

(19)



(11)

EP 3 275 912 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
31.01.2018 Bulletin 2018/05

(51) Int Cl.:
C08G 18/76 (2006.01) **C08G 18/36** (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) **C08G 18/22** (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01) **C08G 18/09** (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **17305850.4**

(22) Date de dépôt: **03.07.2017**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Etats d'extension désignés:

BA ME

Etats de validation désignés:

MA MD

(30) Priorité: **28.07.2016 FR 1670413**

(71) Demandeurs:

- **SOPREMA (SAS)**
67100 Strasbourg (FR)
- **Université de Strasbourg (Etablissement Public National à Caractère Scientifique, Culturel et Professionnel)**
67000 Strasbourg (FR)

• **Centre National de la Recherche Scientifique (Établissement Public National à Caractère Scientifique et Technologique)**
75016 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **ARBENZ, Alice**
01800 Rignieux le Franc (FR)
- **LAURICHESSE, Stéphanie**
67000 STRASBOURG (FR)
- **PERRIN, Rémi**
67530 BOERSCH (FR)
- **BINDSCHEDLER, Pierre Etienne**
77694 Kehl (DE)
- **AVEROUS, Luc**
67370 WIVERSHEIM (FR)

(74) Mandataire: **Nuss, Laurent et al**
Cabinet Nuss
10, rue Jacques Kablé
67080 Strasbourg Cedex (FR)

(54) **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE MOUSSE POLYURÉTHANE-MODIFIÉE, MOUSSE OBTENUE ET UTILISATIONS**

(57) La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une mousse polyuréthane-modifiée isocyanurate dite « PUIR », caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- a) fournir une huile ou un mélange d'huiles dont au moins 50 % en poids des acides gras ont une chaîne carbonée en C18 ou plus et dont les acides gras présentent un indice d'iode global I_{iode} d'au moins 100 g d'I₂ / 100 g,
- b) époxyder au moins 50 % des doubles liaisons présentes dans ladite huile ou ledit mélange afin de former les époxydes correspondants,
- c) faire réagir directement, in situ, les époxydes obtenus

précédemment avec des groupements isocyanates ou diisocyanates pour obtenir des dérivés d'oxazolidones correspondants, ce sans passer par la formation intermédiaire de polyols issus des époxydes, en présence d'au moins un catalyseur adapté et d'au moins un agent gonflant, ce afin d'obtenir ladite mousse polyuréthane-modifiée isocyanurate "PUIR".

Elle concerne également les mousses « PUIR » susceptibles d'être obtenue par la mise en oeuvre du procédé et leurs utilisations, comme matériau d'isolation rigide, en particulier comme matériau ou panneaux d'isolation rigides pour toitures.

EP 3 275 912 A1

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine de la fabrication de mousses de type polyuréthane et leurs utilisations, en particulier dans le domaine de l'isolation, notamment pour l'isolation thermique des bâtiments, et en particulier les produits isolants sous forme de mousses rigides et les panneaux isolants rigides qui en découlent.

[0002] Les matériaux actuellement utilisés dans le domaine de l'isolation sont principalement réalisés à base de polymères dérivés du pétrole.

[0003] Or, les mousses d'isolation synthétiques actuelles présentent des inconvénients pénalisants dans le contexte du développement durable.

[0004] En effet, ces produits connus utilisent des matériaux dérivés des matières premières fossiles et non renouvelables, nécessitent des quantités d'énergie importantes pour leur obtention et leur transformation, et/ou sont difficilement, voire non recyclables.

[0005] Plus précisément, l'utilisation de matières synthétiques implique souvent l'utilisation de matériaux ou de dérivés organiques issus de la pétrochimie avec de nombreuses et coûteuses étapes de production.

[0006] Ces différents facteurs négatifs sont particulièrement pénalisants dans le cadre de l'ICV (Inventaire du Cycle de Vie) de produits, et confèrent à ces derniers un résultat d'ACV (Analyse du Cycle de Vie) très peu favorable. En effet, l'impact sur les émissions de gaz à effet de serre (GWP) d'une mousse d'isolation synthétique (XPS, PSE ou PU) est environ 10 fois plus élevé que celui des isolants naturels (fibres de bois, ouate de cellulose) : 200 g eq. CO₂ / 20 g eq. CO₂ pour une résistance thermique et une application équivalente (source : FDES présentes sur la base INIES en juin 2016).

[0007] Par ailleurs, la volatilité des cours du pétrole a également un impact direct sur les coûts des matières premières utilisées.

[0008] On connaît depuis fort longtemps l'utilisation de mousses polyuréthane (PU) synthétiques dans le domaine de l'isolation. Ces dernières sont issues de la réaction entre des isocyanates et des polyols en présence d'un agent gonflant.

[0009] Dans les procédés de fabrication de ces mousses actuellement mis en oeuvre, on peut déjà utiliser des matières naturelles renouvelables à la place du ou d'une partie des matières issues de ressources fossiles ou des produits pétroliers dérivés.

[0010] En particulier, on connaît l'utilisation d'huiles végétales que l'on traite pour les transformer en polyols. Les huiles végétales sont majoritairement constituées par les triglycérides qui sont des triesters d'acides gras et de glycérol. La formule chimique générale est la suivante (Figure 1) :

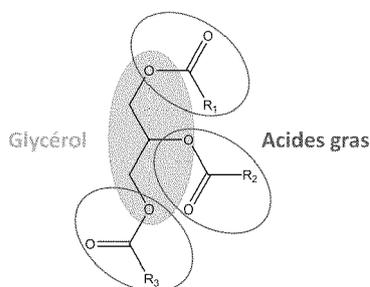


Figure 1. Structure d'un triglycéride avec R₁, R₂ et R₃ les différentes chaînes grasses.

[0011] La composition des acides gras dans les triglycérides varie et dépend de la source végétale, de la saison et des conditions de cultures (humidité, ensoleillement, nature du sol...).

[0012] Les huiles les plus couramment utilisées comme les huiles de soja, de lin, de colza ou de tournesol sont essentiellement composées d'acides gras possédant une chaîne aliphatique de 18 carbones. Par ailleurs, la position des insaturations varie ainsi que leur nombre. Ces doubles liaisons ont un impact sur les propriétés chimiques et physiques des huiles.

[0013] Pour pouvoir caractériser le nombre d'insaturations présentes dans un triglycéride, l'indice d'iode est utilisé. Il est déterminé par le dosage des doubles liaisons par l'iode. La méthode expérimentale classique de mesure de l'indice d'iode I_{iode} est la « Méthode de Wijs ». Les huiles peuvent ainsi être classées selon trois catégories en fonction de la valeur cet indice (Table 1).

Table 1. Classement des huiles végétales en fonction de leur indice d'iode

Type d'huile	Indice d'iode I_{iode}	Exemple
siccative	$I_{\text{iode}} > 170$	Huile de lin, algale
semi-siccative	$170 > I_{\text{iode}} > 100$	Huile de soja
non siccative	$100 > I_{\text{iode}}$	Huile de palmiste

[0014] En fonction de leur origine, les huiles végétales ont des compositions différentes en acides gras et donc un indice d'acide différent (Table 2). La caractéristique structurale la plus importante, ainsi que le site réactif des huiles, sont les insaturations.

Table 2. Composition d'acides gras d'huiles industrielles (végétales et de micro algues).

Type acide gras %	10:0	12:0	14:0	14:1	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	20:5	a u t r e s	
Huiles céréalières	Colza	-	-	0,5	-	4	-	1	60	20	9	2	-	-	-
	Tournesol	-	-	-	-	6	-	4	28	61	-	-	-	-	-
	Palmiste	5	50	15	-	7	-	2	15	1	-	-	-	-	-
	Lin	-	-	-	-	5	-	4	22	15	52	-	-	-	-
	Soja	-	-	-	-	10	-	5	21	53	8	0,5	-	-	-
Huiles de microalgues	<i>Chlorella</i>	-	-	-	-	31	2	4	43	11	6	0,5	0,5	-	-
	<i>Pavlova</i>	33	-	-	-	18	11	-	4	1	-	-	-	29	5
	<i>Spirulina</i>	-	-	3	6	31	6	-	2	48	-	-	-	-	5

[0015] L'utilisation d'huile végétale pour faire des polymères n'est pas nouvelle. Cependant, durant ces dernières années, une problématique spécifique liée à la compétition d'une partie de cette ressource avec l'alimentaire est apparue. Cette problématique a favorisé l'émergence des microalgues comme sources de triglycérides.

[0016] Les principales raisons pour lesquelles les microalgues représentent un intérêt supplémentaire par rapport aux cultures végétales sont :

- (i) Une efficacité améliorée couplée à une réduction des coûts : les coûts de récolte et de transport sont généralement plus bas que ceux pour les cultures céréalières.
- (ii) La culture des microalgues n'entre pas en compétition avec d'autres cultures utilisées pour la production alimentaire et elle demande une surface plus modérée comparé à d'autres sources. Les microalgues peuvent être cultivées dans des environnements totalement inadaptés pour d'autres récoltes et produisent souvent un rendement bien supérieur.
- (iii) La plupart des microalgues ont des taux de lipides compris entre 20 et 50 % de leur poids sec et le temps nécessaire pour doubler la quantité de biomasse varie de 4h à quelques jours.
- (iv) D'autres produits que les lipides tels que des sucres, des protéines, etc. peuvent être valorisés. De plus, cette culture ne nécessite ni herbicides, ni pesticides.
- (v) Les microalgues peuvent fixer le CO_2 participant ainsi à la réduction des taux atmosphériques.

[0017] La quasi-totalité des transformations de triglycérides en polyols commence par une extraction des acides gras

puis des modifications chimiques de ces acides gras en vue d'y greffer des fonctions hydroxyle (alcool). Les principales voies de modifications sont les suivantes :

- Polyols préparés par époxydation suivie de l'ouverture de cycle :

Généralement, les polyols dérivés des huiles végétales sont préparés par une époxydation suivie d'une ouverture de cycle. Les propriétés finales des PU obtenus à partir de ces polyols dépendent de nombreux paramètres tels que la composition en acides gras des triglycérides, le pourcentage d'époxydation (lors du passage par les époxydes), et enfin, la position et le nombre de fonctions OH.

- Polyols préparés par hydroformylation et réduction :

Contrairement à l'ouverture des époxydes qui donne des alcools secondaires, l'hydroformylation permet de synthétiser des alcools primaires qui sont plus réactifs que ceux qui sont secondaires.

Polyols obtenus par ozonolyse et réduction :

Par cette voie, les polyols obtenus sont composés au maximum de trois OH par triglycéride puisque situés au bout de chaque chaîne grasse.

[0018] On fait ensuite réagir de façon classique les fonctions hydroxyle des polyols présentes avec des groupements isocyanate pour former des polyuréthanes, par exemple sous forme de mousses qui s'expansent grâce à la présence d'un agent gonflant (chimique ou physique) et se qui rigidifient par la suite pour former l'isolant désiré.

[0019] Un dérivé de ces mousses en polyuréthane est la mousse de polyisocyanurate. La différence entre les deux réside essentiellement dans le ratio entre les fonctions alcool et isocyanate utilisé (ratio de 1/1 pour les polyuréthanes et 1/3 pour les polyisocyanurates). Les mousses de polyisocyanurate ont des propriétés de tenue au feu améliorées.

[0020] Toutefois, ces procédés de transformation des huiles végétales en polyols présentent plusieurs inconvénients dans la mesure où ils sont complexes et donc relativement coûteux car difficilement contrôlables en termes de rendements et de pureté des produits obtenus.

[0021] De façon inattendue et surprenante, les inventeurs de la présente demande ont découvert qu'il était possible de fabriquer des mousses polyuréthane-modifiée isocyanurate dite « PUIR » directement à partir d'huiles sans devoir passer nécessairement soit, par des étapes d'extraction des acides gras puis par une étape de formation de polyols en hydroxylant lesdits acides gras, soit par l'époxydation des huiles puis l'ouverture des cycles époxy.

[0022] De plus, l'utilisation d'huiles spécifiques permet d'obtenir des mousses particulièrement avantageuses, notamment lorsqu'on utilise des huiles issues de microalgues. En effet, ces huiles ont des profils en termes de longueurs des chaînes carbonées des acides gras et en termes d'insaturations (nombre et/ou emplacements des doubles liaisons sur les branches hydrocarbonées desdits acides gras) particulièrement intéressantes pour fabriquer les mousses souhaitées, à fort degré de réticulation, ce sans faire appel à des produits synthétiques comme ceux issus du pétrole et tout en conservant des propriétés physico-chimiques satisfaisantes voire améliorées pour les mousses obtenues.

[0023] Prenant le contre-pied des procédés classiques, la présente invention propose donc un procédé de fabrication d'une mousse polyuréthane-modifiée isocyanurate dite « PUIR », caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- a) fournir une huile ou un mélange d'huiles dont au moins 50 % en poids des acides gras ont une chaîne carbonée en C18 ou plus et dont les acides gras présentent un indice d'iode global (I_{iode}) d'au moins 100 g d' I_2 / 100 g, de préférence d'au moins 125 g d' I_2 / 100 g et plus préférentiellement d'au moins 150 g d' I_2 / 100 g,
- b) époxyder au moins 50 % des doubles liaisons présentes dans ladite huile ou ledit mélange afin de former les époxydes correspondants,
- c) faire réagir directement, in situ, les huiles époxydées obtenues précédemment avec des groupements isocyanates ou diisocyanates pour obtenir des dérivés d'oxazolidones correspondants, ce sans passer par la formation intermédiaire de polyols issus des époxydes, en présence d'au moins un catalyseur adapté et d'au moins un agent gonflant, ce afin d'obtenir ladite mousse polyuréthane-modifiée isocyanurate "PUIR".

[0024] Avantageusement, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'huile utilisée à l'étape a) est une huile présentant au moins 25 % en poids d'acides gras avec une chaîne carbonée au moins en C20 (c'est-à-dire des chaînes avec au moins 20 atomes de carbone) et dont les acides gras présentent un indice d'iode global I_{iode} d'au moins 200 g d' I_2 / 100 g.

[0025] Selon une autre caractéristique, l'huile utilisée à l'étape a) comprend au moins une huile obtenue à partir d'au

moins une microalgue.

[0026] Avantageusement, la ou les microalgues sont choisies dans le groupe formé par : schizochytrium sp., chlorella sp., porphyridium cruentum, pavlova et spirulina.

[0027] Selon un autre mode de réalisation, l'huile utilisée à l'étape a) comprend au moins une huile végétale, de préférence de l'huile de colza, de l'huile de tournesol, de l'huile de lin et/ou de l'huile de soja.

[0028] Selon une variante, l'étape b) d'époxydation se fait à chaud, à une température comprise entre 40 °C et 100 °C pendant au moins 2 heures en utilisant un mélange d'eau oxygénée et d'acide acétique.

[0029] La méthode utilisée pour réaliser l'époxydation consiste à former de l'acide peracétique in-situ par la réaction entre l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène. Cette dernière est avantageusement catalysée par une résine échangeuse d'ions à 60 °C dans du toluène durant 12 h (Figure 2). Les taux de conversion en époxydes peuvent alors atteindre près de 100 %.

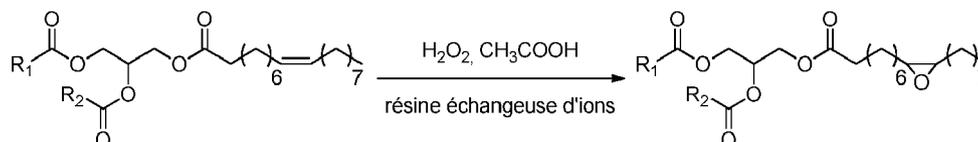


Figure 2. Synthèse de triglycérides époxydés.

[0030] Un autre procédé couramment utilisé fait réagir de l'acide peroxyacétique et l'acide peroxyformique sur les huiles végétales. Ce procédé permet d'atteindre des taux de conversion proche de 90 %.

[0031] De façon préférée, l'étape c) se fait à température ambiante, soit environ 20 °C, c'est-à-dire sans chauffage, l'exothermie de la réaction permettant à elle seule d'initier la réaction de formation des oxazolidones.

[0032] En effet, lorsque des fonctions isocyanate sont chauffées en présence de groupements époxydes, des cycles oxazolidones peuvent se former en même temps que la formation d'isocyanurates et l'homopolymérisation des époxydes. On sait que les principales réactions se font les unes après les autres au fur et à mesure que la température augmente : dans un premier temps à lieu la formation d'isocyanurates (Figure 3, réaction 1), ensuite la réaction entre les époxydes et les isocyanates se produit pour donner les cycles oxazolidones (Figure 3, réaction 2), enfin les isocyanurates se décomposent en réagissant avec les époxydes pour former des cycles oxazolidones (Figure 3, réaction 3).

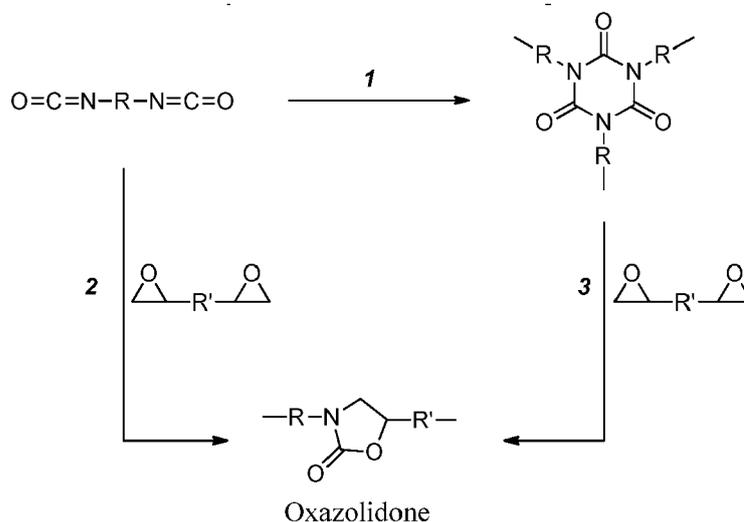


Figure 3. Formation des oxazolidones

[0033] Les catalyseurs utilisés couramment pour ce type de réaction sont l'imidazole et les amines tertiaires.

[0034] Selon un autre mode de réalisation, on ajoute à l'étape c) un ou plusieurs polyols extérieurs.

[0035] Avantageusement, les groupements isocyanates ou diisocyanates de l'étape c) sont fournis par des isocyanates ou diisocyanates aromatiques, notamment du MDI ou du TDI.

[0036] La présente invention a également pour objet une mousse « PUIR » susceptible d'être obtenue par la mise en

oeuvre du procédé selon l'invention.

[0037] De façon remarquable, la mousse « PUIR » obtenue par la mise en oeuvre du procédé selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle contient au moins 10 % en masse d'une huile issue de microalgue(s).

[0038] Par ailleurs, la mousse « PUIR » obtenue par la mise en oeuvre du procédé selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle présente un taux de cellules fermées supérieur à 90 %.

[0039] Enfin, la présente invention a encore pour objet l'utilisation d'une mousse « PUIR » selon l'invention comme matériau d'isolation rigide, en particulier comme matériau d'isolation thermique rigide pour toitures, de préférence sous forme de panneaux d'isolation thermique rigides.

[0040] L'invention sera mieux comprise, grâce à la description ci-après, qui se rapporte à des modes de réalisation préférés, donnés à titre d'exemples non limitatifs.

[0041] Le fait d'utiliser une huile d'origine renouvelable avec peu de transformation et peu ou pas du tout de polyols synthétiques permet notamment :

- (i) d'améliorer l'analyse de cycle de vie et la fiche de données environnementales des membranes d'étanchéité,
- (ii) d'être en parfaite adéquation avec la prise de conscience sociétale sur l'environnement (Grenelle de l'environnement),
- (iii) d'être indépendant de l'approvisionnement et du prix de ressources fossiles,
- (iv) d'utiliser des ressources renouvelables disponibles, en particulier des ressources qui n'entrent pas en compétition avec des denrées utilisés dans d'autres domaines, en particulier dans l'alimentation humaine et/ou animale (soja, maïs, tournesol...),
- (v) d'avoir des matériaux stables thermiquement à plus haute température, ceci étant dû au fait que les liaisons oxazolidone sont thermiquement plus stables que les liaisons uréthane ou isocyanurate, et
- (vi) d'avoir des prix de mousses réduits.

[0042] Les composés réactifs (insaturations sur les chaînes des acides gras) présents dans les huiles naturelles utilisées ont donc l'avantage de provenir de ressources renouvelables, disponibles en quantité industrielle et à des prix compétitifs, ces composés étant, par exemple, présents en grande proportion dans les huiles de colza ou les microalgues des familles des schizochytrium ou des spirulines.

EXEMPLES : Fabrication d'une mousse selon l'invention

Epoxydation d'huiles naturelles renouvelables :

[0043] Choix des huiles : Huile de Colza « Radia 6101 » de la société Oleon avec un $I_{\text{iode}} = 133 \text{ g d'I}_2 / 100 \text{ g}$ et huile extraite de la microalgue schizochytrium sp. avec un I_{iode} de $266 \text{ g d'I}_2 / 100 \text{ g}$.

Les huiles sont totalement epoxydées de façon classique par la méthode de formation in-situ de l'acide paracétique selon le procédé suivant :

Dans un réacteur sont mélangés les huiles avec du toluène, de l'Amberlite IR-120 H (résine échangeuse de cations) et de l'acide acétique. Les ratios molaires entre les insaturations de l'huile /Amberlite/ acide acétique sont les suivants : 1/0,5/0,5 La solution est agitée à 70 °C et 1,5 mol d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % est lentement ajoutée au milieu. Une fois ajoutée, la solution est agitée pendant 7h à 70 °C. Les étapes de purification, filtration puis évaporation du solvant sont ensuite réalisées. Nous obtenons ainsi des huiles de colza ou d'algues epoxydées (respectivement HCE et HAE).

Réalisation de la mousse :

[0044] L'isocyanate utilisé est un pMDI de la société Wanhua (Wannate PM-700). On commence par mélanger (en % massiques de la formule totale) avec un mélangeur à hélice, l'huile epoxydée susvisée, un éventuel polyol avec un tensioactif siliconé (1 %) avec des catalyseurs DMCHA et de l'octoate de potassium (0,8 %), un agent gonflant physique tel que l'isopentane (6 %) ainsi qu'un agent gonflant chimique tel que l'eau (0,5 %). Une fois l'émulsion réalisée, on rajoute l'isocyanate dans un ratio molaire Epoxy - hydroxyle éventuel / isocyanate = 3.

Le moussage se fait librement. La réactivité et les caractéristiques des mousses sont comparées à une mousse de référence faite avec le polyol de glycérol oxypropylé (PO) connu sous la dénomination « ADIANSOL GO 360 » de la société CECA.

EP 3 275 912 A1

Résultats :

[0045]

	Référence : Polyol (PO)	Ratio PO / HCE : 75/25	Ratio PO /HAE : 75/25	Ratio PO /HAE : 10/90	
5	Teneur en biosourcé de la mousse	4	9	8	29
10	Temps de crème (s)	20	24	22	34
	Temps de fil (s)	129	165	160	225
	Temps hors poisse (s)	238	450	375	535
15	Taux de cellules fermées (%)	93	92	93	85
	Taille médiane des cellules (μm)	374	441	379	450
	Stabilité thermique ($^{\circ}\text{C}$) pic ATG sous azote	310	330	335	350

20 [0046] Dans les conditions industrielles d'une ligne de production de panneaux isolants en mousse rigide, les composants sont mélangés dans une tête haute pression (200 bars) à 18 °C. Le mélange est répandu sur un parement en aluminium de 75 μm et entre dans une zone de conformation de l'épaisseur. Un parement aluminium est déroulé en surface de la mousse afin d'avoir un panneau d'isolation thermique de type connu sous la dénomination « Efigreen Acier » de la société SOPREMA.

25 [0047] De façon avantageuse, on utilise la mousse obtenue dans un panneau rigide d'isolation thermique pour des applications dans le bâtiment. Ce dernier peut être utilisé à son tour pour isoler des sols, murs ou toitures, etc.

30 [0048] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

Revendications

35 1. Procédé de fabrication d'une mousse polyuréthane-modifiée isocyanurate dite « PUIR », **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

- 40 - a) fournir une huile ou un mélange d'huiles dont au moins 50 % en poids des acides gras ont une chaîne carbonée en C18 ou plus et dont les acides gras présentent un indice d'iode global I_{iode} d'au moins 100 g d' I_2 / 100 g, de préférence d'au moins 125 g d' I_2 / 100 g et plus préférentiellement d'au moins 150 g d' I_2 / 100 g,
- b) époxyder au moins 50 % des doubles liaisons présentes dans ladite huile ou ledit mélange afin de former les époxydes correspondants,
- c) faire réagir directement, in situ, les huiles époxydées obtenues précédemment avec des groupements isocyanates ou diisocyanates pour obtenir des dérivés d'oxazolidones correspondants, ce sans passer par la formation intermédiaire de polyols issus des époxydes, en présence d'au moins un catalyseur adapté et d'au moins un agent gonflant, ce afin d'obtenir ladite mousse polyuréthane-modifiée isocyanurate "PUIR".

50 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'huile utilisée à l'étape a) est une huile présentant au moins 25 % en poids d'acides gras avec une chaîne carbonée en au moins C20 et dont les acides gras présentent un indice d'iode global I_{iode} d'au moins 200 g d' I_2 / 100 g.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'huile utilisée à l'étape a) comprend au moins une huile obtenue à partir d'au moins une microalgue.

55 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce la ou les microalgues sont choisies dans le groupe formé par : schizochytrium sp., chlorella sp., porphyridium cruentum, pavlova et spirulina.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'huile utilisée à l'étape a) comprend

EP 3 275 912 A1

au moins une huile végétale, de préférence de l'huile de colza, de l'huile de tournesol, de l'huile de lin et/ou de l'huile de soja.

- 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'étape c) se fait à température ambiante, soit à environ 20 °C.
- 10
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'étape b) d'époxydation se fait à chaud, à une température comprise entre 40 °C et 100 °C pendant au moins 2 heures en utilisant un mélange d'eau oxygénée et d'acide acétique.
- 15
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'on ajoute à l'étape c) un ou plusieurs polyols extérieurs.
- 20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** les groupements isocyanates ou diisocyanates de l'étape c) sont fournis par des isocyanates ou diisocyanates aromatiques.
- 25
10. Mousse « PUIR » susceptible d'être obtenue par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 30
11. Mousse « PUIR » obtenue par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'**elle contient au moins 10 % en masse d'une huile issue de microalgue(s).
- 35
12. Mousse « PUIR » obtenue par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'**elle présente un taux de cellules fermées supérieur à 90 %.
- 40
- 45
- 50
- 55
13. Utilisation d'une mousse « PUIR » selon la revendication 10, 11 ou 12 comme matériau rigide d'isolation, en particulier comme matériau d'isolation thermique rigide pour toitures, de préférence sous forme de panneaux d'isolation thermique rigides.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 17 30 5850

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2009/045926 A1 (STEPAN CO [US]; LAMBERT TIMOTHY L [US]; HICKEY LEO F [US]; YAO CHUNHUA) 9 avril 2009 (2009-04-09) * alinéas [0003] - [0008], [0010], [0019] - [0024], [0056] - [0058], [0059] - [0061] * * alinéas [0080] - [0082], [0087] - [0088], [0092] - [0093], [0140] * * exemples 4-5 * * revendications 75-80 * -----	1-13	INV. C08G18/76 C08G18/36 C08G18/00 C08G18/22 C08G18/18 C08G18/09 C08G101/00
A	EP 2 881 413 A1 (LATVIJAS UNIVERSITATES AGENTURA LATVIJAS UNIVERSITATES POLIMERU MEHANI) 10 juin 2015 (2015-06-10) * alinéas [0001], [0009], [0010], [0013], [0016] - [0055] * -----	1-13	
A	US 2013/337208 A1 (WEGENER DIRK [DE] ET AL) 19 décembre 2013 (2013-12-19) * alinéas [0002], [0041], [0057] - [0061] * * exemples 1-2, 5-6, 8 * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C08G C08J
2 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 6 novembre 2017	Examineur Lartigue, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 17 30 5850

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne 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.

06-11-2017

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009045926 A1	09-04-2009	CA 2701044 A1	09-04-2009
		EP 2195384 A1	16-06-2010
		US 2010240785 A1	23-09-2010
		US 2013090399 A1	11-04-2013
		WO 2009045926 A1	09-04-2009

EP 2881413 A1	10-06-2015	AUCUN	

US 2013337208 A1	19-12-2013	CN 103391954 A	13-11-2013
		EP 2651997 A1	23-10-2013
		ES 2549442 T3	28-10-2015
		RU 2013132315 A	20-01-2015
		US 2013337208 A1	19-12-2013
		WO 2012080185 A1	21-06-2012

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82