

(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)

(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).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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.

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

Publiée :

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

(54) Title : THERMOSET FOAMS AND MANUFACTURING 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 suc-  
cessive 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 ap-  
plying 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 thermodur-  
cissable 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 for-  
mer un bloc de mousse solide thermodurcie.



WO 2016/174328 A1

## 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 centrifugation et le tapis de collecte des fibres, on pulvérise sur les fibres  
10 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 de sources renouvelables et n'émettant pas, ou très peu, de formaldéhyde,  
15 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-  
5 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), l'acide chlorique ( $\text{HClO}_3$ ), l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ), l'acide manganique ( $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ), l'acide permanganique ( $\text{HMnO}_4$ ), l'acide trifluoroacétique, et les superacides englobant l'acide fluoroantimonique ( $\text{HF.SbF}_5$ ), l'acide magique ( $\text{HSO}_3\text{F.SbF}_5$ ), l'acide trifluorométhanesulfonique ( $\text{HSO}_3\text{CF}_3$ ), l'acide  
15 fluorosulfurique ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ) et l'acide disulfurique ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ).

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 ( $\text{pH} = 1$ ), de préférence au moins égale à 0,5 N.

Bien que l'acide phosphorique ne soit pas un acide fort ( $\text{pKa}1$   
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 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.

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.

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 mousses solides contiennent généralement de l'eau. Cette eau joue essentiellement le rôle de solvant du sucre.

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 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 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 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 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 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.

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 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.

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 mousses, sa quantité est de préférence telle que le volume de chaque bloc de mousse solide thermodurcie soit au moins égal à  $500 \text{ cm}^3$ , de préférence au moins égal à  $0,001 \text{ m}^3$ , en particulier au moins égal à  $0,01 \text{ m}^3$ .

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  $140^\circ\text{C}$ . La température réactionnelle sera de préférence comprise entre  $150^\circ\text{C}$  et  $180^\circ\text{C}$ . 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/m<sup>3</sup>.

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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,06mol/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 $\text{CuSO}_4$	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 omettant le catalyseur acide ou en remplaçant les sels minéraux acides ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $\text{CuSO}_4$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) par des sels minéraux ne permettant pas  
 10 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. 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	164 mg	0,28 mol/L	60 %	+++++
100 parts de D-glucose monohydrate	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59 mg	0,1 mol/L	60 %	+++++
100 parts de D-glucose monohydrate	HNO <sub>3</sub>	453 mg	1,2 mol/L	60 %	++
100 parts de D-glucose monohydrate	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	118 mg	0,20 mol/L	60 %	++++

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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6 mg	0,01 mol/L	60 %	-
100 parts de D-glucose monohydrate	HNO <sub>3</sub>	4 mg	0,01 mol/L	60 %	-
100 parts de D-glucose monohydrate	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6 mg	0,01 mol/L	60 %	-

Aucune mousse ne se forme.

10      La Demanderesse a également effectué une série d'essais en mettant 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.

## **REVENDEICATIONS**

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,

          (b) introduction de la composition expansible et thermodurcissable dans un moule ou application de la composition expansible sur un support  
20           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.

          2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que,  
25           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.

          3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que  
30           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 thermodurcie 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.

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.

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.

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.

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/m<sup>3</sup>

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.

10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/050906A. 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	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: <a href="http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed072p927">http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed072p927</a> [retrieved on 2016-02-16] the whole document ----- -/--	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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2016

Date of mailing of the international search report

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]; APPELEY) 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	
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	
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	

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	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 ----- -/--	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

14 juillet 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

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

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	<p>WO 2009/019232 A1 (KNAUF INSULATON LTD [GB]; HAMPSON CARL [GB]; MUELLER GERT [US]; APPELEY) 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</p> <p>-----</p>	1-15
X	<p>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</p> <p>-----</p>	1-15
X	<p>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</p> <p>-----</p>	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	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
-----				
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
-----				
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
-----				