Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2720920 A1 2009/11/12

(21) 2 720 920

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/04/10
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/11/12
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/10/06
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2009/050653
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/136105
(30) Priorité/Priority: 2008/04/11 (FR0802015)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C03C 25/34* (2006.01), *C03C 25/14* (2006.01), *C08K 5/04* (2006.01), *C08K 5/16* (2006.01), *C08K 5/17* (2006.01), *C08K 5/544* (2006.01), *C08L 61/10* (2006.01), *C08L 61/34* (2006.01), *C09J 161/06* (2006.01), *C09J 161/10* (2006.01), *C09J 161/14* (2006.01), *C09J 161/34* (2006.01), *E04B 1/74* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
SAINT-GOBAIN ISOVER, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
PONS Y MOLL, OLIVIER, FR;
JAFFRENNOU, BORIS, FR;
DOUCE, JEROME, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES MINERALES ET PRODUITS RESULTANTS
(54) Title: SIZING COMPOSITION FOR MINERAL FIBERS AND RESULTING PRODUCTS

(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention se rapporte à une composition d'encollage pour fibres minérales, notamment de verre ou de roche, contenant une résine phénolique liquide présentant un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,1 % en poids total de liquide et un composé apte à réagir avec le formaldéhyde libre. La résine phénolique liquide est de préférence constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol- formaldéhyde-amine et présente une diluabilité à l'eau, à 200C, au moins égale à 1000 %. Elle a également pour objet les produits isolants à base de fibres minérales traitées par ladite composition d'encollage.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
12 novembre 2009 (12.11.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/136105 A3

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 25/34 (2006.01) *C09J 161/06* (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01) *C09J 161/14* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/050653

(22) Date de dépôt international :
10 avril 2009 (10.04.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0802015 11 avril 2008 (11.04.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **SAINT-GOBAIN ISOVER** [FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PONS Y MOLL, Olivier** [FR/FR]; 256 rue de Crèvecoeur, Hameau de Ronquerolles, F-60600 Agnetz (FR). **JAFFRENNOU, Boris** [FR/FR]; 33 rue des Alouettes, F-75019 Paris (FR). **DOUCE, Jérôme** [FR/FR]; 135 Boulevard Magenta, F-75010 Paris (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39 Quai Lucien Lefranc, F-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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale :
7 janvier 2010

WO 2009/136105 A3

(54) Title : SIZING COMPOSITION FOR MINERAL FIBERS AND RESULTING PRODUCTS

(54) Titre : COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES MINERALES ET PRODUITS RESULTANTS

(57) Abstract : The present invention relates to a sizing composition for mineral fibers, especially glass fibers or rock fibers, containing a liquid phenolic resin having a free formaldehyde content of less than or equal to 0.1% by total weight of liquid and a compound capable of reacting with the free formaldehyde. The liquid phenolic resin is preferably mainly composed of condensates of phenol-formaldehyde and of phenol-formaldehyde-amine and has a water dilutability, at 20°C, at least equal to 1000%. Another subject of the invention is the insulating products based on mineral fibers treated with said sizing composition.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à une composition d'encollage pour fibres minérales, notamment de verre ou de roche, contenant une résine phénolique liquide présentant un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,1 % en poids total de liquide et un composé apte à réagir avec le formaldéhyde libre. La résine phénolique liquide est de préférence constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol- formaldéhyde-amine et présente une diluabilité à l'eau, à 200C, au moins égale à 1000 %. Elle a également pour objet les produits isolants à base de fibres minérales traitées par ladite composition d'encollage.

COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES MINERALES ET PRODUITS RESULTANTS

L'invention se rapporte à une composition d'encollage à bas taux de formaldéhyde libre pour fibres minérales, notamment de verre ou de roche. La composition d'encollage comprend une résine obtenue par condensation de phénol, de formaldéhyde et d'amine en présence d'un catalyseur basique, et un piégeur de formaldéhyde.

L'invention concerne aussi les produits isolants à base de fibres minérales traitées par ladite composition d'encollage.

Les produits d'isolation à base de fibres minérales peuvent être formés à partir de fibres obtenues par différents procédés, par exemple selon la technique connue du fibrage centrifuge interne ou externe.

La centrifugation interne consiste à introduire la matière en fusion (en général du verre ou une roche) dans un dispositif centrifuge comprenant une multitude de petits orifices, la matière étant projetée vers la paroi périphérique du dispositif sous l'action de la force centrifuge et s'en échappant sous la forme de filaments. A la sortie du dispositif centrifuge, les filaments sont étirés et entraînés par un courant gazeux ayant une température et une vitesse élevées, vers un organe récepteur pour former une nappe de fibres.

La centrifugation externe consiste, elle, à déverser la matière en fusion à la surface périphérique externe d'organes rotatifs appelés rotors, d'où la fusion est éjectée sous l'action de la force centrifuge. Des moyens d'étirage par courant gazeux et de collecte sur un organe de réception sont également prévus.

Pour assurer l'assemblage des fibres entre elles et permettre à la nappe d'avoir de la cohésion, on projette sur les fibres, à la sortie du dispositif centrifuge, une composition d'encollage contenant une résine thermodurcissable. La nappe de fibres revêtues de l'encollage est soumise à un traitement thermique (à une température généralement supérieure à 100°C) afin d'effectuer la polycondensation de la résine et obtenir ainsi un produit d'isolation thermique et/ou acoustique ayant des propriétés spécifiques,

notamment une stabilité dimensionnelle, une résistance à la traction, une reprise d'épaisseur après compression et une couleur homogène.

La composition d'encollage est le plus souvent pulvérisée sur les fibres. De manière générale, la composition d'encollage renferme la résine, qui se présente habituellement sous la forme d'une solution aqueuse, des additifs tels que de l'urée, des silanes, des huiles minérales, de l'ammoniaque et un catalyseur de polycondensation, et de l'eau.

Les propriétés de la composition d'encollage dépendent en grande partie des caractéristiques de la résine. Du point de vue de l'application, il est nécessaire que la composition d'encollage présente une bonne aptitude à la pulvérisation et puisse se déposer à la surface des fibres afin de les lier efficacement. L'aptitude à la pulvérisation est directement liée à la capacité que possède la résine à pouvoir être diluée dans une grande quantité d'eau et à rester stable dans le temps.

On caractérise l'aptitude à la dilution par la « diluabilité » que l'on définit comme étant le volume d'eau déionisée qu'il est possible, à une température donnée, d'ajouter à une unité de volume de la solution aqueuse de résine avant l'apparition d'un trouble permanent. On considère généralement qu'une résine est apte à être utilisée en tant qu'encollage lorsque sa diluabilité est égale ou supérieure à 1000 %, à 20°C.

La préparation de la composition d'encollage est généralement effectuée au moment de l'emploi en mélangeant la résine et les additifs mentionnés précédemment. Il est important que la résine reste stable pendant un laps de temps donné avant d'être utilisée dans la composition d'encollage, notamment pendant au moins 8 jours à une température de l'ordre de 12 à 18°C et que sa diluabilité au terme de cette période soit supérieure ou égale à 1000 %, à 20°C, de préférence supérieure ou égale à 2000 % (diluabilité infinie).

Par ailleurs, les compositions d'encollage sont soumises à des dispositions réglementaires strictes qui font que la résine doit contenir - et générer lors de l'étape d'encollage ou ultérieurement lors de la cuisson du produit d'isolation - le moins possible de composés considérés comme pouvant nuire à la santé humaine ou à l'environnement.

Les résines thermodurcissables les plus couramment utilisées dans les compositions d'encollage sont des résines phénoliques appartenant à la famille des résols. Outre leur bonne aptitude à réticuler dans les conditions thermiques précitées, ces résines sont très solubles dans l'eau, possèdent une bonne affinité pour les fibres minérales, notamment en verre, et sont relativement peu coûteuses.

Ces résines sont obtenues par condensation de phénol et de formaldéhyde, en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol généralement supérieur à 1 de manière à favoriser la réaction entre le phénol et le formaldéhyde et à diminuer le taux de phénol résiduel dans la résine.

Pour réduire la quantité de formaldéhyde résiduel, il est connu d'ajouter dans la résine une quantité suffisante d'urée qui réagit avec le formaldéhyde libre en formant des condensats urée-formaldéhyde (voir EP 0 148 050 A1). La résine obtenue renferme des condensats de phénol-formaldéhyde et d'urée-formaldéhyde, présente un taux de formaldéhyde libre et de phénol libre, exprimé en poids total de liquide, inférieur ou égal à 3 % et 0,5 %, respectivement, et a une diluabilité à l'eau au moins égale à 1000 %.

Si la quantité de phénol résiduel est acceptable, en revanche la quantité de formaldéhyde résiduel est trop élevée pour satisfaire les contraintes réglementaires actuelles.

En outre, il a été constaté que la résine n'est pas stable dans les conditions du traitement thermique auxquelles les fibres encollées sont soumises pour que la résine réticule et lie efficacement les fibres dans le produit isolant final. Aux températures habituelles mises en œuvre dans l'étuve, en général supérieures à 100°C, les condensats urée-formaldéhyde sont dégradés et libèrent du formaldéhyde qui augmente les émissions de gaz indésirables dans l'atmosphère. Du formaldéhyde peut aussi être libéré à partir du produit final lors de son utilisation en tant qu'isolant thermique et/ou acoustique sous l'effet des variations thermiques, mais aussi hygrométriques, liées aux cycles climatiques.

Dans EP 0 480 778 A1, il a été proposé de substituer une partie de l'urée par une amine qui réagit avec le phénol et le formaldéhyde libres selon la

réaction de Mannich pour former un produit de condensation ayant une stabilité thermique améliorée. Le taux de phénol et de formaldéhyde libres de cette résine est inférieur ou égal à 0,20 % et inférieur ou égal à 3 %, respectivement.

La présente invention a pour but de proposer une composition d'encollage apte à être pulvérisée sur des fibres minérales qui comprend une résine phénolique liquide ayant un faible taux de formaldéhyde libre et un composé apte à réagir avec le formaldéhyde.

L'invention a plus généralement pour objet une composition résinique qui comprend une résine phénolique liquide ayant un faible taux de formaldéhyde libre et un composé apte à réagir avec le formaldéhyde. Cette composition résinique est destinée notamment à entrer dans la constitution de la composition d'encollage précitée.

Un autre objet de l'invention concerne les produits d'isolation thermique et/ou acoustique obtenus à partir des fibres minérales encollées avec la composition d'encollage précitée.

La résine liquide qui entre dans la constitution de la composition d'encollage conforme à l'invention présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,1 % en poids total de liquide, de préférence inférieur ou égal à 0,05 %.

Le taux de phénol libre de la résine est inférieur ou égal à 0,5 % en poids total de liquide, de préférence inférieur ou égal à 0,4 %.

De manière avantageuse, la résine est une résine liquide qui contient essentiellement des condensats de phénol-formaldéhyde (P-F) et de phénol-formaldéhyde-amine (P-F-A). On entend ici que la partie « phénol » notée P des condensats peut être constituée par (i) du phénol, ou (ii) du phénol substitué par au moins un groupe fonctionnel (tels que halogéno-, nitro-, alkyl-), ou (iii) un groupement phénol, éventuellement substitué, porté par une molécule à longue chaîne, ou (iv) par un mélange de composés (i), (ii), (iii) précités.

La résine présente une diluabilité, mesurée à 20°C, au moins égale à 1000 %, de préférence supérieure ou égale à 1200 % et avantageusement supérieure ou égale à 1400 %.

La résine est stable thermiquement car elle est exempte de condensats urée-formaldéhyde (U-F) connus pour leur aptitude à se dégrader sous l'effet

de la température. Les condensats P-F-A sont quant à eux stables dans les conditions précitées, notamment ils génèrent peu de formaldéhyde, en particulier lors du vieillissement du produit isolant final.

La résine telle que définie ci-dessus est obtenue selon un procédé qui consiste à faire réagir un phénol tel que défini précédemment, de préférence du phénol, et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1, à refroidir le mélange réactionnel et à introduire dans ledit mélange réactionnel, au cours du refroidissement, une amine qui réagit avec le formaldéhyde et le phénol libres selon la réaction de Mannich.

Dès l'introduction de l'amine, on interrompt le refroidissement et on maintient le mélange réactionnel à la température d'introduction pendant une durée qui varie de 10 à 120 minutes, et, après le refroidissement, on ajoute un acide en quantité suffisante pour que le pH de la résine soit inférieur à 7.

De préférence, on fait réagir le phénol et le formaldéhyde dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol compris entre 2 et 4, ou avantageusement inférieur ou égal à 3, jusqu'à un taux de conversion du phénol supérieur ou égal à 93 %, et on commence à refroidir le mélange réactionnel. Le refroidissement intervient à un stade de la condensation qui correspond à une résine pouvant encore être diluée par de l'eau (diluabilité supérieure à 1000 %).

Par « taux de conversion du phénol », on entend le pourcentage de phénol ayant participé à la réaction de condensation avec le formaldéhyde par rapport au phénol de départ.

L'amine est ajoutée au cours du refroidissement, de manière progressive car la réaction avec le phénol et le formaldéhyde est exothermique, et la température au moment de l'ajout de l'amine est maintenue pendant la durée mentionnée plus haut, tout en veillant à ce que la diluabilité de la résine reste au moins égale à 1000 %.

L'amine est choisie parmi les amines qui peuvent réagir avec le formaldéhyde et le phénol pour former une base de Mannich. A titre d'exemples on peut citer les alcanolamines, notamment la monoéthanolamine et la diéthanolamine et les amines cycliques, notamment la pipéridine, la pipérazine et la morpholine. On préfère la monoéthanolamine et la diéthanolamine.

L'introduction de l'amine est effectuée dès le début du refroidissement, à une température qui peut varier de 50 à 65°C, de préférence de l'ordre de 60°C.

La phase de maintien de la température permet de faire réagir l'amine avec la quasi-totalité du formaldéhyde présent dans le milieu réactionnel et par conséquent d'abaisser le taux de formaldéhyde libre dans la résine finale jusqu'à une valeur inférieure ou égale à 0,1 %.

Le maintien à la température mentionnée précédemment permet en outre de réduire le taux de phénol libre dans la résine, en particulier lorsque celle-ci est obtenue avec un rapport molaire formaldéhyde/phénol inférieur à 3. Le taux de phénol libre dans la résine est ainsi inférieur ou égal à 0,5 %.

La préparation de la résine a lieu selon un cycle de température qui comprend trois phases : une phase de chauffage, un premier palier de température et une phase de refroidissement.

Dans la première phase, on fait réagir du formaldéhyde et du phénol en présence d'un catalyseur basique en chauffant progressivement à une température comprise entre 60 et 75°C, de préférence à environ 70°C. Le rapport molaire formaldéhyde/phénol est supérieur à 1, de préférence varie de 2 à 4, et avantageusement inférieur ou égal à 3.

Le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs connus de l'homme du métier, par exemple la triéthylamine, la chaux CaO et les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple les hydroxydes de sodium, de potassium, de calcium ou de baryum. L'hydroxyde de sodium est préféré.

La quantité de catalyseur varie de 2 à 15 % en poids par rapport au poids de phénol de départ, de préférence de 5 à 9 %, et avantageusement de 6 à 8 %.

Dans la deuxième phase, la température du mélange réactionnel qui est atteinte après le chauffage du mélange réactionnel (fin de première phase) est maintenue jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit au moins égal à 93 %.

La troisième phase est une phase de refroidissement au cours de laquelle on introduit l'amine dans le mélange réactionnel afin de commencer la

réaction avec le formaldéhyde et le phénol résiduels et former ainsi les condensats P-F-A.

L'addition de l'amine a lieu progressivement à cause du caractère exothermique de la réaction comme indiqué précédemment, et peut par exemple être effectuée à raison de 1 à 5 % en poids par minute de la quantité totale d'amine, de préférence 2 à 4 %.

La quantité d'amine, en particulier d'alcanolamine, est ajoutée à raison de 0,2 à 0,7 mole d'amine par mole de phénol de départ, de préférence 0,25 à 0,5 mole.

La durée de l'ajout de l'amine peut varier de 10 à 120 minutes, de préférence de 20 à 100 minutes, et avantageusement de 25 à 50 minutes.

De préférence, l'ajout de l'amine s'effectue à une température comprise entre 50 et 65°C, et avantageusement de l'ordre de 60°C.

Après l'ajout de l'amine, on effectue un palier de température en maintenant la température de fin d'introduction pendant 10 à 120 minutes, de préférence au moins 15 minutes, de manière à poursuivre la réaction de condensation du formaldéhyde et du phénol avec l'amine jusqu'à un stade plus avancé et réduire encore la quantité de formaldéhyde et de phénol libres, la diluabilité de la résine, mesurée à 20°C, devant être maintenue au moins égale à 1000 %.

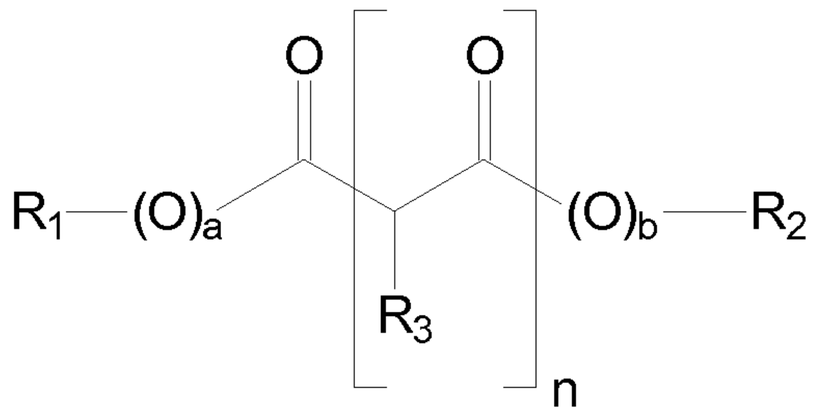
Après la formation des condensats P-F-A, on refroidit le mélange réactionnel pour que sa température atteigne 20 à 25°C environ et on le neutralise afin d'arrêter les réactions de condensation.

La neutralisation du mélange réactionnel est effectuée par l'ajout d'un acide jusqu'à l'obtention d'un pH inférieur à 7, de préférence inférieur à 6, avantageusement supérieur à 4 et mieux encore de l'ordre de 5. L'acide est choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide sulfamique, l'acide phosphorique et l'acide borique. L'acide sulfurique et l'acide sulfamique sont préférés.

Le composé apte à réagir avec le formaldéhyde est choisi parmi :

1 - les composés à méthylène(s) actif(s), de préférence répondant aux formules suivantes :

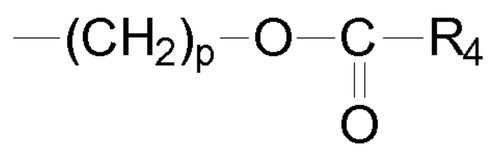
➢ **FORMULE (I)**



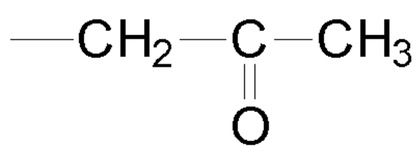
(I)

dans laquelle :

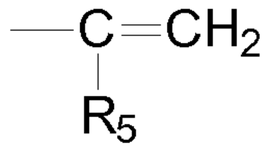
- R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20}, de préférence C_1-C_6, un radical amino ou un radical de formule



dans laquelle R_4 représente un radical



ou



où R_5 = H ou $-CH_3$

et p est un nombre entier variant de 1 à 6

- R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, un radical phényle ou un atome d'halogène
- a est égal à 0 ou 1
- b est égal à 0 ou 1
- n est égal à 1 ou 2

Les composés de formule (I) préférés sont :

- la 2,4-pentanedione :

R_1 = $-CH_3$; R_2 = $-CH_3$; R_3 = H ; a = 0 ; b = 0 ; n = 1

- la 2,4-hexanedione :

R_1 = $-CH_2-CH_3$; R_2 = $-CH_3$; R_3 = H ; a = 0 ; b = 0 ; n = 1

- la 3,5-heptanedione

R_1 = $-CH_2-CH_3$; R_2 = $-CH_2-CH_3$; R_3 = H ; a = 0 ; b = 0 ; n = 1

- la 2,4-octanedione :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_3$-CH_3 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 0 ; n = 1

- l'acétoacétamide :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -NH_2 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 0 ; n = 1

- l'acide acétoacétique :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = H ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- le méthylacétoacétate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -CH_3 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- l'éthylacétoacétate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -CH_2-CH_3 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- le n-propylacétoacétate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_2$-CH_3 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- l'iso-propylacétoacétate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$CH(CH_3)_2$; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- l'iso-butylacétoacétate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -CH_2-$CH(CH_3)_2$; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- le t-butylacétoacétate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$C(CH_3)_3$; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- le n-hexylacétoacétate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_5$-CH_3 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- le malonamide :

R_1 = -NH_2 ; R_2 = -NH_2 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 0 ; n = 1

- l'acide malonique :

R_1 = H ; R_2 = H ; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 1

- le diméthylmalonate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -CH_3 ; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 1

- le diéthylmalonate :

R_1 = -CH_2-CH_3 ; R_2 = -CH_2-CH_3 ; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 1

- le di-n-propylmalonate :

R_1 = -$(CH_2)_2$-CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_2$-CH_3 ; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 1

- le di-iso-propylmalonate :

R_1 = -$CH(CH_3)_2$; R_2 = -$CH(CH_3)_2$; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 1

- le di-n-butylmalonate :

R_1 = -$(CH_2)_3$-CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_3$-CH_3 ; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 1

- l'acide acétonedicarboxylique :

R_1 = H ; R_2 = H ; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 2

- le diméthylacétonedicarboxylate :

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -CH_3 ; R_3 = H ; a = 1 ; b = 1 ; n = 2

- le 1,4-butanedioldiacétate

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_4$-O-CO-CH_2-CO-CH_3 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- le 1,6-hexanedioldiacétate

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_6$-O-CO-CH_2-CO-CH_3 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1

- le méthacryloxyéthylacétoacétate

R_1 = -CH_3 ; R_2 = -$(CH_2)_2$-O-CO-C(CH_3)=CH_2 ; R_3 = H ; a = 0 ; b = 1 ; n = 1.

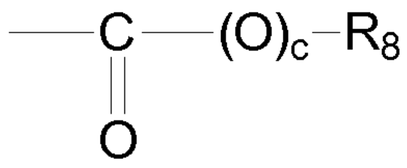
- **FORMULE (II)**



(II)

dans laquelle

- R_6 représente un radical cyano ou un radical



dans lequel :

- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20}, de préférence C_1-C_6, ou un radical amino
- c est égal à 0 ou 1

- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, un radical phényle ou un atome d'halogène.

Les composés de formule (II) préférés sont :

- le 2-méthylcyanoacétate :

R_6 = -CO-O-CH_3 ; R_7 = H

- le 2-éthylcyanoacétate :

R_6 = -CO-O-CH_2-CH_3 ; R_7 = H

- le 2-n-propylcyanoacétate :

R_6 = -CO-O-$(CH_2)_2$-CH_3 ; R_7 = H

- le 2-iso-propylcyanoacétate :

R_6 = -CO-O-$CH(CH_3)_2$; R_7 = H

- le 2-n-butylcyanoacétate :

R_6 = -CO-O-$(CH_2)_3CH_3$; R_7 = H

- le 2-iso-butylcyanoacétate :

R_6 = -CO-O-CH_2-$CH(CH_3)_2$; R_7 = H

- le 2-ter-butylcyanoacétate :

R_6 = -CO-O-$C(CH_3)_3$; R_7 = H

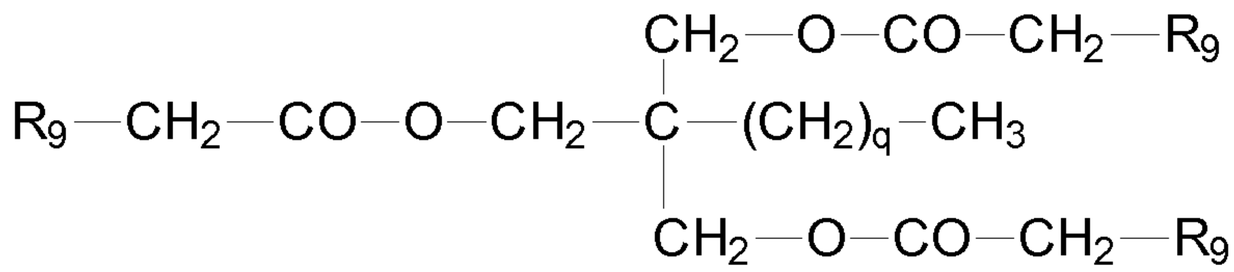
- le 2-cyanoacétamide :

R_6 = -CO-NH_2 ; R_5 = H

- le propanedinitrile :

R_6 = -CΞN ; R_5 = H

➢ **FORMULE (III)**



(III)

dans laquelle

- R_9 représente un radical —C≡N ou —CO—CH_3
- q est un nombre entier variant de 1 à 4.

Les composés de formule (III) préférés sont :

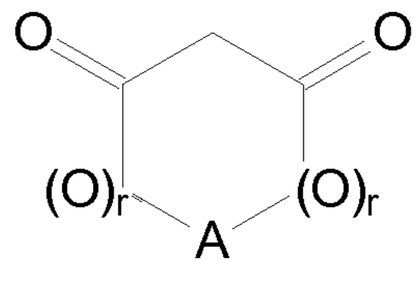
- le triméthylolpropane triacétoacétate :

R_9 = -CO-CH_3 ; q = 1

- le triméthylolpropane tricyanoacétate :

R_9 =-CΞN ; q = 1

➢ **FORMULE (IV)**



(IV)

dans laquelle

- A représente un radical —$(CH_2)_3$— ou —$C(CH_3)_2$—

- r est égal à 0 ou 1

Les composés de formule (IV) préférés sont :

- la 1,3-cyclohexanedione :

A = $-(CH_2)_3$; r = 0

- l'acide de Meldrum :

A = $-C(CH_3)_2-$; r = 1

2 - les alcools, par exemple monoalcools tels que l'alcool benzylique et les polyols tels que le diéthylèneglycol, le pentaérythritol, l'inositol et le sorbitol, notamment le d-sorbitol,

3 - les composés phénoliques, par exemple le phénol, les phénols substitués tels que l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol et les crésols substitués, le résorcinol et le phloroglucinol,

4 - les amines, par exemple :

a) les alcanolamines telles que la diéthanolamine et la triéthanolamine,

b) les polyamines telles les polyéthylèneamines, notamment la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, la tétraéthylène pentamine et leurs dérivés, par exemples sous forme de sels, et les amines dérivées de l'urée telles que la guanidine, la mélamine, l'amméline, la benzoguanamine, l'acétoguanamine, le dicyandiamide et la thiourée,

c) les amines aromatiques telles que l'acide para-aminobenzoïque, l'aniline et ses dérivés, par exemple sous forme de sels,

d) les aminoacides, par exemple la glycine, la lysine et la thréonine,

e) les polyamidoamines,

5 - les amides, par exemple l'urée, la 1,3-diméthylurée, l'éthylèneurée et ses dérivés tels que la N-hydroxyéthylèneurée, la N-aminoéthyléthylèneurée, la N-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyléthylèneurée, la N-acryloxyéthyl-éthylèneurée, la N-méthacryl-oxyéthyléthylèneurée, la N-acrylaminoéthyl-éthylèneurée, la N-méthacrylaminoéthyl-éthylèneurée, la N-méthacryloxy-acétoxyéthylèneurée, la N-méthacryloxyacétamino-éthyléthylèneurée et la N-di(3-allyoxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyléthylèneurée, la biurée, le biuret, le

triuret, l'acrylamide, le méthacrylamide, les polyacrylamides et les polyméthacrylamides,

6 - les hydrazides, par exemple :

a) les monohydrazides de formule $R_1CONHNH_2$ dans laquelle R_1 représente un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle ou ter-butyle, ou un radical aryle, par exemple phényle, biphényle ou naphtyle, étant entendu qu'un atome d'hydrogène desdits radicaux alkyle ou aryle peut être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle peut être substitué par un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle ou n-propyle,

b) les dihydrazides de formule $H_2NHN\text{-}X\text{-}NHNH_2$ dans laquelle X représente un radical –CO- ou –CO-Y-CO, et Y est un radical alkylène, par exemple méthylène, éthylène ou triméthylène, ou un radical arylène, par exemple phénylène, biphénylène ou naphtylène, étant entendu qu'un atome d'hydrogène desdits radicaux alkylène ou arylène peut être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle peut être substitué par un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle ou n-propyle. A titre d'exemples, on peut citer le dihydrazide d'acide oxalique, le dihydrazide d'acide malonique, le dihydrazide d'acide succinique, le dihydrazide d'acide adipique, le dihydrazide d'acide sébacique, le dihydrazide d'acide maléique, le dihydrazide d'acide fumarique, le dihydrazide d'acide diglycolique, le dihydrazide d'acide tartrique, le dihydrazide d'acide malique, le dihydrazide d'acide isophtalique, le dihydrazide d'acide téréphtalique et le carbohydrazide,

c) les polyhydrazides tels que les trihydrazides, notamment le trihydrazide d'acide citrique, le trihydrazide d'acide pyromellitique, le 1,2,4-benzènetrihydrazide, le trihydrazide d'acide nitriloacétique et le trihydrazide d'acide cyclohexanetricarboxylique, les tétrahydrazides, notamment le tétrahydrazide d'acide éthylènediaminetétraacétique, le tétrahydrazide d'acide 1,4,5,8-naphtoïque, et les polyhydrazides formés à partir d'un monomère hydrazide contenant un groupe polymérisable, par exemple un poly(hydrazide d'acide acrylique) ou un poly(hydrazide d'acide méthacrylique),

7 - les composés hétérocycliques azotés aromatiques, par exemple le pyrrole, l'indole, les triazoles, notamment le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole, les diazines, notamment la pyrazine, la pyrimidine et la pyrazidine, et leurs dérivés, et les triazines, notamment la 1,2,3-triazine, la 1,2,4-triazine et la 1,3,5-triazine, et leurs dérivés,

8 - les sulfites, par exemple les bisulfites d'ammonium, de potassium ou de sodium, et les métabisulfites de métaux alcalins, notamment de sodium, ou alcalino terreux,

9 - les sulfamates, par exemple les sulfamate de sodium ou d'ammonium,

10 - les imides, par exemple le succinimide et le phtalimide,

11 - les produits naturels, par exemple la farine de froment, la farine de blé, le charbon de bois, les protéines animales ou végétales, telles que les protéines de soja, et les hydrolysats de ces protéines, les tannins notamment condensés, tels que les tannins de mimosa, quebracho, pin, noix de pécan, bois de ciguë et sumac, et les polysaccharides modifiés chimiquement ou non, tels que les amidons, hydrolysés ou non hydrolysés et les hétéropolysaccharides, notamment le chitosan,

12 - le dioxyde de soufre.

La composition d'encollage peut comprendre en outre 0 à 40 parts d'urée pour 100 parts en poids sec du mélange constitué par la résine et l'urée.

Dans la composition d'encollage, la teneur en composé apte à réagir avec le formaldéhyde représente 1 à 35 parts pour 100 parts en poids sec de résine liquide et le cas échéant d'urée, de préférence 1 à 30 parts, avantageusement est inférieure ou égale à 20 parts, par exemple de 3 à 20 parts et notamment est inférieure ou égale à 15 parts.

D'une manière générale, la composition d'encollage comprend encore les additifs suivants, pour 100 parts en poids sec de résine et le cas échéant d'urée :

- 0 à 10 parts d'un catalyseur de polycondensation, par exemple le sulfate d'ammonium, de préférence moins de 7 parts,
- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,

- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 6 à 15 parts,
- 0 à 20 parts d'ammoniaque (solution à 20 % en poids), de préférence moins de 12 parts.

Le rôle des additifs est connu et brièvement rappelé : l'urée permet d'ajuster le temps de gel de la composition d'encollage afin d'éviter d'éventuels problèmes de prégélification ; le sulfate d'ammonium sert de catalyseur de polycondensation (dans l'étuve à chaud) après la pulvérisation de la composition d'encollage sur les fibres ; le silane est un agent de couplage entre les fibres et la résine, et joue également le rôle d'agent anti-vieillissement ; les huiles sont des agents anti-poussières et hydrophobes ; l'ammoniaque joue, à froid, le rôle de retardateur de polycondensation.

La composition d'encollage peut être préparée de manière extemporanée, pour une application immédiate sur les fibres minérales, en mélangeant les différents constituants.

La préparation de la composition d'encollage peut aussi être réalisée en utilisant une composition résinique que l'on peut appeler pré-mélange (ou « prémix ») contenant la résine et le composé apte à réagir avec le formaldéhyde, éventuellement de l'urée, à laquelle on ajoute les autres additifs. La composition résinique présente une meilleure stabilité que la résine seule, ce qui permet de maintenir la diluabilité à un niveau compatible avec les conditions d'application sur les fibres minérales pendant un temps de stockage plus important.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Dans les exemples, on utilise les méthodes d'analyse suivantes :

- la quantité de phénol libre est mesurée par chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne remplie (phase stationnaire : Carbowax 20 M) et un détecteur à ionisation de flamme (FID),

- la quantité de formaldéhyde libre est mesurée par chromatographie haute performance (HPLC) et réaction post-colonne dans les conditions de la norme ASTM D 5910-96 modifiées en ce que la phase mobile est de l'eau tamponnée à pH 6,8, que la température du four est égale à 90°C et que la détection est effectuée à 420 nm,

- les émissions de formaldéhyde venant d'un produit d'isolation à base de laine de verre sont mesurées dans les conditions des normes ISO 16000 et EN 13419. La mesure du formaldéhyde émis est effectuée après 3 jours de test à une température de 23°C et sous une humidité relative de 50 %.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 2 litres surmonté d'un condenseur et équipé d'un système d'agitation, on introduit 378 g de phénol (4 moles) et 809 g de formaldéhyde (10 moles) en solution aqueuse à 37% (rapport molaire formaldéhyde/phénol égal à 2,5) et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 52,7 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 7 % en poids par rapport au phénol), puis on élève la température progressivement à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant 80 minutes de manière à atteindre un taux de conversion du phénol égal à 93 %.

Ensuite, on diminue la température à 60°C en 30 minutes et simultanément on introduit dans le mélange réactionnel, de manière régulière, 75,3 g de monoéthanolamine (1,2 mole). On maintient la température à 60°C pendant 15 minutes, on refroidit le mélange jusqu'à 25°C environ en 30 minutes et on ajoute de l'acide sulfamique en solution à 15 %, en 60 minutes, jusqu'à ce que le pH soit égal à 5,0.

La résine obtenue a l'aspect d'une composition aqueuse limpide : elle présente un taux de formaldéhyde libre égal à 0,05 %, un taux de phénol libre égal à 0,2 % (les taux étant exprimés en poids total de liquide) et une diluabilité supérieure à 2000 %.

On ajuste la teneur pondérale en matières solides de la résine liquide à 50 % avec de l'eau, et on ajoute de l'urée (20 parts en poids pour 80 parts en poids sec de la résine liquide). Le mélange est conservé à 12°C pendant 7 jours. Ce mélange est appelé composition résinique de référence 1.

APPLICATION A LA PREPARATION D'UN ENCOLLAGE

a) préparation et utilisation de l'encollage

On prépare une composition d'encollage en mélangeant 100 parts en poids sec du mélange précité de résine et d'urée, 10 parts en poids

d'acétoacétamide, 3 parts de sulfate d'ammonium, 1 part de silane (Silquest® A-1100 commercialisé par OSI) et 8 parts d'une huile minérale.

Cette composition d'encollage est utilisée pour fabriquer un produit isolant à base de laine minérale. De manière classique, la composition d'encollage est pulvérisée sur des fibres de verre à la sortie du dispositif de fibrage à raison de 4,5 % en poids sec d'encollage par rapport au poids des fibres. Les fibres encollées sont collectées sur un convoyeur à bande où elles forment un matelas de laine de verre qui est ensuite soumis à un traitement thermique dans une étuve de manière à obtenir une température minimale de 200°C au cœur du produit.

Le produit isolant final a une épaisseur nominale de 200 mm et une densité nominale de 11 kg/m^3.

a') préparation d'un produit comparatif

Le produit comparatif est fabriqué avec une composition d'encollage en tous points identiques mais ne contenant pas d'acétoacétamide, tous les autres paramètres de fabrication du produit étant égaux par ailleurs.

b) mesure des émissions de formaldéhyde

Les émissions de formaldéhyde générées par le produit obtenu avec la composition d'encollage selon l'invention sont divisées par trois par rapport aux émissions de formaldéhyde émises par le produit comparatif.

c) mesure de stabilité de l'encollage

On prépare une composition d'encollage simplifié en mélangeant la composition résinique de référence 1 avec de l'acétoacétamide à raison de 100 parts en poids sec de résine et d'urée pour 10 parts en poids d'acétoacétamide.

Le tableau 1 rassemble les mesures de la diluabilité de la composition d'encollage selon l'invention (avec acétoacétamide) et de la composition résinique de référence (sans acétoacétamide) après une période de stockage de 3, 6, 9 et 12 jours à 8°C et 12°C

Tableau 1

	Composition d'encollage selon l'invention	Composition résinique de référence
8°C		
0 jour	≥ 2000 %	≥ 2000 %
3 jours	≥ 2000 %	1800 %
6 jours	≥ 2000 %	1600 %
9 jours	≥ 2000 %	1300 %
12 jours	1700 %	1200 %
12°C		
0 jour	≥ 2000 %	≥ 2000 %
3 jours	≥ 2000 %	1600 %
6 jours	2000 %	1200 %
9 jours	1400 %	800 %
12 jours	1100 %	600 %

EXEMPLES 2 A 8

On prépare une résine liquide dans les conditions de l'exemple 1 modifiées en ce que la teneur en matières solides de la résine est ajustée à 43,6 %.

20 parts en poids d'urée sont ajoutées à 80 parts en poids sec de la résine pour obtenir une composition résinique de référence 2, laquelle a une diluabilité supérieure à 2000 %. La composition résinique de référence 2 est conservé dans des conditions simulant un vieillissement au stockage qui conduisent à une diminution de la diluabilité.

On prépare alors des compositions d'encollage contenant 100 parts en poids sec du mélange de résine et d'urée et une quantité variable (10 ou 20 parts en poids) d'un composé apte à réagir avec le formaldéhyde suivant :

- Acétoacétamide : exemple 2
- Ethylacétoacétate : exemple 3
- Acide malonique : exemple 4

- Diméthylmalonate : exemple 5
- Malonamide : exemple 6
- Acide acétonedicarboxylique : exemple 7
- Diméthylacétonedicarboxylate : exemple 8

Le tableau 2 rassemble les valeurs de la diluabilité des compositions d'encollage et de la composition résinique ne contenant pas de composé apte à réagir avec le formaldéhyde (Référence 2) mesurées 24 heures après la préparation des encollages, toutes les compositions (encollage et référence) ayant été conservées à 23°C.

Tableau 2

	Nombre de parts	Diluabilité
Ex. 2	10	1000 %
	20	1200 %
Ex. 3	10	1000 %
	20	1200 %
Ex. 4	10	1900 %
	20	1800 %
Ex. 5	10	1000 %
	20	1200 %
Ex. 6	10	1000 %
	20	1200 %
Ex. 7	10	1900 %
	20	1900 %
Ex. 8	10	1000 %
	20	1400 %
Référence	-	900 %

L'ajout d'un composé apte à réagir avec le formaldéhyde permet d'accroître la diluabilité de la composition d'encollage jusqu'à un niveau compatible avec les conditions d'application sur les fibres minérales (diluabilité au moins égale à 1000 %).

EXEMPLES 9 A 14

On prépare une résine liquide dans les conditions de l'exemple 1.

A 80 parts en poids sec de la résine, on ajoute 20 parts en poids d'urée pour obtenir une composition résinique.

On prépare deux séries de compositions d'encollage contenant 100 parts en poids sec de la composition résinique et une quantité variable (11,1 parts (série a) ou 31,6 parts (série b) en poids sec) d'un composé apte à réagir avec le formaldéhyde suivant :

- Acétoacétamide : exemple 9
- Ethylacétoacétate : exemple 10
- Diméthylacétonedicarboxylate : exemple 11
- Dihydrazide d'acide adipique : exemple 12
- Ethylèneurée : exemple 13
- Bisulfite de sodium : exemple 14

Les compositions d'encollage de la série a et de la série b présentent une teneur en matières solides égale à 35,8 % et 27,5 %, respectivement.

Pour chaque série, on prépare une composition résinique ne contenant pas d'agent apte à réagir avec le formaldéhyde qui a une teneur identique en matières solides (Références a et b).

Les compositions d'encollage et les compositions résiniques sont stockées à 12°C et leur diluabilité à l'eau est mesurée à différentes échéances.

Série a :

	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 14	Réf. a
Nbre de parts	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	-
Diluabilité						
2 jours	≥ 2000 %	≥ 2000 %	≥ 2000 %	≥ 2000 %	≥ 2000 %	≥ 2000 %
28 jours	800 %	≥ 2000 %	1000 %	≥ 2000 %	1400 %	500 %

Série b :

	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
Nbre de parts	31,6	31,6	31,6	31,6
Diluabilité				
8 jours	≥ 2000 %	≥ 2000 %	≥ 2000 %	≥ 2000 %
34 jours	1000 %	≥ 2000 %	1000 %	≥ 2000 %

	Ex. 13	Ex. 14	Réf. b
Nbre de parts	31,6	31,6	-
Diluabilité			
8 jours	≥ 2000 %	≥ 2000 %	≥ 2000 %
34 jours	900 %	≥ 2000 %	200 %

REVENDICATIONS

1. Composition d'encollage pour fibres minérales, notamment de verre ou de roche, contenant une résine phénolique liquide présentant un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,1 % en poids total de liquide et un composé apte à réagir avec le formaldéhyde libre.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine phénolique liquide est constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol-formaldéhyde-amine.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 % en poids total de liquide, de préférence inférieur ou égal à 0,4 %.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'amine est une alcanolamine ou une amine cyclique.

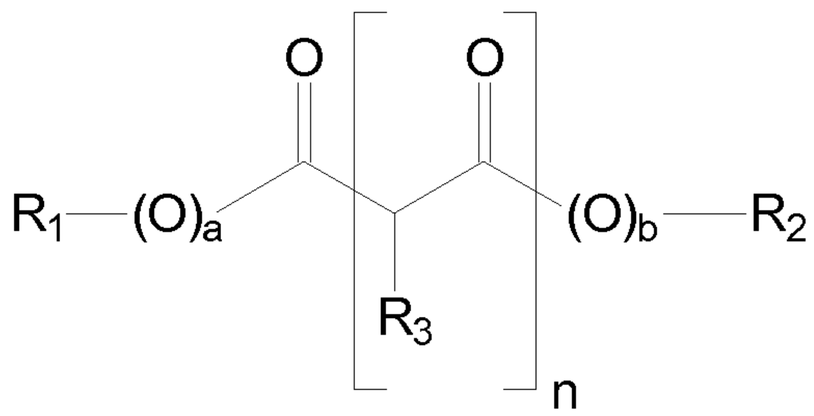
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'amine est la monoéthanolamine ou la diéthanolamine.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la résine présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,1 %, un taux de phénol libre inférieur à 0,4 % et une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure ou égale à 1000 %, de préférence supérieure ou égale à 2000 %.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé apte à réagir avec le formaldéhyde est choisi parmi les composés à méthylène(s) actif(s), les alcools, les composés phénoliques, les amines, les amides, les hydrazides, les composés hétérocycliques azotés aromatiques, les sulfites, les sulfamates, les imides, les produits naturels et le dioxyde de soufre.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le composé à méthylène(s) actif(s) répond à l'une des formules (I) à (IV) suivantes :

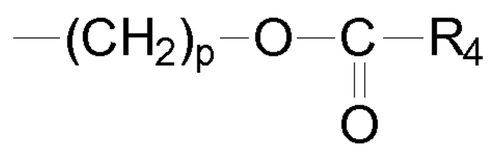
- **FORMULE (I)**



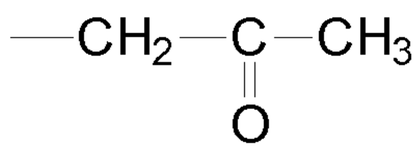
(I)

dans laquelle :

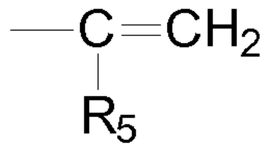
- R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20}, de préférence C_1-C_6, un radical amino ou un radical de formule



dans laquelle R_4 représente un radical



ou

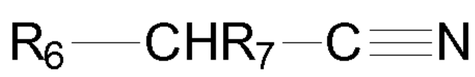


où R_5 = H ou $-CH_3$

et p est un nombre entier variant de 1 à 6

- R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, un radical phényle ou un atome d'halogène
- a est égal à 0 ou 1
- b est égal à 0 ou 1
- n est égal à 1 ou 2

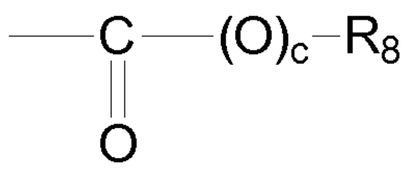
- **FORMULE (II)**



(II)

dans laquelle

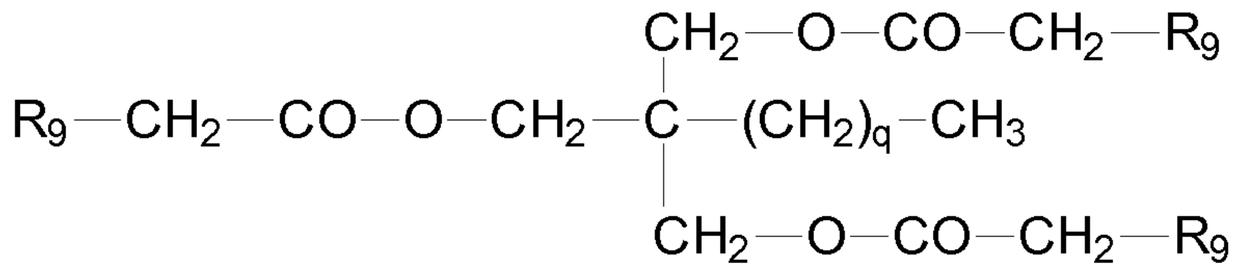
- R_6 représente un radical cyano ou un radical



dans lequel :

- R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20}, de préférence C_1-C_6, ou un radical amino
- c est égal à 0 ou 1
- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, un radical phényle ou un atome d'halogène.

➢ **FORMULE (III)**

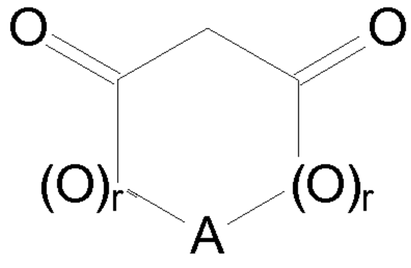


(III)

dans laquelle

- R_9 représente un radical $-C\equiv N$ ou $-CO-CH_3$
- q est un nombre entier variant de 1 à 4.

➢ **FORMULE (IV)**



(IV)

dans laquelle

- A représente un radical $-(CH_2)_3-$ ou $-C(CH_3)_2-$
- r est égal à 0 ou 1

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est la 2,4-pentanedione, la 2,4-hexanedione, la 3,5-heptanedione, la 2,4-octanedione, l'acétoacétamide, l'acide acétoacétique, le méthylacétoacétate, l'éthylacétoacétate, le n-propylacétoacétate, l'iso-propyl-acétoacétate, l'iso-butylacétoacétate, le t-butylacétoacétate, le n-hexylacéto-acétate, le malonamide, l'acide malonique, le diméthylmalonate, le diéthylmalonate, le di-n-propylmalonate, le di-iso-propylmalonate, le di-n-butyl-malonate , l'acide acétonedicarboxylique et le diméthylacétonedicarboxylate.

10. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composé de formule (II) est le 2-méthylcyanoacétate, le 2-éthylcyanoacétate, le

2-n-propylcyanoacétate, le 2-iso-propylcyanoacétate, le 2-n-butylcyanoacétate, le 2-iso-butylcyanoacétate, le 2-ter-butylcyanoacétate, le 2-cyanoacétamide et le propanedinitrile.

11. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composé de formule (III) est le triméthylolpropane triacétoacétate et le triméthylolpropane tricyanoacétate.

12. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composé de formule (IV) est la 1,3-cyclohexanedione et l'acide de Meldrum.

13. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'amine est choisie parmi les alcanolamines, les polyamines, les amines aromatiques et les polyamidoamines.

14. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que, l'hydrazide est choisi parmi

- les monohydrazides de formule $R_1CONHNH_2$ dans laquelle R_1 représente un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle ou ter-butyle, ou un radical aryle, par exemple phényle, biphényle ou naphtyle, étant entendu qu'un atome d'hydrogène desdits radicaux alkyle ou aryle peut être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle peut être substitué par un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle ou n-propyle,

- les dihydrazides de formule $H_2NHN\text{-}X\text{-}NHNH_2$ dans laquelle X représente un radical –CO- ou –CO-Y-CO, et Y est un radical alkylène, par exemple méthylène, éthylène ou triméthylène, ou un radical arylène, par exemple phénylène, biphénylène ou naphtylène, étant entendu qu'un atome d'hydrogène desdits radicaux alkylène ou arylène peut être remplacé par un groupe hydroxy ou un atome d'halogène, et ledit radical aryle peut être substitué par un radical alkyle, par exemple méthyle, éthyle ou n-propyle.

- les trihydrazides, les tétrahydrazides et les polyhydrazides formés à partir d'un monomère hydrazide contenant un groupe polymérisable, par exemple un poly(hydrazide d'acide acrylique) ou un poly(hydrazide d'acide méthacrylique).

15. Composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre 0 à 40 parts d'urée pour 100 parts en poids sec du mélange constitué par la résine et l'urée.

16. Composition selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que la teneur en composé apte à réagir avec le formaldéhyde représente 1 à 35 parts pour 100 parts en poids sec de résine liquide et le cas échéant d'urée, de préférence 1 à 30 parts, avantageusement est inférieure ou égale à 20 parts, par exemple de 3 à 20 parts et notamment est inférieure ou égale à 15 parts.

17. Composition selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre les additifs suivants, pour 100 parts en poids sec de résine liquide et le cas échéant d'urée :

- 0 à 10 parts d'un catalyseur, par exemple le sulfate d'ammonium, de préférence moins de 7 parts,
- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 6 à 15 parts,
- 0 à 20 parts d'ammoniaque (solution à 20 % en poids), de préférence moins de 12 parts.

18. Composition résinique contenant une résine phénolique liquide présentant un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,1 % en poids total de liquide et un composé apte à réagir avec le formaldéhyde libre.

19. Produit d'isolation, notamment thermique et/ou acoustique, comprenant des fibres minérales encollées à l'aide de la composition d'encollage selon l'une des revendications 1 à 17.

20. Produit selon la revendication 19, caractérisé en ce que les fibres sont des fibres de verre ou de roche.

21. Utilisation d'une composition résinique selon la revendication 18 pour la fabrication d'une composition d'encollage destinée à la fabrication de produits isolant à base de fibres minérales, notamment de fibres de verre ou de roche.

22. Utilisation d'une composition d'encollage selon l'une des revendications 1 à 17 pour la fabrication de produits isolant à base de fibres minérales, notamment de fibres de verre ou de roche.