (c) heating the expandable and thermosetting composition at a temperature at least equal to 140°C so as to form a block of solid thermoset foam.

(57) Abrégé : La présente invention un procédé de fabrication d'une mousse solide thermodurcie, comprenant les étapes successives suivantes; (a) mise à disposition d'une composition expansible et thermodurcissable contenant un sucre, un catalyseur acide choisi parmi les acides forts, l'acide phosphorique et les sels minéraux acides, (b) introduction de la composition expansible et thermodurcissable dans un moule ou application de la composition expansible sur un support en un film d'une épaisseur au moins égale à 1 mm, (c) chauffage de la composition expansible et thermodurcissable à une température au moins égale à 140 °C de manière à former un bloc de mousse solide thermodurcie.

MOUSSES THERMODURCIES ET PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne des mousses solides thermodurcies obtenues par réaction et moussage chimique d'une composition expansible 5 contenant des sucres et un catalyseur acide.

La fabrication de produits d'isolation à base de laine minérale comprend généralement une étape de fabrication des fibres de verre ou de roche par un procédé de centrifugation. Sur leur trajet entre le dispositif de 10 centrifugation et le tapis de collecte des fibres, on pulvérise sur les fibres encore chaudes une composition aqueuse d'encollage, également appelée liant, qui subit ensuite une réaction de thermodurcissement à des températures d'environ 200 °C.

Les résines phénoliques utilisées pendant plusieurs dizaines d'années en tant que liants ont été remplacées de plus en plus par des produits issus 15 de sources renouvelables et n'émettant pas, ou très peu, de formaldéhyde, composé considéré comme pouvant nuire à la santé humaine.

On connaît ainsi de la demande WO 2007/014236 des compositions d'encollage, ou liants, à base de sucres réducteurs et d'amines ou de sels d'ammonium qui, entre autres par réaction de Maillard, durcissent et lient les 20 fibres de verre sur lesquelles elles sont appliquées.

Les demandes WO 2009/019232 et WO 2009/019235 divulguent, de manière similaire, des liants pour fibres de verre contenant au moins un sucre réducteur et du phosphate, sulfate, nitrate ou carbonate d'ammonium, ces réactifs étant susceptibles de réagir par réaction de Maillard après 25 application sur les fibres de verre directement après formation de celles-ci.

La demande WO2012/028810 divulgue des compositions d'encollage à base de sucres non réducteurs et de sels métalliques d'acides minéraux capables de durcir et de lier les fibres de verre sur lesquelles elles sont appliquées.

30 La demande WO2012/168621 divulgue, de manière similaire des liants pour fibres de verre contenant au moins un sucre non réducteur, au moins un catalyseur de déshydratation du sucre non réducteur, au moins

une amine et au moins une insaturation éthylénique activée, ces réactifs étant susceptibles de réagir après application les fibres de verre directement après formation de celle-ci.

Enfin, l'article intitulé « Carbohydrate Dehydration Demonstration » de 5 Dolson et al, publié dans *Journal of Chemical Education, volume 72, octobre 1995*, décrit un test de détection d'hydrates de carbone par carbonisation en présence d'acide sulfurique concentré. La destruction des échantillons par réaction spontanée avec l'acide s'accompagne d'un phénomène d'effervescence (formation d'une mousse liquide) et d'un fort dégagement de 10 chaleur. Le produit réactionnel est un résidu de carbonisation n'ayant aucune tenue mécanique.

La présente invention est basée sur la découverte surprenante que certaines compositions d'encollage à base de sucres, lorsqu'on les chauffe sous forme assez concentrée au-delà d'une certaine température (environ 15 150 °C), au lieu de les pulvériser sur des fibres de verre chaudes, sont fortement moussantes. Un dégagement gazeux se produit en même temps que la réaction de durcissement. La composition liquide de départ, introduite dans un récipient ouvert et exposée à une chaleur suffisante, augmente de volume, s'épaissit et finit par durcir, donnant lieu, au bout de quelques 20 minutes à une mousse rigide de couleur foncée.

La Demanderesse a effectué de nombreux essais pour déterminer dans quelles conditions expérimentales des compositions à base de sucres, réducteurs ou non réducteurs, formaient des mousses thermodurcies. Sans vouloir être liée par une théorie particulière, la Demanderesse pense que la 25 réaction en jeu dans le durcissement des compositions moussantes de la présente demande est basée sur une réaction de déshydratation du sucre, catalysée par un acide, aboutissant à la formation d'hydroxyméthylfurfural (HMF) susceptible de polymériser.

La présente invention a par conséquent pour objet l'utilisation d'une 30 composition contenant

- un sucre, et

- un catalyseur acide choisi parmi les acides forts, l'acide phosphorique et les sels minéraux acides, en tant que composition expansible et thermodurcissable pour la fabrication d'un produit isolant de type mousse.

5 Plus particulièrement la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une mousse solide thermodurcie, utilisable en tant que produit d'isolation thermique, comprenant les étapes successives suivantes :

(a) mise à disposition d'une composition expansible et thermodurcissable contenant

10 - un sucre,

- un catalyseur acide choisi parmi les acides forts, l'acide phosphorique et les sels minéraux acides,

(b) introduction de la composition expansible et thermodurcissable dans un moule ou application de la composition expansible sur un support 15 en un film d'une épaisseur au moins égale à 1 mm,

(c) chauffage de la composition expansible et thermodurcissable à une température au moins égale à 140 °C de manière à former un bloc de mousse solide thermodurcie.

Le sucre utilisable dans la présente invention peut être un sucre 20 réducteur ou un sucre non réducteur.

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 réducteurs utilisables dans la présente invention englobent les oses (monosaccharides) et les osides (disaccharides, 25 oligosaccharides et polysaccharides).

On utilisera de préférence les hexoses, à savoir les sucres comportant six atomes de carbone, tels que le glucose, le mannose, le galactose et le fructose.

Le lactose ou le maltose sont des exemples de disaccharides 30 utilisables en tant que sucres réducteurs.

On pourra également utiliser de manière avantageuse des hydrolysats d'amidon obtenus par hydrolyse enzymatique ou hydrolyse acide d'amidon.

Les sucres non-réducteurs utilisés de préférence dans la présente invention sont le saccharose et le tréhalose.

Dans toute la demande le terme « sucre », même utilisé au singulier, englobe toujours également des mélanges de sucres réducteurs et/ou non-réducteurs.

L'acide catalysant la déshydratation du sucre peut être un acide fort, c'est-à-dire un acide qui se dissocie totalement lorsqu'il est dissous dans l'eau. Les acides forts utilisables englobent les acides halogénhydriques, à savoir l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique et l'acide bromhydrique, 10 l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide chlorique ($HClO_3$), l'acide perchlorique ($HClO_4$), l'acide manganique (H_2MnO_4), l'acide permanganique ($HMnO_4$), l'acide trifluoroacétique, et les superacides englobant l'acide fluoroantimonique ($HF.SbF_5$), l'acide magique ($HSO_3F.SbF_5$), l'acide trifluorométhanesulfonique (HSO_3CF_3), l'acide fluorosulfurique (HSO_3F) et l'acide disulfurique ($H_2S_2O_7$).

Pour catalyser efficacement le moussage et le durcissement des compositions expansibles l'acide fort doit être utilisé en une concentration au moins égale à 0,1 N (pH = 1), de préférence au moins égale à 0,5 N.

Bien que l'acide phosphorique ne soit pas un acide fort (pK_a 1 20 d'environ 2), il peut jouer le rôle de catalyseur acide de déshydratation à condition d'être utilisé à une concentration au moins égale à 0,1 mol/L, de préférence au moins égale à 0,2 mol/L.

Lorsque le catalyseur acide est choisi parmi les acides forts et l'acide phosphorique, le rapport molaire acide / sucre est de préférence inférieur à 25 1/6, de préférence compris entre 1/40 et 1/8, en particulier entre 1/35 et 1/9, idéalement entre 1/34 et 1/10. Lorsque le sucre utilisé contient des oligomères ou polymères de motifs monomères d'hydrate de carbone (par exemple les hydrolysats d'amidon contenant des motifs monomères de glucose) le nombre de moles de sucres est égal au nombre de moles de 30 motifs monomères

Enfin, le catalyseur acide peut être un sel minéral acide. On entend par « sel minéral acide » un sel minéral qui, lorsqu'il est introduit dans de l'eau déminéralisée, permet d'en abaisser le pH à une valeur inférieure à 3.

Ces sels minéraux acides n'englobent pas les sels minéraux des 5 métaux alcalins et alcalino-terreux, mais englobent un grand nombre de sels de métaux de transition.

On peut citer à titre d'exemples de sels minéraux acides les sulfates, nitrates, chlorures et bromures d'aluminium, de gallium, de cuivre, de zinc, d'argent, de nickel, de fer et de plomb.

10 La Demanderesse a obtenu de bons résultats avec le sulfate d'aluminium, le sulfate de cuivre et le nitrate de cuivre qui sont particulièrement préférés.

15 Les sels minéraux acides seront utilisés de préférence en une concentration telle que le pH de la composition soit inférieur ou égal à 3, de préférence inférieur à 2,5 et idéalement inférieur à 2.

Les compositions expansibles et thermodurcissables utilisées dans la présente invention pour la formation de mousse solides contiennent généralement de l'eau. Cette eau joue essentiellement le rôle de solvant du sucre.

20 Etant donné que la composition expansible utilisée dans le procédé de la présente invention n'a pas besoin d'être finement dispersée dans l'air, il est moins crucial que dans le cas d'un liant pour fibres minérales, de veiller à ce que sa viscosité soit suffisamment faible. Tandis qu'un liant aqueux pour fibres minérales comporte, au moment de la pulvérisation, au moins 25 90 %, voire 95 % d'eau, les compositions expansibles de la présente invention sont beaucoup plus concentrées et visqueuses.

Elles contiennent avantageusement au plus 60 % en poids d'eau, en particulier au plus 35 % en poids, de préférence au plus 25 % en poids, plus préférentiellement au plus 15 % en poids et idéalement au plus 5 % en poids 30 d'eau.

La teneur en matières sèches de la composition expansible avant chauffage est donc au moins égale à 40 % en poids, en particulier au moins

égale à 65 % en poids, de préférence au moins égale à 75 %, plus préférentiellement au moins égale à 85 % en poids et idéalement au moins égale à 95 % en poids.

Le sucre représente au total au moins 70 %, de préférence au moins 5 80 %, en particulier au moins 90 % du poids sec de la composition expansible.

Bien que le sucre et le catalyseur acide soient les constituants majoritaires et essentiels de la composition expansible, celle-ci peut contenir 10 un certain nombre d'autres adjuvants et additifs destinés à améliorer les propriétés des mousses thermodurcies finales ou à réduire le coût de production. La quantité totale de ces adjuvants et additifs ne dépasse toutefois de préférence pas 30 % du poids sec de la composition expansible.

Ainsi, la composition expansible peut contenir par exemple un ou 15 plusieurs agents tensioactifs destinés à réduire la dimension moyenne et la dispersion des tailles des pores de la mousse finale ou à faciliter l'incorporation d'une charge. La composition expansible contient avantageusement de 1 à 15 % en poids, de préférence de 2 à 10 % en poids, rapportés au poids sec de la composition expansible totale, d'un ou plusieurs agents tensioactifs.

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

Enfin, la composition expansible peut contenir un ou plusieurs autres 25 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.

30 Dans le procédé de la présente invention des compositions réactives, connues en tant que telles sous forme très diluée, sont donc utilisées de manière totalement différente de celle décrite dans les documents de l'état

de la technique mentionnés en introduction. Elles ne sont pas pulvérisées sous forme de fines gouttelettes sur des fibres minérales chaudes en vue de la formation d'un matelas de fibres collées entre elles, mais restent sous forme compacte, non dispersée. Leur teneur en matières sèches est 5 considérablement plus élevée que celle des compositions de l'état de la technique.

Lorsque la composition expansible est étalée sous forme d'un film continu sur un support, l'épaisseur du film, avant chauffage, c'est-à-dire avant expansion et durcissement, est de préférence au moins égale à 2 mm, 10 en particulier au moins égale à 5 mm, et plus préférentiellement au moins égale à 10 mm.

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 15 est potentiellement infini. Lorsque la composition expansible est utilisée pour former des blocs discrets, par exemple des plaques ou feuilles de mousse, sa quantité est de préférence telle que le volume de chaque bloc de mousse solide thermodurcie soit au moins égal à 500 cm³, de préférence au moins égal à 0,001 m³, en particulier au moins égal à 0,01 m³.

20 Le bloc de mousse se présente de préférence sous forme d'une plaque.

Pour faire réagir le sucre il est nécessaire de chauffer la composition expansible à une température d'au moins 140 °C. La température réactionnelle sera de préférence comprise entre 150 °C et 180 °C. Cette 25 température est, bien entendu, celle mesurée au cœur du mélange réactionnel.

Pour chauffer la composition expansible à l'étape (c) on pourra utiliser en principe n'importe quel moyen usuel connu dans le domaine de la mise en œuvre et transformation des polymères, tels que l'air chaud, le 30 rayonnement thermique, les micro-ondes ou la mise en contact avec un support chaud (moule).

Bien entendu, la température du moyen de chauffage (étuve, support, moule) pourra être supérieure à la température réactionnelle mentionnée ci-dessus, par exemple comprise entre 160 et 210 °C.

La présente invention a également pour objet une mousse solide 5 susceptible d'être obtenue par le procédé objet de la présente invention.

Les mousses solides préparées par le procédé de l'invention sont d'une couleur marron foncé à noire. Leur masse volumique est comprise entre 30 et 60 kg/m³.

Elles présentent une porosité fermée avec un diamètre moyen des 10 pores, déterminé par tomographie à rayons X, compris entre 100 et 800 nm.

Exemple 1

Sels minéraux

On prépare plusieurs compositions expansibles thermodurcissables 15 en ajoutant une solution aqueuse du catalyseur acide (sel minéral acide) à une poudre de glucose monohydrate. On agite le mélange à température ambiante afin de disperser la poudre.

Le Tableau 1a indique les quantités respectives de sucre et de sel minéral acide, exprimées en matières sèches, la concentration en mol/L du 20 catalyseur acide ainsi que l'extrait sec total des compositions préparées.

Chacune des compositions est introduite dans une coupelle en aluminium à fond plat (5 cm de diamètre) en un film ayant une épaisseur d'environ 1 mm. Les coupelles sont introduites dans une étuve chauffée à 200 °C. Au bout de 20 minutes, on les retire, on les laisse refroidir à 25 température ambiante et l'on observe l'épaisseur de la mousse formée :

Echelle de notation :

- : moins de 0,5 cm
- + : 0,5 à 1 cm
- ++ : 1,1 à 2 cm
- 30 +++ : 2,1 à 3 cm
- ++++ : 3,1 à 4 cm
- +++++ : plus de 4 cm

Tableau 1a : Sels minéraux acides

Sucre	Catalyseur acide	Concentration catalyseur acide	Extrait sec	Epaisseur de la mousse
85 parts de D-glucose monohydrate	15 parts $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,6 mol/L	60 %	+++++
92,5 parts de D-glucose monohydrate	7,5 parts $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,3 mol/L	60 %	+++++
98,5 parts de D-glucose monohydrate	1,5 parts $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,06 mol/L	60 %	+++++
99,85 parts de D-glucose monohydrate	0,15 parts $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,006 mol/L	60 %	+++++
85 parts de D-glucose monohydrate	15 parts de CuSO_4	1,4 mol/L	60 %	+++++
85 parts de D-glucose monohydrate	15 parts de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1,2 mol/L	60 %	+++++

5 Les mousses formées sont toutes de couleur marron à noire.

A titre de comparaison on prépare des compositions similaires soit en 10 omettant le catalyseur acide ou en remplaçant les sels minéraux acides ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ CuSO_4 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) par des sels minéraux ne permettant pas d'acidifier la composition jusqu'à un pH inférieur à 3.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1b ci-dessous.

Tableau 1b : sels minéraux comparatifs

Sucre	Catalyseur acide	Concentration catalyseur acide	Extrait sec	Epaisseur de la mousse
100 parts de D-glucose monohydrate	-	-	60 %	-
85 parts de D-glucose monohydrate	15 parts de MgSO ₄	1,9 mol/L	60 %	-
85 parts de D-glucose monohydrate	15 parts de CaSO ₄	1,3 mol/L	60 %	-
85 parts de D-glucose monohydrate	15 parts de AlPO ₄	1,8 mol/L	60 %	-
85 parts de D-glucose monohydrate	15 parts de NaCl	3,9 mol/L	60 %	-

5 Ces échantillons sont de couleur jaune à caramel au bout de 20 minutes de cuisson. On n'observe aucune formation de mousse.

Exemple 2

Acides forts et acide phosphorique

10 On prépare plusieurs compositions expansibles thermodurcissables en ajoutant à 9 g d'une poudre de glucose monohydrate 6 ml une solution aqueuse du catalyseur acide (acide fort ou acide phosphorique) ayant la concentration indiquée aux tableaux 2a et 2b. On agite le mélange à température ambiante afin d'y disperser la poudre.

15 Le Tableau 2a indique la concentration en mol/L du catalyseur acide utilisé ainsi que l'extrait sec total des compositions préparées.

Chacune des compositions est introduite dans une coupelle en aluminium à fond plat (5 cm de diamètre) en un film ayant une épaisseur d'environ 1 mm. Les coupelles sont introduites dans une étuve chauffée à 200 °C. Au bout de 20 minutes, on les retire, on les laisse refroidir à température ambiante et l'on observe l'épaisseur de la mousse formée. 5 L'échelle de notation est identique à celle de l'Exemple 1.

Tableau 2a Acides forts et acide phosphorique

Sucre	Catalyseur acide	Masse catalyseur acide	Concentration catalyseur acide	Extrait sec	Epaisseur de la mousse
100 parts de D-glucose monohydrate	HCl	219 mg	1 mol/L	60 %	+++++
100 parts de D-glucose monohydrate	H ₂ SO ₄	164 mg	0,28 mol/L	60 %	+++++
100 parts de D-glucose monohydrate	H ₂ SO ₄	59 mg	0,1 mol/L	60 %	+++++
100 parts de D-glucose monohydrate	HNO ₃	453 mg	1,2 mol/L	60 %	++
100 parts de D-glucose monohydrate	H ₃ PO ₄	118 mg	0,20 mol/L	60 %	+++

10 L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique utilisés à une concentration supérieure ou égale à 0,1 mol/L donnent des mousses volumineuses de couleur marron à noire. De manière inexplicable l'acide nitrique, même à une concentration importante, mousse relativement moins que les autres acides.

A titre de comparaison on utilise les mêmes acides en une concentration de 0,01 mol/L. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2b ci-après.

5

Tableau 2b Acides forts et acide phosphorique (comparatif)

Sucre	Catalyseur acide	Masse catalyseur acide	Concentration catalyseur acide	Extrait sec	Epaisseur de la mousse
100 parts de D-glucose monohydrate	HCl	2 mg	0,01 mol/L	60 %	-
100 parts de D-glucose monohydrate	H ₂ SO ₄	6 mg	0,01 mol/L	60 %	-
100 parts de D-glucose monohydrate	HNO ₃	4 mg	0,01 mol/L	60 %	-
100 parts de D-glucose monohydrate	H ₃ PO ₄	6 mg	0,01 mol/L	60 %	-

Aucune mousse ne se forme.

La Demanderesse a également effectué une série d'essais en mettant 10 en contact du D-glucose avec des quantités croissantes d'acide acétique (acide faible) et en chauffant le mélange dans les mêmes conditions. Même à une concentration d'acide acétique supérieure à 15 mol/L aucune formation de mousse n'est observée.

REVENDICATIONS

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

(a) mise à disposition d'une composition expansible et thermodurcissable contenant

- un sucre,

10 - un catalyseur acide choisi parmi les acides forts, l'acide phosphorique et les sels minéraux acides, la concentration en acides forts étant au moins égale à 0,1 N, la concentration en acide phosphorique étant au moins égale à 0,1 mol/L et la concentration en sels minéraux acides étant telle que le pH de la composition soit inférieur ou égal à 3, les sels minéraux 15 acides étant choisis parmi les sulfates, nitrates, chlorures et bromures d'aluminium, de gallium, de cuivre, de zinc, d'argent, de nickel, de fer et de plomb,

20 (b) introduction de la composition expansible et thermodurcissable dans un moule ou application de la composition expansible sur un support en un film d'une épaisseur au moins égale à 1 mm,

(c) chauffage de la composition expansible et thermodurcissable à une température au moins égale à 140 °C de manière à former un bloc de mousse solide thermodurcie.

25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, lorsque le catalyseur acide est choisi dans le groupe formé par les acides forts et l'acide phosphorique, le rapport molaire acide / sucre est inférieur à 1/6, de préférence compris entre 1/40 et 1/8, en particulier entre 1/35 et 1/9, idéalement entre 1/34 et 1/10.

30 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'épaisseur du film est au moins égale à 2 mm, de préférence au moins égale à 5 mm, en particulier au moins égale à 10 mm.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le bloc de mousse solide thermodynamique est une plaque.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition expansible contient au plus 60 % en poids, de préférence au plus 25 % en poids, plus préférentiellement au plus 15 % en poids et en particulier au plus 5 % en poids d'eau.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sucre représente au moins 70 %, de préférence au moins 80 %, en particulier au moins 90 % du poids sec de la composition expansible.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sucre est choisi parmi les sucres réducteurs et les sucres non-réducteurs, de préférence parmi les sucres réducteurs.

15 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le sucre est un sucre réducteur choisi parmi le glucose et les hydrolysats d'amidon.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration en acide fort est comprise entre 0,1 et 1,5 N, de préférence entre 0,15 et 1,2 N, en particulier entre 0,2 et 1,0 N.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition expansible contient en outre jusqu'à 20 % en poids, de préférence jusqu'à 10 % en poids, rapportés au poids sec de la composition expansible totale, d'une ou plusieurs charges minérales ou organiques.

25 11. Mousse solide susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

12. Mousse solide selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle présente une masse volumique comprise entre 30 et 60 kg/m³

30 13. Mousse solide selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait qu'elle présente une porosité fermée.

14. Mousse solide selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée par le fait que le diamètre moyen des pores déterminé par tomographie à rayons X est compris entre 100 et 800 nm.

15. Utilisation d'une composition contenant

- 5 - un sucre,
 - un catalyseur acide choisi parmi les acides forts, l'acide phosphorique et les sels minéraux acides,
en tant que composition expansible et thermodurcissable pour la fabrication d'un produit isolant de type mousse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J9/02
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)
C08J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>David A Dolson ET AL: "Carbohydrate Dehydration Demonstrations", J. Chem. Educ., 2 October 1995 (1995-10-02), pages 927-929, XP055250590, DOI: 10.1021/ed072p927 Retrieved from the Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed072p927 [retrieved on 2016-02-16] the whole document</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-15

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	Date of mailing of the international search report
14 July 2016	25/07/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mayer, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050906

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2009/019232 A1 (KNAUF INSULATON LTD [GB]; HAMPSON CARL [GB]; MUELLER GERT [US]; APPLEY) 12 February 2009 (2009-02-12) page 2, line 18 - page 3, line 17 page 4, line 12 - page 5, line 9 page 9, line 13 - page 10, line 6 page 11, lines 12-30 page 13, line 21 - page 16, line 11 page 21, lines 5-10</p> <p>-----</p>	1-15
X	<p>WO 2012/028810 A2 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; OBERT EDOUARD [FR]; JAFFRENNOU BORIS [FR]) 8 March 2012 (2012-03-08) page 5, line 4 - page 7, line 16 examples 1-12; tables 1, 2 claims 1-12</p> <p>-----</p>	1-15
X	<p>WO 2012/168621 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; DIDIER BENOIT [FR]; FOTI FABIO [FR]; OBERT E) 13 December 2012 (2012-12-13) examples 1-17; tables 1, 2</p> <p>-----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050906

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2009019232	A1	12-02-2009	AR 067799 A1		21-10-2009
			AU 2008285696 A1		12-02-2009
			BR PI0815075 A2		03-02-2015
			CA 2695407 A1		12-02-2009
			CL 2008002297 A1		26-12-2008
			CN 101821212 A		01-09-2010
			CN 103773055 A		07-05-2014
			EA 201000279 A1		29-04-2011
			EA 201490282 A1		29-08-2014
			EP 2176183 A1		21-04-2010
			EP 2176184 A1		21-04-2010
			GB 2451719 A		11-02-2009
			GB 2496951 A		29-05-2013
			JP 5704751 B2		22-04-2015
			JP 5943890 B2		05-07-2016
			JP 2010535864 A		25-11-2010
			JP 2014031517 A		20-02-2014
			KR 20100065273 A		16-06-2010
			TW 200914560 A		01-04-2009
			UA 103002 C2		10-09-2013
			US 2010301256 A1		02-12-2010
			US 2011260094 A1		27-10-2011
			US 2012168667 A1		05-07-2012
			US 2012205572 A1		16-08-2012
			US 2014008563 A1		09-01-2014
			US 2016002441 A1		07-01-2016
			WO 2009019232 A1		12-02-2009
			WO 2009019235 A1		12-02-2009
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
WO 2012028810	A2	08-03-2012	BR 112013004730 A2		03-05-2016
			CA 2809590 A1		08-03-2012
			CN 103153901 A		12-06-2013
			DK 2611751 T3		23-02-2015
			EP 2611751 A2		10-07-2013
			ES 2530973 T3		09-03-2015
			FR 2964099 A1		02-03-2012
			JP 5815710 B2		17-11-2015
			JP 2013536904 A		26-09-2013
			RU 2013114389 A		10-10-2014
			US 2012161059 A1		28-06-2012
			WO 2012028810 A2		08-03-2012
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
WO 2012168621	A1	13-12-2012	AU 2012266125 A1		23-01-2014
			CA 2836902 A1		13-12-2012
			CN 103687826 A		26-03-2014
			CO 6852099 A2		30-01-2014
			EA 201391767 A1		31-03-2014
			EP 2714611 A1		09-04-2014
			FR 2975690 A1		30-11-2012
			JP 2014516123 A		07-07-2014
			KR 20140026530 A		05-03-2014
			NZ 619432 A		24-12-2015
			US 2015203399 A1		23-07-2015
			WO 2012168621 A1		13-12-2012
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050906

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08J9/02
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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>David A Dolson ET AL: "Carbohydrate Dehydration Demonstrations", J. Chem. Educ., 2 octobre 1995 (1995-10-02), pages 927-929, XP055250590, DOI: 10.1021/ed072p927 Extrait de l'Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed072p927 [extrait le 2016-02-16] Le document en entier</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-15

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
14 juillet 2016	25/07/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Mayer, Anne

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050906

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2009/019232 A1 (KNAUF INSULATON LTD [GB]; HAMPSON CARL [GB]; MUELLER GERT [US]; APPLEY) 12 février 2009 (2009-02-12) page 2, ligne 18 - page 3, ligne 17 page 4, ligne 12 - page 5, ligne 9 page 9, ligne 13 - page 10, ligne 6 page 11, lignes 12-30 page 13, ligne 21 - page 16, ligne 11 page 21, lignes 5-10 -----	1-15
X	WO 2012/028810 A2 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; OBERT EDOUARD [FR]; JAFFRENNOU BORIS [FR]) 8 mars 2012 (2012-03-08) page 5, ligne 4 - page 7, ligne 16 exemples 1-12; tableaux 1, 2 revendications 1-12 -----	1-15
X	WO 2012/168621 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; DIDIER BENOIT [FR]; FOTI FABIO [FR]; OBERT E) 13 décembre 2012 (2012-12-13) exemples 1-17; tableaux 1, 2 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050906

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009019232	A1 12-02-2009	AR 067799 A1 AU 2008285696 A1 BR PI0815075 A2 CA 2695407 A1 CL 2008002297 A1 CN 101821212 A CN 103773055 A EA 201000279 A1 EA 201490282 A1 EP 2176183 A1 EP 2176184 A1 GB 2451719 A GB 2496951 A JP 5704751 B2 JP 5943890 B2 JP 2010535864 A JP 2014031517 A KR 20100065273 A TW 200914560 A UA 103002 C2 US 2010301256 A1 US 2011260094 A1 US 2012168667 A1 US 2012205572 A1 US 2014008563 A1 US 2016002441 A1 WO 2009019232 A1 WO 2009019235 A1	21-10-2009 12-02-2009 03-02-2015 12-02-2009 26-12-2008 01-09-2010 07-05-2014 29-04-2011 29-08-2014 21-04-2010 21-04-2010 11-02-2009 29-05-2013 22-04-2015 05-07-2016 25-11-2010 20-02-2014 16-06-2010 01-04-2009 10-09-2013 02-12-2010 27-10-2011 05-07-2012 16-08-2012 09-01-2014 07-01-2016 12-02-2009 12-02-2009
WO 2012028810	A2 08-03-2012	BR 112013004730 A2 CA 2809590 A1 CN 103153901 A DK 2611751 T3 EP 2611751 A2 ES 2530973 T3 FR 2964099 A1 JP 5815710 B2 JP 2013536904 A RU 2013114389 A US 2012161059 A1 WO 2012028810 A2	03-05-2016 08-03-2012 12-06-2013 23-02-2015 10-07-2013 09-03-2015 02-03-2012 17-11-2015 26-09-2013 10-10-2014 28-06-2012 08-03-2012
WO 2012168621	A1 13-12-2012	AU 2012266125 A1 CA 2836902 A1 CN 103687826 A CO 6852099 A2 EA 201391767 A1 EP 2714611 A1 FR 2975690 A1 JP 2014516123 A KR 20140026530 A NZ 619432 A US 2015203399 A1 WO 2012168621 A1	23-01-2014 13-12-2012 26-03-2014 30-01-2014 31-03-2014 09-04-2014 30-11-2012 07-07-2014 05-03-2014 24-12-2015 23-07-2015 13-12-2012