

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 964 105

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

10 56803

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 G 14/073** (2006.01), C 09 J 161/34, C 08 K 5/
053, 5/21, C 03 C 25/34, F 16 L 59/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.08.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.03.12 Bulletin 12/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN ISOVER — FR.

⑦2 Inventeur(s) : RONCUZZI CLAUDIO, DOUCE
JEROME, ROUSSELET GUILLAUME et MALLIER
JEAN LOUIS.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN ISOVER.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 RESINE PHENOLIQUE, PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES
MINERALES ET PRODUIT RESULTANT.

⑤7 La présente invention se rapporte à une résine phéno-
lique liquide destinée à entrer dans la constitution d'une
composition d'encollage pour fibres minérales, qui est cons-
tituée essentiellement de condensats de phénol-formaldé-
hyde et de phénol-formaldéhyde-glycine.

Elle a également pour objet un procédé de fabrication de
ladite résine, la composition d'encollage renfermant la rési-
ne et les produits isolants à base de fibres minérales encol-
lées au moyen de la composition d'encollage précitée.

FR 2 964 105 - A1



RESINE PHENOLIQUE, PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES MINERALES ET PRODUIT RESULTANT

5

L'invention se rapporte à une résine phénolique destinée à entrer dans la constitution d'une composition d'encollage pour fibres minérales. Cette résine
10 est obtenue par condensation de phénol, de formaldéhyde et de glycine en présence d'un catalyseur basique, et elle se caractérise par un faible taux de formaldéhyde libre et une excellente stabilité.

L'invention se rapporte également à un procédé de préparation de cette résine, la composition d'encollage des fibres minérales contenant ladite résine
15 et les produits isolants qui en résultent.

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 technique par centrifugation interne consiste à introduire la matière en fusion (en général du
20 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,
25 vers un organe récepteur pour former une nappe de fibres.

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 qui contient une résine thermodurcissable. La nappe de fibres revêtues de la composition d'encollage
30 est soumise à un traitement thermique (à une température généralement supérieure à 100°C) afin d'effectuer la polycondensation de la résine et obtenir 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 se compose de la résine (qui se présente en général sous la forme d'une solution aqueuse) et d'additifs éventuels tels qu'urée, silanes, huiles minérales, ammoniac et sulfate d'ammonium, et d'eau. L'eau a pour rôle d'ajuster les propriétés de la composition d'encollage pour lui permettre d'être appliquée aisément sur les fibres – le plus souvent par pulvérisation – et de refroidir les fibres. Eventuellement de l'eau supplémentaire peut être pulvérisée sur les fibres par l'intermédiaire d'un dispositif séparé.

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 qu'elle puisse se déposer à la surface des fibres afin de les lier au niveau des points de jonction. L'aptitude à la pulvérisation de la composition d'encollage 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. Une diluabilité égale ou supérieure à 2000 %, à 20°C, est qualifiée de « diluabilité infinie ».

La résine doit encore être stable pendant un laps de temps donné avant d'être utilisée pour former la composition d'encollage, laquelle composition est généralement préparée au moment de l'emploi en mélangeant la résine et les additifs mentionnés précédemment, et éventuellement en rajoutant de l'eau. Notamment, la résine doit être stable pendant au moins 8 jours à une température de l'ordre de 12 à 18°C.

La résine apte à être utilisée dans une composition d'encollage pulvérisable doit présenter une diluabilité à l'eau supérieure ou égale à 1000 %, à 20°C, pendant au moins 8 jours, de préférence supérieure ou égale à 2000 %.

Sur un plan réglementaire, il est nécessaire que la résine soit considérée comme non polluante, c'est-à-dire qu'elle contienne -et qu'elle génère lors de l'étape d'encollage ou ultérieurement- le moins possible de

composés considérés comme pouvant nuire à la santé humaine ou à l'environnement.

Les résines thermodurcissables les plus couramment utilisées sont des résines phénoliques appartenant à la famille des résols. Outre leur bonne
5 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
10 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. La teneur résiduelle en formaldéhyde et en phénol dans la résine demeure élevée.

Pour réduire la quantité de formaldéhyde résiduel, il est connu d'ajouter
15 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.

Par ailleurs, il a été constaté que la résine n'est pas stable dans les
25 conditions qui sont appliquées lors du traitement thermique des fibres encollées en vue d'obtenir la réticulation de la résine pour former les produits isolants finals. Ainsi, dans l'étuve où est pratiqué ce traitement, les condensats urée-formaldéhyde sont dégradés et libèrent du formaldéhyde qui augmente les émissions de gaz indésirables dans l'atmosphère. Du formaldéhyde peut aussi
30 être libéré à partir du produit final, lors de son utilisation en tant qu'isolant thermique et/ou acoustique.

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.

Dans WO 2008/043960 A1, il est décrit une résine phénolique à faible teneur en formaldéhyde libre, inférieure à 0,1 %, qui est constituée
5 essentiellement de condensats phénol-formaldéhyde et phénol-formaldéhyde-amine. La résine de l'exemple est acide (pH = 5) et elle est stable pendant 8 jours à 14°C et 21 jours à 8°C (diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 1000 %).

Un tel pH est obtenu par l'emploi d'acide sulfamique qui est une matière première coûteuse. En outre, un pH aussi bas peut engendrer des problèmes
10 de corrosion des installations industrielles, sauf si celles-ci sont entièrement dotées de matériels en inox.

La présente invention a pour but de proposer une résine phénolique qui ne fait pas intervenir de traitement par l'acide sulfamique, qui conserve une faible proportion de formaldéhyde libre et de phénol libre, et qui possède une
15 excellente stabilité.

La résine phénolique conforme à l'invention est apte à être utilisée dans une composition d'encollage pulvérisable et génère peu d'émissions indésirables.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication de la résine
20 qui n'utilise pas d'urée pour diminuer la teneur en formaldéhyde libre et ne comprend aucune étape de traitement par un acide, notamment l'acide sulfamique.

L'invention a aussi pour objet une composition d'encollage comprenant ladite résine, son utilisation pour encoller des fibres minérales en vue de former
25 des produits d'isolation thermique et/ou acoustique et les produits ainsi obtenus.

La résine liquide conforme à l'invention, destinée à être utilisée dans une composition d'encollage pour fibres minérales, contient essentiellement des condensats de phénol-formaldéhyde (P-F) et de phénol-formaldéhyde-glycine
30 (P-F-G). La résine liquide présente un taux de formaldéhyde libre au plus égal à 0,5 % en poids total de liquide, de préférence au plus 0,3 % et avantageusement au plus 0,1 %.

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 0,3 % et avantageusement inférieur ou égal à 0,1 %.

La résine présente une valeur de pH, mesurée à 20°C, qui varie de 4 à 11, de préférence 6,5 à 9,0, et avantageusement 7,5 à 8,3.

La résine présente une diluabilité à l'eau, mesurée à 20°C, au moins égale à 1000 %, de préférence au moins égale à 2000 %.

La résine est en outre 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-G sont quant à eux stables dans les conditions précitées, notamment génèrent peu de formaldéhyde, en particulier lors du vieillissement du produit isolant final.

Selon l'invention, on fait suivre la réaction de condensation du phénol et du formaldéhyde par une réaction qui consiste à condenser la glycine avec le phénol et le formaldéhyde libres, d'une part, et les condensats P-F, d'autre part.

Pour obtenir la résine telle que définie ci-dessus, l'invention propose un procédé qui consiste à faire réagir du phénol et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1, pour former des condensats P-F et à introduire ensuite dans le mélange réactionnel la glycine qui réagit avec le formaldéhyde libre, le phénol libre et les condensats P-F selon la réaction de Mannich.

De préférence, on fait réagir le phénol et le formaldéhyde dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol qui varie de 2 à 4, avantageusement est inférieur ou égal à 3, et mieux encore qui varie de 2,50 à 2,65, jusqu'à un taux de conversion du phénol supérieur ou égal à 93 %. A ce stade de la condensation, la résine présente une diluabilité à l'eau 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. De préférence, le taux de conversion du phénol est supérieur ou égal à 95 %, et avantageusement supérieur ou égal à 97 %.

Conformément à l'invention, la glycine est introduite dans le milieu réactionnel de manière progressive afin d'éviter toute réaction intempestive avec le phénol et le formaldéhyde (réaction exothermique) et la température au moment de l'ajout de la glycine est maintenue constante pendant la durée de

condensation de la glycine, tout en veillant à ce que la diluabilité à l'eau de la résine reste au moins égale à 1000 %.

L'introduction de la glycine est effectuée à une température qui peut varier de 60 à 75°C, de préférence de l'ordre de 60°C.

5 Le maintien à la température précitée permet notamment de faire réagir la glycine 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 au plus égale à 0,5 % du poids total de liquide, de préférence au plus 0,3 % et avantageusement au plus 0,1 %.

10 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.

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

Dans la première phase, on mélange du formaldéhyde et du phénol en présence d'un catalyseur basique et on chauffe progressivement ledit mélange à une température qui varie de 60 à 75°C, de préférence environ 70°C. Le rapport molaire formaldéhyde/phénol est supérieur à 1, de préférence varie de
20 2 à 4, avantageusement est inférieur ou égal à 3, et mieux encore varie de 2,50 à 2,65.

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
25 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 à la
30 fin de première phase est maintenue dans les limites précitées jusqu'à l'obtention de condensats P-F. De préférence, la température est maintenue jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit au moins égal à 93 %, ce qui permet de garantir une proportion élevée de condensats P-F. Comme déjà

mentionné, le taux de conversion du phénol est de préférence au moins égal à 95 % et avantageusement au moins égal à 97 %.

Quand le taux de conversion du phénol souhaité est atteint, on introduit la glycine dans le mélange réactionnel afin qu'elle réagisse avec le formaldéhyde et le phénol résiduels et les condensats P-F pour former des condensats P-F-G.

L'addition de la glycine a lieu progressivement et peut par exemple être effectuée à raison de 0,5 à 20 % en poids par minute de la quantité totale de glycine, de préférence 1 à 10 % et avantageusement 2,8 à 4 %.

La quantité de glycine mise en œuvre représente 0,1 à 0,5 mole de glycine par mole de phénol de départ, de préférence 0,2 à 0,3 mole.

De préférence, l'ajout de la glycine s'effectue à une température qui varie de 60 à 65°C.

Après l'ajout de la glycine, la température est maintenue constante pendant encore 10 à 180 minutes, de préférence au moins 30 minutes et avantageusement 60 à 120 minutes, de manière à poursuivre la réaction de condensation de la glycine avec le formaldéhyde et le phénol résiduels, et les condensats P-F jusqu'à un stade plus avancé et réduire encore la quantité de formaldéhyde et de phénol libres, la diluabilité à l'eau de la résine, mesurée à 20°C, devant être maintenue au moins égale à 1000 %.

Dans la troisième phase, on refroidit le mélange réactionnel à la température de 20 à 25°C environ, de préférence progressivement sur une durée de l'ordre de 30 à 40 minutes.

Le pH de la résine liquide ainsi obtenue est proche de la neutralité, c'est-à-dire qu'il varie de 4 à 11, de préférence 6,5 à 9, et avantageusement 7,5 à 8,3 comme cela a déjà été mentionné. L'obtention d'un tel pH résulte de la présence du groupement carboxylique porté par les résidus de la glycine dans les condensats phénol-formaldéhyde-glycine. On évite ainsi l'étape de traitement de la résine avec un acide, en particulier l'acide sulfamique, pour ajuster le pH.

L'invention concerne aussi une composition d'encollage applicable sur des fibres minérales, notamment des fibres de verre ou de roches, ainsi que les produits isolants obtenus à partir de ces fibres encollées.

La composition d'encollage est une composition aqueuse qui comprend la résine phénolique selon la présente invention, au moins un composé renfermant au moins un groupe fonctionnel hydroxy ou amine et des additifs d'encollage.

5 Le composé précité joue le rôle d'agent de réticulation : il est apte à réagir avec les fonctions carboxyliques des résidus de glycine portées par les condensats phénol-formaldéhyde-glycine pour former des liaisons covalentes qui contribuent à la densification du réseau polymérique au niveau des points de jonction des fibres.

10 De préférence, le composé précité renferme au moins 2 groupes fonctionnels hydroxy et/ou amine.

Le composé précité préféré est choisi parmi les saccharides, avantageusement les oligosaccharides contenant jusqu'à 10 unités de monosaccharide, et mieux encore les monosaccharides, et les amines
15 primaires ou secondaires. De préférence, on choisit le glucose, l'urée ou un mélange de glucose et d'urée.

La quantité de composé renfermant au moins un groupe fonctionnel hydroxy ou amine dans la composition d'encollage varie de 1 à 40 parts en poids pour 100 parts en poids de résine et dudit composé, calculé sur la base
20 du poids sec, de préférence 10 à 30 parts.

Etant donné que la résine conforme à l'invention présente un taux de formaldéhyde libre très faible, inférieur à 0,5 %, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'urée en tant qu'agent permettant de piéger le formaldéhyde dans la composition d'encollage, sauf à vouloir contrôler le temps de gel de la
25 composition d'encollage afin d'éviter d'éventuels problèmes de prégélification.

La quantité d'urée est au plus égale à 25 parts en poids pour 100 parts en poids de résine, de polyol et d'urée, calculé sur la base du poids sec, et de préférence n'excède pas 10 parts.

D'une manière générale, la composition d'encollage conforme à
30 l'invention comprend en outre les additifs suivants, pour 100 parts en poids de résine, de polyol et d'urée, le cas échéant, calculé sur la base du poids sec :

- 0 à 5 parts de sulfate d'ammonium et/ou de sulfamate d'ammonium, généralement moins de 3 parts,
- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,

- 0 à 20 parts d'huile, généralement 6 à 15 parts.

Le rôle des additifs est connu et brièvement rappelé : le sulfate d'ammonium et le sulfamate d'ammonium servent de catalyseurs 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-vieillessement ; les huiles sont des agents anti-poussières et hydrophobes.

De l'eau peut être ajoutée à la composition d'encollage afin d'ajuster les paramètres en fonction du mode d'application visé qui est préférentiellement la pulvérisation.

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 dans la résine est mesurée par chromatographie en phase gazeuse mettant en œuvre une colonne capillaire (phase stationnaire : Stabilwax[®] commercialisée par la société REZTK), un injecteur avec diviseur de flux (« injecteur split »), un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un système d'acquisition des données (Chemstation commercialisé par Agilent),

- la quantité de formaldéhyde libre dans la résine est mesurée par colorimétrie à l'aide de solutions d'acétate d'ammonium et d'acétylacétone (méthode LCK 325, édition 94/07, Dr Lange ; spectrophotomètre CADAS 100).

- la reprise d'épaisseur est mesurée après mise en compression du produit d'isolation avec un taux de compression (défini comme étant le rapport de l'épaisseur nominale à l'épaisseur sous compression) égal à 8/1. La reprise d'épaisseur est le rapport de l'épaisseur mesurée à l'épaisseur nominale, exprimée en % ; elle permet d'évaluer la bonne tenue dimensionnelle du produit,

- la résistance en traction du produit d'isolation produits d'isolation est mesurée selon la norme ASTM C 686-71T sur un échantillon découpé par estampage. L'échantillon a la forme d'un tore de 122 mm de longueur, 46 mm de largeur, un rayon de courbure de la découpe du bord extérieur égal à 38 mm et un rayon de courbure de la découpe du bord intérieur égal à 12,5 mm.

L'échantillon est disposé entre deux mandrins cylindriques d'une machine d'essais dont l'un est mobile et se déplace à vitesse constante. On mesure la force de rupture F (en N) de l'échantillon et on calcule la résistance en traction par le rapport de la force de rupture F à la masse de l'échantillon, exprimée en N/g.

La résistance en traction est mesurée après la fabrication (RT fab.) et après un vieillissement accéléré dans un autoclave à une température de 105°C sous 100 % d'humidité relative pendant 15 minutes (RT15) ;

- les composés présents dans les émissions gazeuses générées pendant la fabrication du produit d'isolation sont évalués comme suit : les émissions sont collectées et introduites à la vitesse de 4 litres par minute dans 6 barboteurs en série contenant chacun 100 ml d'eau déminéralisée pendant 60 minutes. On rassemble l'eau des barboteurs et on mesure les teneurs en composés suivants (exprimées en mg/Nm³) :

- ammoniac par chromatographie liquide haute performance (colonne échangeuse de cations (référence IonPack[®] CS17 commercialisée par la société Dionex ; éluant : acide méthane sulfonique ; détecteur conductimétrique),
- formaldéhyde libre dans les conditions déjà mentionnées pour la résine,
- phénol libre par chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne remplie (phase stationnaire : Tenax[®]-GC commercialisée par la société Interchim) et un détecteur à ionisation de flamme (FID),
- phénol total par colorimétrie à l'aide d'une solution de 4-nitroaniline (méthode LCK 35, édition 93/10, Dr Lange ; spectrophotomètre CADAS 100),
- composés organiques totaux (COT) dans les conditions de la norme FR EN 1484.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 2 litres surmonté d'un condenseur et équipé d'un système d'agitation, on introduit 318,5 g de phénol (pureté : 99 % ; 3,35 moles), 261,9 g de paraformaldéhyde (pureté : 96 % ; 8,37 moles) et 296,8 g d'eau et

on chauffe le mélange à 45°C sous agitation. Le rapport molaire formaldéhyde/phénol est égal à 2,5.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 47,4 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 7 % en poids par rapport au phénol), puis on élève la
5 température progressivement à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant 120 minutes (un taux de conversion du phénol au moins 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 g de glycine (pureté : 98 % ; 0,98 mole). On maintient la température à 60°C
10 pendant 90 minutes puis on refroidit le mélange jusqu'à 20°C environ en 40 minutes.

La résine liquide obtenue est limpide, possède un extrait sec égal à 55 %, un pH égal à 7,4 et une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 2000 %.

La résine présente un taux de formaldéhyde libre inférieur à 0,1 % et un
15 taux de phénol libre égal à 0,25 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide.

La résine est stable pendant au moins 6 semaines à 20°C.

EXEMPLE 2

Dans un réacteur de 2 litres surmonté d'un condenseur et équipé d'un
20 système d'agitation, on introduit 282,3 g de phénol (pureté : 99,7 % ; 2,99 moles), 244,9 g de paraformaldéhyde (pureté : 96 % ; 7,83 moles) et 277,6 g d'eau et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation. Le rapport molaire formaldéhyde/phénol est égal à 2,61.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 39,5 g de soude en solution
25 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 120 minutes (taux de conversion du phénol au moins 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,
30 66,52 g de glycine (pureté : 99 % ; 0,88 mole). On maintient la température à 60°C pendant 180 minutes puis on refroidit le mélange jusqu'à 20°C environ en 30 minutes.

La résine liquide obtenue est limpide, possède un extrait sec égal à 54,8 %, un pH égal à 7,4 et une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 2000 %.

La résine présente un taux de formaldéhyde libre inférieur à 0,3 % et un taux de phénol libre égal à 0,04 %.

La résine conserve une diluabilité à l'eau supérieure à 2000 % pendant au moins 6 semaines de stockage à 20°C.

5 **EXEMPLE 3 (COMPARATIF)**

On procède dans les conditions de l'exemple 2 modifié en ce que la glycine est remplacée par l'acide aspartique (117 g ; 0,88 mole).

La résine liquide obtenue est trouble et sédimente rapidement : il se forme un précipité blanc représentant environ 5 % du volume total de la résine et un surnageant jaune clair.

Le surnageant présente un pH égal à 4,1, une diluabilité à l'eau, à 20°C, égale à 300 %, un taux de formaldéhyde libre inférieur à 1,6 % et un taux de phénol libre égal à 0,64 %.

EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

15 Préparation d'une résine phénolique modifiée par une amine selon WO 2008/043960 A1.

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 378 g de phénol (4 moles) et 666,7 g de formaldéhyde en solution aqueuse à 45 % (10 moles) et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation. Le rapport molaire formaldéhyde/phénol est égal à 2,5.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 52,9 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, 68,4 g de monoéthanolamine (1,11 mole). On maintient la température à 60°C pendant 15 minutes puis on refroidit le mélange jusqu'à 25°C environ en 30 minutes. On ajoute de l'acide sulfamique en solution à 15 %, en 60 minutes, jusqu'à ce que le pH soit égal à 4,7, puis 200 g d'urée.

La résine ainsi obtenue présente un extrait sec égal à 58 %, une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 2000 %, un taux de formaldéhyde libre

inférieur à 0,1 % et un taux de phénol libre égal à 0,3 %, ces deux derniers taux étant exprimés en poids total de liquide.

EXEMPLE 5 (COMPARATIF)

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 283,5 g de phénol (3 moles) et 640 g de formaldéhyde en solution aqueuse à 45 % (9,6 moles) et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation. Le rapport molaire formaldéhyde/phénol est égal à 3,2.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 34 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 6 % en poids par rapport au phénol), puis on élève la température progressivement à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant 105 minutes.

On amène la température du mélange à 35°C en 35 minutes et on ajoute de l'acide sulfamique jusqu'à ce que le pH soit égal à 7,3.

La résine présente un extrait sec égal à 48,5 %, une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 2000 %, un taux de formaldéhyde égal à 5,3 % et un taux de phénol libre égal à 0,41 %, ces deux derniers taux étant exprimés en poids total de liquide. La résine présente une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 1000 % après 30 jours de stockage à 14°C.

EXEMPLES 6 A 9

Obtention de produits d'isolation acoustiques et/ou thermiques.

a) Préparation de compositions d'encollage

Les résines des exemples 1, 2, 4 et 5 sont utilisées pour préparer les compositions d'encollage suivantes (en parts pondérales (extrait sec)) :

- Exemple 6 (selon l'invention)
 - 80 parts de la résine de l'exemple 1
 - 10 parts d'urée
 - 10 parts de glucose
 - 9,5 parts d'huile (Mulrex®)
 - 1 part de sulfate d'ammonium
 - 1 part de silane (gamma-aminopropyltriéthoxysilane)
- Exemple 7 (selon l'invention)
 - 80 parts de la résine de l'exemple 2
 - 10 parts d'urée
 - 10 parts de glucose

- 9,5 parts d'huile (Mulrex[®])
- 1 part de sulfate d'ammonium
- 1 part de silane (gamma-aminopropyltriéthoxysilane)
- Exemple 8 (comparatif)
 - 5 - 100 parts en poids de la résine de l'exemple 4
 - 9,5 parts d'huile (Mulrex[®])
 - 3 parts de sulfate d'ammonium
 - 0,5 part de silane (gamma-aminopropyltriéthoxysilane)
- Exemple 9 (comparatif)
 - 10 - 70 parts en poids de la résine de l'exemple 5
 - 30 parts en poids d'urée
 - 9,5 parts d'huile (Mulrex[®])
 - 3 parts de sulfate d'ammonium
 - 0,5 part de silane (gamma-aminopropyltriéthoxysilane)
 - 15 - 6 parts d'une solution d'ammoniaque à 20% en poids.

b) fabrication des produits d'isolation

On fabrique de la laine de verre dans une installation pilote opérant par centrifugation interne et on pulvérise la composition d'encollage selon l'exemple 6, 7 8 ou 9 sur les fibres de verre à la sortie du dispositif de fibrage à raison de 4,7 % en poids sec de la composition 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.

25 Le produit isolant final a une épaisseur nominale de 80 mm et une densité nominale de 10,6 kg/m³.

Le tableau 1 rassemble les valeurs de la reprise en épaisseur et de la résistance en traction des exemples 6 et 8.

Tableau 1

	Exemple 6	Exemple 8 (comparatif)
Reprise en épaisseur (%)		
- 1 heure	150	145
- 24 heures	140	140
- 12 jours	140	140
- 30 jours	135	130
Résistance en traction (N/g)		
- RT fab.	2,9	2,2
- RT15	2,7	2,1

Le produit de l'exemple 6 selon l'invention présente des valeurs de reprise en épaisseur comparables à celles de la résine de l'exemple 8 et une
5 meilleure résistance en traction.

Le tableau 2 suivant rassemble les mesures des émissions générées pendant la fabrication des produits des exemples 7 à 9, dans la chambre de réception des fibres (« forming ») et dans l'étuve.

Tableau 2

	Exemple 7	Exemple 8 (comparatif)	Exemple 9 (comparatif)
Ammoniac (mg/Nm ³)	5,8	19,3	31,6
Formaldehyde (mg/Nm ³)	1,1	0,3	4,4
Phénol libre (mg/Nm ³)	0,05	3,1	3,1
Phénol total (mg/Nm ³)	1,5	7,9	10,2
COT (mg/Nm ³)	9,3	15,6	24,2

10

Les quantités des différents produits émis figurant dans ce tableau ne reflètent pas les émissions réelles sur une ligne de fabrication industrielle de produits isolants, mais elles doivent être lues afin de comparer les comportements des compositions d'encollage testées.

15

Le produit isolant selon l'invention émet moins d'ammoniac, de phénol libre ou total et de composés organiques totaux (COT) que ceux des exemples comparatifs 8 et 9. La quantité de formaldéhyde émis est plus faible qu'avec

une résine phénol-formaldéhyde conventionnelle (exemple 9) mais reste cependant légèrement plus élevée qu'avec la résine à très bas taux de formaldéhyde selon l'exemple 8.

REVENDECATIONS

1. Résine liquide, destinée à entrer dans la constitution d'une composition d'encollage pour fibres minérales, caractérisée en ce qu'elle est
5 constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde (P-F) et de condensats phénol-formaldéhyde-glycine (P-F-G).

2. Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de formaldéhyde libre au plus égal à 0,5 % en poids total de liquide, de préférence au plus égal à 0,3 % et avantageusement au plus égal à 0,1 %.

10 3. Résine 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 0,3 % et avantageusement inférieur ou égal à 0,1 %.

4. Résine selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce
15 qu'elle présente un pH, mesuré à 20°C, qui varie de 4 à 11, de préférence 6,5 à 9,0, et avantageusement 7,5 à 8,3.

5. Résine selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure ou égale à 2000 %.

6. Procédé de préparation d'une résine selon l'une des revendications
20 1 à 5, qui comprend les étapes consistant à faire réagir du phénol et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1, pour former des condensats P-F, et à introduire ensuite dans le mélange réactionnel la glycine qui réagit avec le formaldéhyde libre, le phénol libre et les condensats P-F selon la réaction de
25 Mannich.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on fait réagir le formaldéhyde et le phénol dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol qui varie de 2 à 4, de préférence est inférieur à 3, et avantageusement varie de 2,50 à 2,65.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réaction
30 du phénol et du formaldéhyde est poursuivie jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit supérieur ou égal à 93 %, de préférence supérieur ou égal à 95 %, et avantageusement supérieur ou égal à 97 %.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la réaction entre le phénol et le formaldéhyde est effectuée à une température qui varie de 60 à 75°C, de préférence environ 70°C

5 10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la glycine est introduite dans le milieu réactionnel de manière progressive et la température au moment de l'ajout de la glycine est maintenue constante pendant la durée de condensation de la glycine, la diluabilité à l'eau de la résine devant rester au moins égale à 1000 %.

10 11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que l'ajout de la glycine est effectué à raison de 0,5 à 20 % en poids par minute de la quantité totale de glycine, de préférence 1 à 10 % et avantageusement 2,8 à 4 %.

15 12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que la quantité de glycine représente 0,1 à 0,5 mole de glycine par mole de phénol de départ, de préférence 0,2 à 0,3 mole.

13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisé en ce, après l'introduction de la glycine, on maintient la température constante pendant 10 à 180 minutes, de préférence au moins 30 minutes et avantageusement 60 à 120 minutes.

20 14. Composition d'encollage aqueuse pour fibres minérales, comprenant une résine phénolique selon l'une des revendications 1 à 5, au moins un composé renfermant au moins un groupe fonctionnel hydroxy ou amine et des additifs d'encollage.

25 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit composé renferme au moins 2 groupes fonctionnels hydroxy et/ou amine.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce ledit composé est choisi parmi les saccharides et les amines primaires ou secondaires.

30 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que ledit composé est le glucose, l'urée ou un mélange de glucose et d'urée.

18. Composition selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que la quantité dudit composé varie de 1 à 40 parts en poids pour 100 parts en poids de résine et dudit composé, calculé sur la base du poids sec.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 740526
FR 1056803

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2008/005729 A2 (GEORGIA PACIFIC CHEMICALS LLC [US]; TUTIN KIM [US]; BOYER PETER [US];) 10 janvier 2008 (2008-01-10) * alinéa [0001] - alinéa [0106]; revendications 1-48; exemples * -----	1-19	C08G14/073 C09J161/34 C08K5/053 C08K5/21 C03C25/34 F16L59/00
Y,D	EP 0 480 778 A2 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 15 avril 1992 (1992-04-15) * page 2, ligne 1 - page 5, ligne 45; revendications 1-29; exemples * -----	1-19	
Y,D	WO 2008/043960 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; GIGNOUX VINCENT [FR]; TETART SERGE [FR]; PON) 17 avril 2008 (2008-04-17) * page 1, ligne 5 - page 8, ligne 17; revendications 1-17; exemples * -----	1-19	
X	US 6 362 275 B1 (MANI RAMANATHAN [US] ET AL) 26 mars 2002 (2002-03-26) * colonne 1, ligne 15 - colonne 5, ligne 21; revendications 1-15; exemples * -----	1-19	
X	US 5 705 537 A (HARTMAN JR JOHN J [US] ET AL) 6 janvier 1998 (1998-01-06) * colonne 1, ligne 7 - colonne 4, ligne 8; revendications 1-13; exemples * -----	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G C09J C03C C08K F16L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 mai 2011		Kiebooms, Rafaël	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1056803 FA 740526**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-05-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008005729	A2	10-01-2008	AUCUN	

EP 0480778	A2	15-04-1992	AT 150039 T	15-03-1997
			AU 638859 B2	08-07-1993
			BR 9104285 A	02-06-1992
			CA 2053030 A1	13-04-1992
			CS 9103097 A3	15-04-1992
			DE 69125087 D1	17-04-1997
			DE 69125087 T2	16-10-1997
			DK 0480778 T3	22-09-1997
			DZ 1529 A1	13-09-2004
			ES 2101732 T3	16-07-1997
			FI 914806 A	13-04-1992
			FR 2667865 A1	17-04-1992
			GR 3023707 T3	30-09-1997
			HU 61787 A2	01-03-1993
			IE 912578 A1	22-04-1992
			JP 4234452 A	24-08-1992
			NO 912944 A	13-04-1992
			NZ 239307 A	26-08-1992
			PL 292005 A1	01-06-1992
			PT 99214 A	30-09-1992
			SI 9111631 A	31-10-1997
			SK 279681 B6	11-02-1999
			TR 26094 A	15-12-1994
			ZA 9106336 A	29-04-1992

WO 2008043960	A1	17-04-2008	AU 2007306224 A1	17-04-2008
			CA 2665619 A1	17-04-2008
			CN 101553513 A	07-10-2009
			EP 2079770 A1	22-07-2009
			FR 2907122 A1	18-04-2008
			JP 2010506025 T	25-02-2010
			KR 20090077775 A	15-07-2009
			US 2010001225 A1	07-01-2010
			ZA 200903195 A	28-04-2010

US 6362275	B1	26-03-2002	AUCUN	

US 5705537	A	06-01-1998	AUCUN	
