

(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  
9 juin 2005 (09.06.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/052047 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08J 9/28

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050616

(22) Date de dépôt international :  
25 novembre 2004 (25.11.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03 50932 28 novembre 2003 (28.11.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COLLIER,  
Remy [FR/FR]; 27, place Bossuet, F-21000 Dijon (FR).  
VEDRENNE, Patrick [FR/FR]; 23, rue Piron, F-21000  
Dijon (FR). LEBRUN, Edmond [FR/FR]; 6, impasse  
Egemelines, F-21490 Bretigny (FR).

(74) Mandataire : LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur  
Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: VERY LOW DENSITY POLYMER FOAMS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Titre : MOUSSES POLYMERES DE TRES BASSE DENSITE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION.

(57) Abstract: The invention relates to novel foams obtained by highly concentrated internal phase emulsion polymerisation, formed from an exclusively hydrocarbonated, cross-linked polymer based on styrenic monomers, and having a minimum density of 6 mg/cm<sup>3</sup> and a maximum density of 20 mg/cm<sup>3</sup>, in addition to cells having a maximum average diameter of 20 microns. The invention also relates to a method for producing said foams.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à de nouvelles mousses obtenues par polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée, qui sont formées d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présentent une densité au moins égale à 6 mg/cm<sup>3</sup> et au plus égale à 20 mg/cm<sup>3</sup> ainsi que des cellules d'un diamètre moyen au plus égal à 20 microns. Elle se rapporte également au procédé de fabrication de ces mousses.



WO 2005/052047 A2

## MOUSSES POLYMERES DE TRES BASSE DENSITE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

### DESCRIPTION

#### 5    **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à des mousses polymères de très basse densité ainsi qu'à leur procédé de fabrication.

Les mousses selon l'invention sont des  
10 mousses "polyHIPE", c'est-à-dire des mousses obtenues par polymérisation d'une émulsion à phase interne hautement concentrée, qui se caractérisent, non seulement par une densité (ou masse volumique) particulièrement basse, mais également par un diamètre  
15 moyen de cellules très faible et par un très haut degré de pureté.

Elles sont donc particulièrement utiles pour la réalisation d'expériences dans le domaine de la physique des plasmas, et notamment comme cibles pour  
20 l'étude des phénomènes de fusion par confinement inertiel, mais également en tant que matériaux destinés à absorber une énergie (isolation thermique, phonique, mécanique, ...) ou des liquides, matériaux de filtration et de séparation de substances, supports d'imprégnation  
25 et/ou de libération contrôlée de substances (support de catalyseurs, support de principes actifs médicamenteux, ...) ou encore en tant que matériaux de remplissage de structures dont on souhaite alléger le poids.

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les mousses "polyHIPE" (**P**olymerised **H**igh  
**I**nternal **P**hase **E**mulsion) sont des mousses polymères qui  
sont obtenues par polymérisation d'une émulsion  
5 composée, d'une part, d'une phase organique,  
dispersante, qui contient des monomères polymérisables  
et un agent tensio-actif en solution dans un solvant,  
et, d'autre part, d'une phase aqueuse, dispersée, qui  
représente au moins 74% du volume total de l'émulsion  
10 et qui renferme un initiateur de polymérisation desdits  
monomères.

Après élimination de l'eau présente dans le  
produit résultant de cette polymérisation, on obtient  
des mousses à cellules ouvertes qui correspondent à  
15 l'empreinte des bulles d'eau s'étant formées dans  
l'émulsion au cours de sa préparation, et qui sont  
interconnectées par des ouvertures de plus petite  
taille qu'elles, communément désignées sous le terme de  
pores.

20 Ces mousses présentent un rapport volume  
vide/volume plein élevé et, donc, une faible densité,  
ainsi qu'une structure cellulaire isotropique,  
sphérique et régulière, les rendant très différentes  
des mousses polymères classiquement obtenues par  
25 soufflage ou extrusion qui se caractérisent par une  
structure cellulaire anisotropique, orientée et  
irrégulière.

Compte tenu de leur caractéristiques, les  
mousses "polyHIPE" sont l'objet d'un intérêt croissant  
30 et leur utilisation a été proposée dans de nombreux  
domaines dont notamment la fabrication d'articles

absorbants jetables (US-A-5,331,015 [1]), d'articles isolants (US-A-5,770,634 [2]) et de membranes et de dispositifs de filtration (WO-A-97/37745 [3]).

Afin d'élargir encore leur potentiel  
5 d'applications, les Inventeurs se sont fixé pour but de fournir des mousses "polyHIPE" ayant une densité la plus basse possible, et pour cette densité, un diamètre moyen de cellules le plus faible possible, tout en présentant une tenue mécanique suffisante autorisant  
10 leur mise en forme par un usinage mécanique (tournage par exemple) ou par laser.

Ils se sont, de plus, fixé pour but de fournir des mousses "polyHIPE" qui aient, outre les propriétés précitées, un très haut degré de pureté et  
15 qui soient réalisables par un procédé simple à mettre en œuvre et économiquement compatible avec une fabrication à une échelle industrielle.

#### **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ces buts, et d'autres encore, sont atteints  
20 par la présente invention qui propose une mousse "polyHIPE" formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité au moins égale à  $6 \text{ mg/cm}^3$  et au plus égale à  $20 \text{ mg/cm}^3$  ainsi que des cellules d'un  
25 diamètre moyen au plus égal à 20 microns.

Selon une première disposition avantageuse de l'invention, le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

Ce copolymère peut notamment être obtenu à  
30 partir de monomères de styrène et de divinylbenzène commercialement disponibles, auquel cas le divinyl-

benzène est constitué d'un mélange des trois formes isomériques ortho, méta et para avec une prédominance de la forme méta.

Avantageusement, dans ce copolymère, le  
5 rapport massique du styrène au divinylbenzène est compris entre 4 et 1 et, mieux encore, égal à 1.

Conformément à l'invention, la mousse présente, préférentiellement, un diamètre moyen de cellules compris entre 2 et 10 microns.

10 Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, la mousse présente un taux massique d'impuretés inférieur à 3%, c'est-à-dire que les éléments présents dans cette mousse autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère,  
15 représentent moins de 3% en masse de la masse de ladite mousse.

Une mousse conforme à l'invention peut notamment être obtenue en utilisant, dans un procédé de polymérisation en émulsion à phase interne hautement  
20 concentrée :

- un agent porogène, en l'espèce de l'éthylbenzène, qui, en même temps, est un solvant des monomères styréniques sans être un solvant du polymère résultant,

- 25 - du monooléate de sorbitan, qui présente une balance hydrophile/lipophile de 4,3, en tant qu'agent tensio-actif, et

- du persulfate de sodium en tant qu'initiateur de polymérisation desdits monomères,  
30 l'utilisation conjointe de ces trois agents s'étant, en effet, révélée permettre la réalisation d'une émulsion

très concentrée, c'est-à-dire d'une émulsion dans laquelle la phase aqueuse dispersée représente au moins 96% du volume total de cette émulsion.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour  
5 objet un procédé de fabrication d'une mousse polyHIPE telle que précédemment définie, qui comprend les étapes suivantes :

a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques  
10 exclusivement hydrocarbonés et du monooléate de sorbitan dans de l'éthylbenzène, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et du persulfate de sodium, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 96% du volume total des deux phases ;

15 b) polymériser lesdits monomères jusqu'à obtention d'une mousse solide ; et

c) laver la mousse obtenue à l'étape b) et la soumettre à un séchage au CO<sub>2</sub> supercritique.

Selon une disposition avantageuse de ce  
20 procédé, les monomères styréniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène, dans un rapport massique compris entre 4 et 1 et, mieux encore, égal à 1.

Ces monomères représentent avantageusement  
25 de 40 à 60% en masse de la masse de la phase organique, tandis que le monooléate de sorbitan représente de 20 à 30% en masse de la masse de cette phase organique.

L'électrolyte présent dans la phase aqueuse, dont le rôle est de stabiliser l'émulsion en  
30 modifiant les propriétés du monooléate de sorbitan, est, de préférence, du sulfate d'aluminium et

représente avantageusement de 0,1 à 2% en masse de la masse de cette phase aqueuse. Toutefois, cet électrolyte peut aussi être choisi parmi différents autres sels, par exemple d'aluminium, de cuivre ou de sodium.

Le persulfate de sodium représente, lui, préférentiellement de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

Par ailleurs, on préfère utiliser, dans la phase aqueuse, de l'eau ultrapure, notamment une eau de résistivité proche ou égale à 18,2 mégaohms (M $\Omega$ ), obtenue, par exemple, par nanofiltration, ultrafiltration, échange ionique ou par distillation, le niveau de pureté de l'eau utilisée ayant, en effet, une influence, sur la pureté de la mousse obtenue.

Conformément à l'invention, l'émulsion entre la phase organique et la phase aqueuse est réalisée, par exemple dans un réacteur muni d'un arbre d'agitation, en ajoutant, progressivement et sous agitation modérée, la phase aqueuse à la phase organique déjà présente dans le réacteur, puis en soumettant l'ensemble à une agitation plus vive, correspondant par exemple à une vitesse de rotation de l'arbre de 300 tours/min, jusqu'à obtention d'une émulsion stable. Une émulsion stable est généralement obtenue en maintenant l'agitation pendant 60 à 90 minutes.

La polymérisation des monomères est réalisée, de préférence, à chaud, c'est-à-dire à une température de l'ordre de 30 à 70°C, par exemple dans une étuve. Elle peut éventuellement être conduite après

avoir placé l'émulsion dans un récipient hermétiquement fermé afin d'éviter une éventuelle contamination de cette émulsion au cours de cette étape. Le temps nécessaire pour que la polymérisation des monomères  
5 conduise à une mousse solide est généralement de l'ordre de 12 à 48 heures.

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, le lavage de la mousse comprend un ou plusieurs lavages à l'eau, de préférence, ultrapure,  
10 suivis de plusieurs lavages avec des mélanges eau/alcool de titre croissant en alcool, eux-même suivis par d'un ou plusieurs lavages à l'alcool. L'alcool utilisé au cours de ces lavages est, de préférence, de l'éthanol.

15 Conformément à l'invention, la mousse, une fois lavée, est soumise à un séchage au CO<sub>2</sub> supercritique, cette technique de séchage permettant, en effet, d'extraire totalement le solvant de la mousse sans détruire la structure solide de cette mousse.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui est donnée bien entendu à titre illustratif et non-limitatif, et en référence aux dessins annexés.

## 25 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure 1 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'une mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X30,4, la  
30 partie B à un grossissement de X126 et la partie C à un grossissement de X1940.

La figure 2 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon d'une mousse conforme à l'invention en fonction de leur diamètre (D), exprimé en microns.

5 La figure 3 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon d'une mousse conforme à l'invention en fonction de leur diamètre (D), exprimé en microns.

#### **EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE RÉALISATION PARTICULIER**

10 On réalise un lot d'échantillons d'une mousse polymère conforme à l'invention en suivant le protocole opératoire ci-après.

Dans un premier temps, on prépare une phase organique comprenant 2,25 g de styrène, 2,25 g de divinylbenzène et 2,33 g de monooléate de sorbitan dans  
15 4,28 g d'éthylbenzène, tous ces composés provenant de la société Aldrich.

On introduit cette phase organique dans la cuve d'un réacteur de chimie en verre à double  
20 enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, en l'espèce de l'eau maintenue à 20°C par un bain thermostaté. Le réacteur est refermé par un couvercle étanche percé de 4 rodages dont un rodage central permet le passage d'un arbre d'agitation et deux  
25 rodages latéraux servent à connecter le réacteur respectivement à l'extrémité d'une ampoule de coulée isobare et à une pompe à vide.

On prépare parallèlement une phase aqueuse comprenant 0,102 g de sulfate d'aluminium (société  
30 Aldrich) et 2,5 g de persulfate de sodium (société

Aldrich) dans 290 ml d'eau ultrapure, de résistivité égale à 18,2 M $\Omega$ .

Cette phase aqueuse est introduite dans la cuve du réacteur par l'intermédiaire de l'ampoule de  
5 coulée isobare et la vitesse de rotation de l'arbre d'agitation est portée à 300 tours/min en 30 secondes. Cette agitation est maintenue pendant 70 minutes, puis le réacteur est placé sous vide partiel (109 mbars) à l'aide de la pompe à vide. L'agitation est encore  
10 poursuivie pendant 5 minutes, puis stoppée et le vide est cassé après 4 minutes de repos.

L'émulsion ainsi formée dans le réacteur est répartie dans une série de tubes en verre au moyen d'une spatule.

15 Ces tubes sont introduits dans des sacs plastiques contenant 1 cm<sup>3</sup> d'eau ultrapure. Les sacs sont fermés par soudure et placés dans une étuve à 60°C pendant 17 heures au terme desquelles les tubes sont retirés de l'étuve et laissés à refroidir jusqu'à ce  
20 que leur température soit égale à la température ambiante.

Les échantillons de mousse contenus dans les tubes en verre en sont extraits manuellement puis placés dans un bécher rempli d'eau ultrapure. L'eau est  
25 changée 3 fois en 24 heures.

Ils sont alors transférés dans un bécher contenant 25% d'éthanol et 75% d'eau ultrapure. Le titre en éthanol est ensuite porté à 100% par paliers de 25% sur une période de 4 jours.

Après extraction du bécher, les échantillons de mousse sont séchés dans un sécheur à CO<sub>2</sub> supercritique.

Les échantillons de mousse ainsi réalisés  
5 se caractérisent par :

- \* une densité moyenne de  $17,2 \text{ mg/cm}^3 \pm 1,7 \text{ mg/cm}^3$ ,

- \* une structure très homogène, comme le montre la figure 1 qui représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X30,4 (partie A), X126 (partie B) et X1940 (partie C), sur un échantillon de mousse,

- \* un diamètre moyen de cellules de  $6,30 \text{ } \mu\text{m} \pm 1,81 \text{ } \mu\text{m}$ ,

- \* un diamètre moyen de pores de  $1,35 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,88 \text{ } \mu\text{m}$ , et

- \* un taux massique d'impuretés (éléments autres que le carbone et l'hydrogène) inférieur à 3% (% massiques : C =  $92,3 \pm 0,5\%$  ; H =  $7,90 \pm 0,3\%$  ; O =  $1,10 \pm 0,3\%$  ; ppm : S = 50 ppm ; Na = 3 ppm ; Al = 336 ppm) .

La densité a été déterminée en soumettant deux échantillons pris au hasard, d'une part, à une mesure dimensionnelle au moyen d'un pied à coulisse numérique (incertitude de mesure :  $\pm 10 \text{ } \mu\text{m}$ ), et, d'autre part, à une pesée (incertitude de mesure :  $\pm 10 \text{ } \mu\text{g}$ ) .

Les diamètres moyens des cellules et des pores ont été déterminés sur respectivement 82 cellules

et 837 pores au moyen d'un logiciel d'analyse d'images à partir d'images obtenues par microscopie électronique à balayage.

Le taux massique d'impuretés a été, lui,  
5 déterminé par analyse élémentaire.

La figure 2 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en fonction de leur diamètre (D), exprimé en  $\mu\text{m}$ , tandis que la figure 3 illustre, également sous la forme d'un  
10 histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D), également exprimé en  $\mu\text{m}$ .

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] US-A-5,331,015
- 5 [2] US-A-5,770,634
- [3] WO-A-97/37745

**REVENDICATIONS**

1. Mousse polymère obtenue par polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée, qui est formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité au moins égale à  $6 \text{ mg/cm}^3$  et au plus égale à  $20 \text{ mg/cm}^3$  ainsi que des cellules d'un diamètre moyen au plus égal à 20 microns.
2. Mousse polymère selon la revendication 1, dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.
3. Mousse polymère selon la revendication 2, dans laquelle le rapport massique du styrène au divinylbenzène dans le copolymère est compris entre 4 et 1 et, de préférence, égal à 1.
4. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui présente un diamètre moyen de cellules compris entre 2 et 10 microns.
5. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les éléments autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère représentent moins de 3% en masse de la masse de la mousse.

6. Procédé de fabrication d'une mousse polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui comprend les étapes suivantes :

5 a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques exclusivement hydrocarbonés et du monooléate de sorbitan dans de l'éthylbenzène, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et du persulfate de sodium, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 96%  
10 du volume total des deux phases ;

b) polymériser lesdits monomères jusqu'à obtention d'une mousse solide ;

c) laver la mousse obtenue à l'étape b) et la soumettre à un séchage au CO<sub>2</sub> supercritique.

15

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les monomères styréniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène.

20

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le rapport pondéral des monomères du styrène aux monomères du divinylbenzène est compris entre 4 et 1 et, de préférence, égal à 1.

25

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel les monomères styréniques représentent de 40 à 60% en masse de la masse de la phase organique.

30

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel le monooléate de sorbitan représente de 20 à 30% en masse de la masse de la phase organique.

5

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel l'électrolyte est du sulfate d'aluminium.

10

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, dans lequel l'électrolyte représente de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

15

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, dans lequel le persulfate de sodium représente de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

20

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel l'eau présente dans la phase aqueuse est de l'eau ultrapure.

25

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'eau ultrapure présente dans la phase aqueuse a une résistivité d'environ 16,2 mégaohms.

30

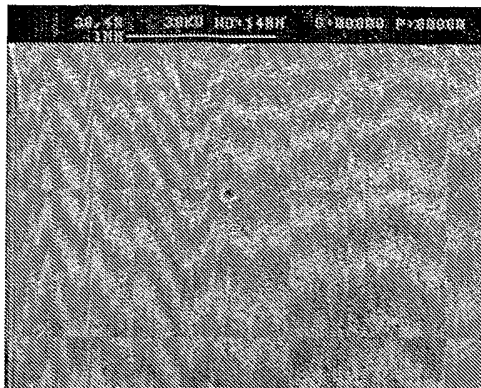
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, dans lequel la polymérisation des monomères est conduite à une température allant de 30 à 70°C.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 16, dans lequel le lavage de la mousse comprend un ou plusieurs lavages à l'eau, suivis  
5 de plusieurs lavages avec des mélanges eau/alcool de titre croissant en alcool, eux-même suivis d'un ou plusieurs lavages à l'alcool.

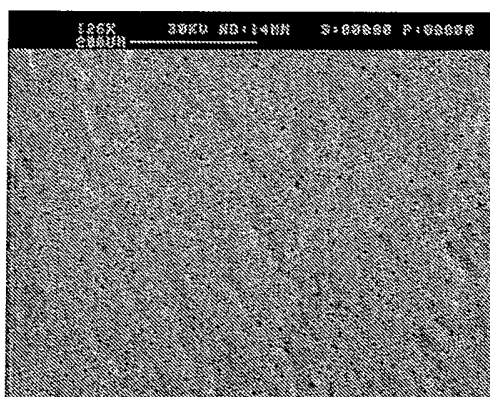
1 / 2

FIG. 1

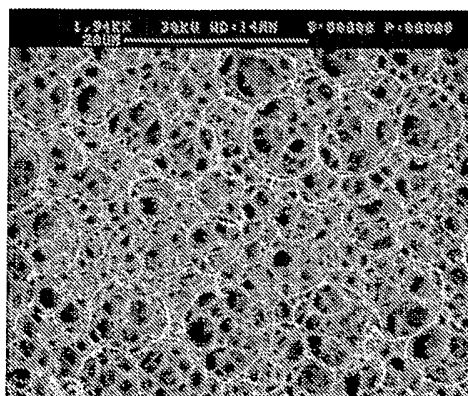
A



B



C



2 / 2

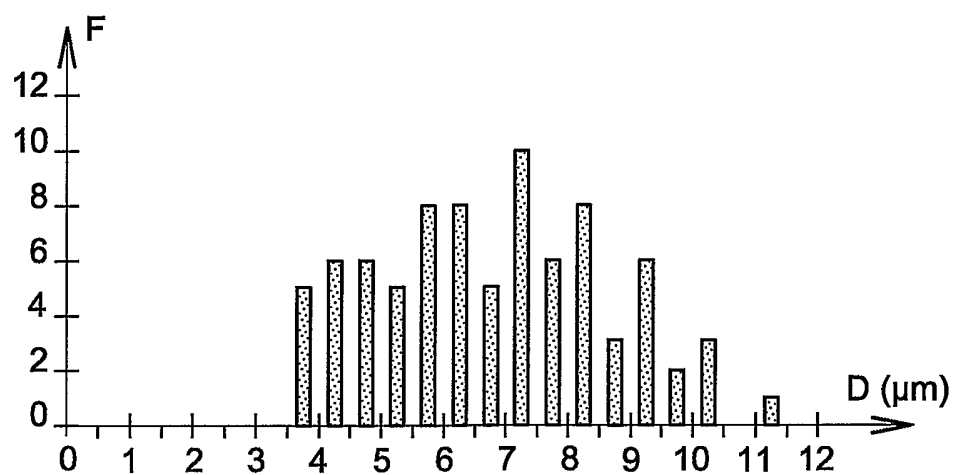


FIG. 2

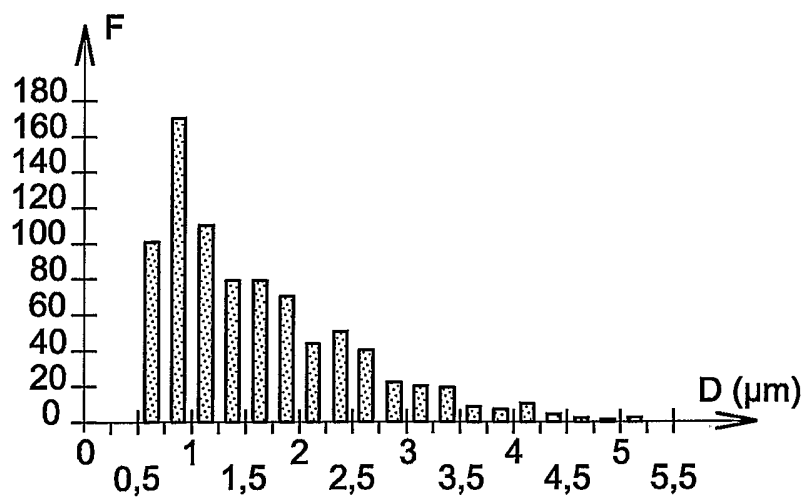


FIG. 3