



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08L 61/06, C08J 9/14 C08K 5/21, 5/05, 5/06 // (C08L 61/06, C08K 5:05, 5:06 C08K 5:21)	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/01237 (43) Date de publication internationale: 21 janvier 1993 (21.01.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00591 (22) Date de dépôt international: 26 juin 1992 (26.06.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/08152 1er juillet 1991 (01.07.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CRAY VALLEY S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : BEDEL, Didier [FR/FR]; 28, rue de la Calèche-des-Dames, F-60610 La-Croix-S.-Ouen (FR). CROZAT, Chantal [FR/FR]; 77, rue de Laon, F-02840 Athies-sous-Laon (FR). YAHIAOUI, Kamel [DZ/FR]; 72, rue Jean-Jaurès, F-60570 Andeville (FR).		(74) Mandataire: DUBOST, Thierry; Cray Valley S.A., BP 22, F-60550 Verneuil-en-Halatte (FR). (81) Etats désignés: AU, BG, BR, CA, CS, FI, HU, JP, KP, KR, NO, PL, RO, RU, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: FLEXIBLE FORMO-PHENOLIC RESINS AND USES THEREOF FOR OBTAINING FLEXIBLE FOAMS (54) Titre: RESINES FORMO-PHENOLIQUES SOUPLES, ET LEUR APPLICATION A L'OBTENIION DE MOUSSES SOUPLES (57) Abstract <p>A flexible phenol-aldehyde resin composition comprising, for 100 parts by weight, about 65-80 parts by weight of a resol-type phenol-aldehyde resin, about 10-25 parts by weight of at least one glycol, and about 5-12 parts by weight of at least one oligomer or polymer with a glass transition temperature no higher than about 40 °C, which is miscible with the phenol-aldehyde resin and the glycol and comprises at least one terminal function capable of reacting with said phenol-aldehyde resin. Said composition may be used to produce flexible foams by mixing it with at least one surfactant, at least one blowing agent and at least one acid catalyst.</p> (57) Abrégé <p>Composition de résine phénol-aldéhyde souple. Pour 100 parties en poids de composition, elle comprend: de 65 à 80 parties en poids environ d'une résine phénol-aldéhyde de type résol, de 10 à 25 parties en poids environ d'au moins un glycol, et de 5 à 12 parties en poids environ d'au moins un oligomère ou polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40 °C environ, miscible avec la résine phénol-aldéhyde et avec le glycol et comportant au moins une fonction terminale susceptible de réagir avec la résine phénol-aldéhyde. Application à l'obtention de mousses souples par mélange de ladite composition avec au moins un agent tensio-actif, au moins un agent porogène et au moins un catalyseur acide.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

RESINES FORMO-PHENOLIQUES SOUPLES, ET LEUR APPLICATION A L'OBTENTION DE MOUSSES SOUPLES.

La présente invention se rapporte à des résines et des mousses formo-phénoliques présentant un caractère de souplesse ainsi qu'à un
5 procédé pour leur fabrication.

Les résines formo-phénoliques sont des résines synthétiques bien connues depuis longtemps qui présentent comme inconvénient notable dans de nombreuses applications un manque de souplesse à peu près total. Ceci se traduit notamment par un allongement à la rupture très faible et,
10 dans le cas de mousses obtenues à partir de telles résines, par une friabilité importante. Ce dernier caractère se révèle particulièrement dans de nombreuses applications parmi lesquelles des applications minières : lorsque des pressions importantes s'exercent, telles que des mouvements de terrains ou éboulements, les mousses formo-phénoliques utilisées pour la
15 stabilisation de voies et de tailles dans les mines à charbon résistent mal aux contraintes et se fissurent, voire même s'écrasent sans amortir les chocs.

Il existe donc un besoin pressant dans ces applications pour la mise au point de résines et de mousses formo-phénoliques présentant un caractère de souplesse, ceci constituant le problème à résoudre par la
20 présente invention. Par ailleurs, il est facile d'imaginer qu'un certain nombre d'applications jusqu'ici fermées aux résines formo-phénoliques malgré leurs autres qualités bien connues, telles que la résistance au feu, pourraient s'ouvrir à elles si un certain caractère de souplesse était garanti.

La demande de brevet publiée WO 86/07370 décrit, dans le but
25 de réduire la tendance de la résine à charbonner au cours de sa combustion et d'augmenter sa conductivité thermique sans nuire à sa friabilité, sa résistance à la compression et sa faible inflammabilité, un procédé de préparation d'une mousse phénol-aldéhyde à cellules fermées comprenant (a) le strippage d'une résine phénol-aldéhyde de type résol en présence
30 d'une quantité d'un solvant approprié capable de modifier sa viscosité jusqu'à une teneur en eau ne dépassant pas 7 % en poids par rapport à la résine et jusqu'à une viscosité adaptée, de préférence inférieure à 3,5 Pa.S, puis (b) l'addition de 10 à 20 % en poids par rapport à la résine d'un polyglycol de dihydroxyéther non ramifié ayant un poids moléculaire ne
35 dépassant pas 300. Malheureusement ce procédé ne permet pas d'atteindre des mousses formo-phénoliques présentant un caractère de souplesse.

- 2 -

Par ailleurs, le document EP-A-211.799 décrit un liant pour sable de fonderie comprenant :

- une solution aqueuse de résine formo-phénolique fortement alcaline réticulable par un formiate d'alkyle,
- 5 - de 2 à 10 % en poids, par rapport à ladite solution, de glycérine et
- le cas échéant de 1 à 10 % en poids, par rapport à ladite solution, d'un polyéthylène glycol de poids moléculaire compris entre 200 et 600, avec dans ce cas la condition que la somme de la glycérine et du polyéthylène glycol ne dépasse pas 15 % en poids de la solution de
- 10 résine.

Ce liant est incorporé à raison de 1,4 partie pour 100 parties de sable.

Pour résoudre les difficultés exposées précédemment, la présente invention est basée sur la découverte surprenante qu'un caractère

15 de souplesse peut être atteint à l'aide d'une composition associant une résine phénol-aldéhyde thermodurcissable, au moins un glycol, au moins un oligomère ou polymère de température de transition vitreuse peu élevée, miscible avec la résine phénol-aldéhyde et avec le glycol et comportant une fonction terminale susceptible de réagir avec la résine phénol-aldéhyde, et

20 le cas échéant au moins une espèce capable de capter l'aldéhyde résiduel.

Plus précisément un premier objet de la présente invention concerne une composition de résine phénol-aldéhyde souple comprenant, pour 100 parties en poids de composition :

- de 65 à 80 parties en poids environ d'une résine phénol-aldéhyde de
- 25 type résol,
- de 10 à 25 parties en poids environ d'au moins un glycol, et
- de 5 à 12 parties en poids environ d'au moins un oligomère ou polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40°C environ, miscible avec la résine phénol-aldéhyde et avec le glycol et comportant
- 30 au moins une fonction terminale susceptible de réagir avec la résine phénol-aldéhyde.

La résine de type résol présente dans la composition selon l'invention est une résine bien connue obtenue de préférence par condensation, en milieu basique, d'un aldéhyde tel que le furfural ou le

35 formol et d'un phénol dans un rapport molaire aldéhyde/phénol généralement compris entre 0,8 et 1,5 environ. Comme oligomère ou

polymère miscible on peut citer notamment les polyalkylène glycols tels que le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, leurs homologues supérieurs et leurs mélanges en toutes proportions. Le poids moléculaire moyen en nombre de ces polyalkylène glycols est généralement compris entre 150 et 1500 environ, et de préférence entre 700 et 1 500 environ.

Comme glycol présent dans la composition selon l'invention on peut citer notamment l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, leurs homologues supérieurs et leurs mélanges en toutes proportions.

La composition de résine souple selon l'invention peut en outre comprendre au moins une espèce capable de capter l'aldéhyde résiduel, tel que par exemple l'urée. Une telle espèce sera généralement présente en une proportion allant jusqu'à 3 % environ en poids par rapport à la somme des autres constituants de la composition.

Les compositions de résines souples selon l'invention possèdent typiquement des viscosités comprises entre 3 et 100 poises environ à 20°C. Leur taux d'extrait sec, déterminé selon la norme ISO 8618, est généralement compris entre 65 et 85 % environ. Leur taux d'aldéhyde résiduel libre est généralement inférieur à 1 %.

Grâce à la condition de miscibilité de l'oligomère ou polymère de température de transition vitreuse peu élevée avec les autres constituants de la composition de résine souple selon l'invention, celle-ci peut être préparée par simple mélange, dans un ordre d'introduction indifférent, de ses trois constituants principaux et, le cas échéant, du capteur d'aldéhyde résiduel.

Les compositions de résine selon l'invention possèdent des caractéristiques mécaniques, et notamment un allongement à la rupture, très supérieures à celles des résines formo-phénoliques connues, c'est-à-dire ne comprenant pas en combinaison un glycol et un polyalkylène glycol. Elles se caractérisent en particulier par un allongement à la rupture, déterminé selon la norme ISO R 527, qui n'est généralement pas inférieur à 20 % environ et qui peut atteindre jusqu'à 100 % environ.

Un second objet de la présente invention concerne l'application d'une composition de résine souple telle que décrite précédemment à l'obtention d'une composition de mousse phénol-aldéhyde souple comprenant une résine phénol-aldéhyde, au moins un agent tensio-

- 4 -

actif, au moins un agent porogène et au moins un catalyseur acide, caractérisée en ce que comme résine phénol-aldéhyde on utilise une composition comprenant, pour 100 parties en poids :

- 5 - de 65 à 90 parties en poids environ d'une résine phénol-aldéhyde de type résol,
- de 5 à 25 parties en poids environ d'au moins un glycol, et
- de 3 à 12 parties en poids environ d'au moins un oligomère ou polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40°C environ, miscible avec la résine phénol-aldéhyde et avec le glycol et comportant
- 10 au moins une fonction terminale susceptible de réagir avec la résine phénol-aldéhyde.

Dans une telle composition de mousse souple on utilise de préférence, pour 100 parties en poids, de 65 à 80 parties de résine de type résol, de 10 à 25 parties de glycol et de 5 à 12 parties d'oligomère ou

15 polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40°C.

Les ingrédients de la résine phénol-aldéhyde particulière utilisée dans la composition de mousse souple selon l'invention ont été décrits en détail précédemment. Les autres constituants de la composition de mousse souple selon l'invention sont les constituants typiques des

20 mousses phénol-aldéhyde, notamment :

- le catalyseur acide est généralement un acide minéral fort tel que sulfurique, chlorhydrique, phosphorique ou nitrique ou leurs solutions aqueuses concentrées ou bien encore un acide organique fort tel que benzènesulfonique, toluènesulfonique, phénolsulfonique, paratoluènesulfonique, xylenesulfonique, naphtalènesulfonique ou leurs mélanges en
- 25 toutes proportions.
- l'agent tensio-actif est généralement un agent non-ionique tel que le produit de condensation d'oxydes d'alkylène et le cas échéant d'au moins un composé choisi parmi les alkylphénols possédant de 8 à
- 30 12 atomes de carbone dans le groupe alkyle, les acides gras possédant au moins 12 atomes de carbone et les alkylsiloxanes. Comme exemples de tels agents non-ioniques on peut citer notamment des copolymères à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxydes de propylène, de l'huile de ricin ethoxylée et le cas échéant hydrogénée et des produits de condensation
- 35 d'huile de lin ou de ricin et d'oxyde d'éthylène. Des agents tensio-actifs

possédant une partie fluorocarbonée hydrophobe peuvent également être utilisés.

5 - l'agent porogène est généralement un liquide possédant une température d'ébullition à pression atmosphérique de - 50° à + 100°C environ, de préférence 0° à 50°C environ. Les liquides préférés sont des hydrocarbures et des hydrocarbures halogénés tels que le n-pentane, le cyclo-pentane, le 2-méthylbutane, le trichlorofluoro-éthane, le trichlorofluorométhane, le trichlorotrifluoro-éthane $\text{CFCl}_2 - \text{CClF}_2$ et le tétrafluorodichloro-éthane $\text{CF}_3 - \text{CCl}_2\text{F}$. On peut également utiliser le
10 diéthylether ou l'isopropyléther.

La composition de mousse souple selon l'invention comprend généralement, pour 100 parties en poids de résine phénol-aldéhyde :

- de 0,5 à 3 parties en poids environ d'agent tensio-actif,
- de 0,5 à 15 parties en poids environ d'agent porogène et,
- 15 - de 10 à 25 parties en poids environ de catalyseur acide.

La composition de mousse souple selon l'invention peut également comprendre, pour 100 parties en poids de résine phénol-aldéhyde, jusqu'à 15 parties en poids environ d'un épaississant tel que la farine de bois ou le kieselguhr.

20 La composition de mousse souple selon l'invention peut être obtenue en préparant d'abord un mélange de ses quatre constituants principaux puis en versant ce mélange dans un moule et en laissant la réticulation s'opérer. Généralement le moussage commence dès l'addition du catalyseur acide. Les durées, températures et autres conditions
25 réactionnelles sont bien connues de l'homme de l'art.

Dans le cas où la composition de mousse souple selon l'invention est destinée à la stabilisation de voies et de tailles dans les mines d'extraction de charbon ou de métaux, elle est préparée "in situ" par injection en taille, ou dans la voie, du mélange de ses quatre constituants
30 principaux.

Les compositions de mousse souple selon l'invention possèdent un comportement particulièrement avantageux : contrairement aux mousses connues de l'art antérieur, dont la résine phénol-aldéhyde n'est pas associée à la combinaison d'un glycol et d'un oligomère ou polymère tel que
35 précédemment défini, elles sont capables de subir une pression de plusieurs MPa sans altération de leur structure cellulaire et de reprendre leur volume

- 6 -

initial après un certain laps de temps. Ce comportement est différent de celui des mousses formo-phénoliques classiques qui s'écrasent avec destruction de leur structure cellulaire.

5 Par ailleurs les compositions de mousses souples selon l'invention présentent une bonne aptitude au vieillissement. Contrairement aux mousses formo-phénoliques classiques dont le caractère de friabilité et la résistance à la compression augmentent de façon notable au cours du temps, la souplesse des mousses selon l'invention n'évolue pas de façon sensible en fonction du temps.

10 Compte tenu de ces différentes qualités, les compositions de mousse souple selon l'invention trouvent des emplois avantageux dans le soutènement de galeries de mines par projection, ainsi que pour la consolidation de roches dans le domaine des travaux publics - notamment en tunnels - et comme matériaux de calage dans l'industrie de l'emballage.

15 Les exemples ci-après ont pour but d'illustrer l'invention sans intention limitative.

EXEMPLE 1

2 425 g de phénol, 774 g de formol en solution aqueuse à 50 %, 10,3 g de soude en solution aqueuse à 50 % sont introduits à 50°C dans un réacteur muni d'un agitateur mécanique et d'une colonne réfrigérante. La température est portée à 100°C et la réaction se poursuit pendant 60 minutes. La température est alors ramenée à 50°C, la solution neutralisée par 0,25 mole d'acide lactique et concentrée sous vide jusqu'à une viscosité de 180 poises. Au résol ainsi obtenu on additionne 413 g de polypropylène glycol de masse moléculaire moyenne en nombre égale à 1000, 67 g d'urée et 900 g de diéthylène glycol. On obtient alors une composition de résine formo-phénolique réticulable présentant un caractère de souplesse qui sera mis en évidence dans les exemples ci-après.

EXEMPLE 2

30 A partir de la résine formo-phénolique souple obtenue à l'exemple 1, on prépare une mousse en versant à 20°C dans un moule ouvert une composition comprenant :

- 100 parties en poids de la résine de l'exemple 1,
 - 2 parties en poids d'un émulsifiant non ionique constitué d'un condensat d'oxyde d'éthylène et d'huile de lin, commercialisé sous la
- 35 dénomination CEMUSOL B,

- 7 -

- 12 parties en poids d'un catalyseur commercialisé par la société CRAY VALLEY SA sous la dénomination C 2965 et comprenant un mélange de 27,8 % en poids d'acide paratoluènesulfonique à 65 %, de 64,8 % en poids d'acide phénolsulfonique à 70 %, de 3,7 % en poids de résorcinol et de 3,7 % en poids d'eau.
- 10 parties en poids d'un agent porogène constitué de trichlorotrifluoro-éthane $\text{CF}_2\text{Cl}_2 - \text{CCl}_2\text{F}_2$ commercialisé sous la dénomination FORANE 113.

Le moussage, réaction exothermique, est achevé après 20 minutes puis on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. La mousse ainsi obtenue est soumise à un essai de compression conformément à la norme ISO 844 dans lequel on suit l'évolution de la contrainte à la compression (exprimée en KPa) en fonction du taux de compression ϵ (exprimé en %). Cette évolution se traduit par la courbe A sur la figure en annexe. L'échantillon de mousse soumis à l'essai reprend son volume initial en quelques minutes.

EXEMPLE 3 (comparatif)

On reproduit le mode opératoire de l'exemple 1 pour préparer une résine à partir de :

- 2 425 g de phénol,
- 1 161 g de formol,
- 80 g d'urée et
- 319 g d'éthylène glycol.

A partir de cette résine on prépare une mousse en suivant le mode opératoire de l'exemple 2. La mousse obtenue est alors soumise à l'essai de compression selon la norme ISO 844, dont les résultats sont représentés par la courbe B de la figure en annexe. Cette courbe est caractéristique du comportement d'une mousse friable, chaque pic correspondant à la résistance d'une couche de cellules, suivie de l'effondrement de celles-ci. Il n'y a bien sûr pas reprise du volume initial.

EXEMPLE 4

La résine formo-phénolique (100 parties en poids) préparée à l'exemple 1 est mélangée à un catalyseur de réticulation (5 parties en poids) constitué d'un mélange de :

- 81,5 % en poids d'acide paratoluènesulfonique à 65 %,
- 11,7 % en poids d'eau, et

- 8 -

- 6,8 % en poids d'acide phosphorique à 75 %.

La résine ainsi catalysée subit une première cuisson à 50°C pendant 1,5 heure, suivie d'une post-cuisson à 80°C pendant 17 heures.

- Le taux de déformation à la rupture, mesuré sur cette résine réticulée selon la norme ISO R 527, est égal à 84 %.

EXEMPLE 5 (comparatif)

- La résine formo-phénolique préparée à l'exemple 3 est catalysée et réticulée selon le mode opératoire de l'exemple 4. Le taux de déformation à la rupture, mesuré sur cette résine réticulée selon la norme ISO R 527, est égal à 2 %.

EXEMPLE 6

A partir de la résine formo-phénolique souple de l'exemple 1 on prépare à 20°C une composition de mousse comprenant :

- 100 parties en poids de résine,
- 1,4 partie en poids de l'agent porogène FORANE 113,
- 1 partie en poids de l'émulsifiant non-ionique CEMUSOL B, et
- 20,5 parties en poids du catalyseur C 2965.

- Après 20 minutes le moussage est terminé et on laisse le mélange refroidir. La mousse obtenue, d'une densité de 0,25 g/cm³, est caractérisée dans l'essai de compression selon la norme ISO 844 par les valeurs suivantes :

contrainte à 10 % de compression : 86 KPa

contrainte à 90 % de compression : 33 000 KPa

- L'échantillon soumis à la mesure reprend son volume initial en quelques minutes.

EXEMPLE 7

- On reproduit le mode opératoire de l'exemple 1 en remplaçant le polypropylène glycol par une quantité identique de polyéthylène glycol. A partir de la résine ainsi obtenue, qui présente un caractère de souplesse comme celle de l'exemple 1, on prépare une mousse en suivant le mode opératoire de l'exemple 6. La mousse obtenue, d'une densité de 0,28 g/cm³, est caractérisée dans l'essai de compression selon la norme ISO 844 par les valeurs suivantes :

contrainte à 10 % de compression : 5,6 KPa

- contrainte à 90 % de compression : 7 000 KPa

- 9 -

L'échantillon soumis à la mesure reprend son volume initial en quelques minutes.

EXEMPLE 8

2 425 g de phénol, 774 g de formol en solution aqueuse à 50 %
5 et 10,3 g de soude en solution aqueuse à 50 % sont introduits dans un réacteur muni d'un agitateur mécanique et d'une colonne réfrigérante. La température est portée à 100°C et la réaction se poursuit pendant 45 minutes. La température est alors ramenée à 50°C, la solution neutralisée par 0,25 mole d'acide lactique et concentrée sous vide jusqu'à une viscosité
10 de 50 poises. Au résol ainsi obtenu on additionne 413 g de polypropylène glycol de masse moléculaire moyenne en nombre égale à 1000, 67 g d'urée et 900 g de diéthylène glycol.

A partir de la résine souple ainsi obtenue on prépare à 20°C une composition de mousse formo-phénolique comprenant :

- 15 - 100 parties en poids de résine formo-phénolique,
- 1,4 partie en poids de l'agent porogène FORANE 113,
- 1 partie en poids d'émulsifiant non-ionique CEMUSOL B et
- 15,4 parties en poids de catalyseur C 2965.

La mousse obtenue, d'une densité de 0,18 g/cm³, est
20 caractérisée dans l'essai de compression selon la norme ISO 844 par les valeurs suivantes :

contrainte à 10 % de compression : 20,2 KPa

contrainte à 90 % de compression : 2 000 KPa

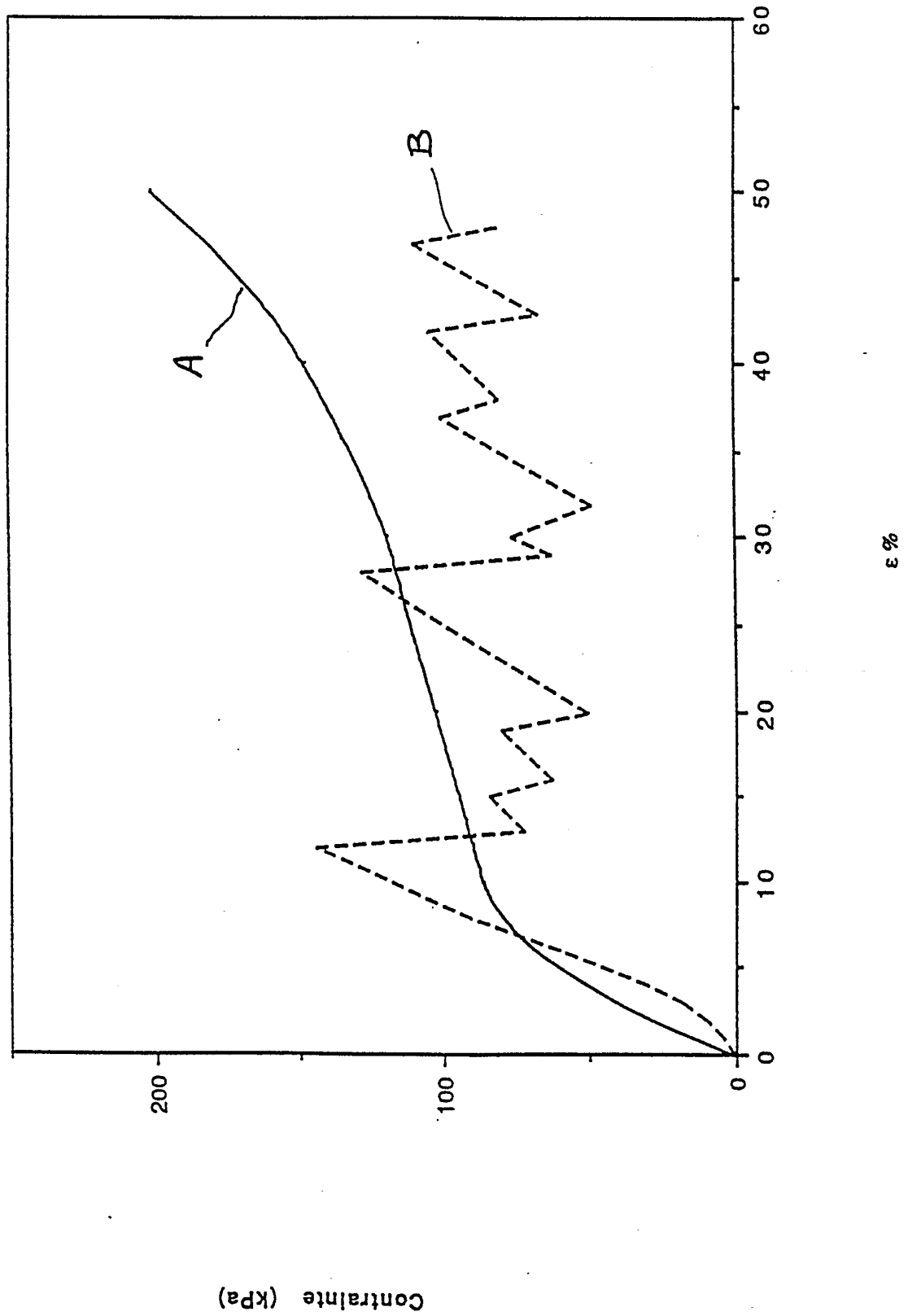
L'échantillon soumis à la mesure reprend son volume initial en
25 quelques minutes.

REVENDEICATIONS

1. Composition de résine phénol-aldéhyde souple comprenant, pour 100 parties en poids de composition :
 - 5 - de 65 à 80 parties en poids d'une résine phénol-aldéhyde de type résol,
 - de 10 à 25 parties en poids d'un glycol,
 - de 5 à 12 parties en poids d'au moins un oligomère ou polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40°C, miscible avec la résine phénol-aldéhyde et avec le glycol et comportant au moins une
 - 10 fonction terminale susceptible de réagir avec la résine phénol-aldéhyde.
2. Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40°C est un polyalkylène glycol.
3. Composition de résine selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40°C est un polyalkylène glycol de
- 15 poids moléculaire moyen compris entre 150 et 1500.
4. Composition de résine selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une espèce capable de capter l'aldéhyde résiduel.
- 20 5. Composition de résine selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite espèce est présente en une proportion allant jusqu'à 3 % en poids par rapport à la somme des autres constituants de la composition.
6. Composition de résine selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que sa viscosité à 20°C est comprise entre 3 et 100 poises.
- 25 7. Composition de résine selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que son allongement à la rupture selon la norme ISO R 527 est compris entre 20 % et 100 %.
- 30 8. Composition de mousse phénol-aldéhyde souple comprenant une résine phénol-aldéhyde, au moins un agent tensio-actif, au moins un agent porogène et au moins un catalyseur acide, caractérisée en ce que comme résine phénol-aldéhyde on utilise une composition comprenant, pour 100 parties en poids :
 - 35 - de 65 à 90 parties en poids d'une résine phénol-aldéhyde de type résol,
 - de 5 à 25 parties en poids d'au moins un glycol,

- 11 -

- de 3 à 12 parties en poids d'au moins un oligomère ou polymère de température de transition vitreuse ne dépassant pas 40°C, miscible avec la résine phénol-aldéhyde et avec le glycol et comportant au moins une fonction terminale susceptible de réagir avec la résine phénol-aldéhyde.
- 5 9. Composition de mousse phénol-aldéhyde souple selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend, pour 100 parties en poids de résine phénol-aldéhyde :
- de 0,5 à 3 parties en poids d'agent tensio-actif,
 - de 0,5 à 15 parties en poids d'agent porogène et,
 - 10 - de 10 à 25 parties en poids de catalyseur acide.
10. Composition de mousse phénol-aldéhyde souple selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, pour 100 parties en poids de résine phénol-aldéhyde, jusqu'à 15 parties en poids d'un épaississant.

FIGURE UNIQUE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5: C08L 61/06; C08J 9/14; C08K 5/21; C08K 5/05; C08K 5/06;
/(C08L 61/06; K5:05; K5:06; K5:21)

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)

Int. Cl. 5: C08L; C08J; C08G; C08K

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 211 799 (HUTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE WERKE GMBH) 25 February 1987 cited in the application see claims 1-3; examples 1-3 -----	1-3
A	WO, A, 8 607 370 (THE DOW CHEMICAL CO) 18 December 1986 cited in the application see claims 1-4 -----	1-3,8,9
A	EP, A, 0 341 569 (GRUBER+WEBER & CO KG) 15 November 1989 see claims 1,10 -----	4,5
A	US, A, 4 150 194 (WATTS, F.G. ET AL.) 17 April 1979 see claims 1,3 ----- -/--	1-3

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 SEPTEMBER 1992 (24.09.92)

Date of mailing of the international search report

19 OCTOBER 1992 (19.10.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00591

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, A, 2 078 228 (COAL IND) 6 January 1982 see claims 1,4,5 -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200591
SA 61284**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0211799	25-02-87	DE-A- 3527086	29-01-87
WO-A-8607370	18-12-86	AU-B- 579644	01-12-88
		AU-A- 4433385	07-01-87
		EP-A, B 0225321	16-06-87
		US-A- 4530939	23-07-85
EP-A-0341569	15-11-89	DE-A- 3815204	16-11-89
US-A-4150194	17-04-79	None	
GB-A-2078228	06-01-82	JP-A- 57025335	10-02-82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 92/00591

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 C08L61/06; C08J9/14; C08K5/21; C08K5/05
C08K5/06; //(C08L61/06; K5:05; K5:06; K5:21)

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée⁸

Système de classification

Symboles de classification

CIB 5

C08L ; C08J ; C08G ; C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté⁹

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰

Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	EP,A,0 211 799 (HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE WERKE GMBH) 25 Février 1987 cité dans la demande voir revendications 1-3; exemples 1-3 ---	1-3
A	WO,A,8 607 370 (THE DOW CHEMICAL CO) 18 Décembre 1986 cité dans la demande voir revendications 1-4 ---	1-3,8,9
A	EP,A,0 341 569 (GRUBER+WEBER &CO KG) 15 Novembre 1989 voir revendications 1,10 ---	4,5
A	US,A,4 150 194 (WATTS,F.G. ET AL.) 17 Avril 1979 voir revendications 1,3 ---	1-3
	-/--	

^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹

"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 postérieurement à la date de dépôt international ou à 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

"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

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 SEPTEMBRE 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19 OCT 1992

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

VOIGTLAENDER R.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie ¹⁵	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	GB,A,2 078 228 (COAL IND) 6 Janvier 1982 voir revendications 1,4,5 ---	1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200591
SA 61284

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 24/09/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0211799	25-02-87	DE-A- 3527086	29-01-87
WO-A-8607370	18-12-86	AU-B- 579644	01-12-88
		AU-A- 4433385	07-01-87
		EP-A, B 0225321	16-06-87
		US-A- 4530939	23-07-85
EP-A-0341569	15-11-89	DE-A- 3815204	16-11-89
US-A-4150194	17-04-79	Aucun	
GB-A-2078228	06-01-82	JP-A- 57025335	10-02-82