

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 février 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/011519 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 14/06, C08J 5/24

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002326

(22) Date de dépôt international : 23 juillet 2003 (23.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09727 25 juillet 2002 (25.07.2002) FR

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **TETART,**
Serge [FR/FR]; 2bis, rue du 11 Novembre, F-60740
Saint-Maximin (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

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

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

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

(54) Title: AQUEOUS SOLUTION OF PHENOLIC COMPOUND-FORMALDEHYDE-AMINOALCOHOL RESIN, PREPARA-
TION METHOD, MINERAL FIBER SIZING COMPOSITIONS CONTAINING SAID RESIN AND RESULTING PRODUCTS

(54) Titre : SOLUTION AQUEUSE DE RESINE COMPOSE PHENOLIQUE-FORMALDEHYDE-AMINOALCOOL,
PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGES DE FIBRES MINERALES RENFERMANT LADITE
RESINE ET PRODUITS RESULTANTS

(57) Abstract: The invention concerns a liquid resin particularly designed for sizing mineral fibers having a water dilutability, at 20 °C, not less than 1000 %, a free formaldehyde proportion preferably less than 0.4 %, expressed in total liquid weight. Said resin is characterized in that it consists essentially of condensation products obtained from a phenolic compound, formaldehyde and an aminoalcohol by Mannich reaction. The invention also concerns a sizing composition containing said resin, mineral fibers sized with said composition and products formed from said mineral fibers, in particular for thermal and/or sound insulation.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une résine liquide destinée plus particulièrement à l'encollage de fibres minérales qui présente une diluabilité à l'eau, à 20 °C, au moins égale à 1000 %, un taux de formaldéhyde libre de préférence inférieur à 0.4 %, exprimée en poids total de liquide, cette résine étant caractérisée en ce qu'elle est constituée essentiellement de condensats obtenus à partir d'un composé phénolique, de formaldéhyde et d'un aminoalcool selon la réaction de Mannich. L'invention concerne également une composition d'encollage renfermant ladite résine, les fibres minérales encollées au moyen de cette composition et les produits formés à partir des fibres minérales, notamment pour l'isolation thermique et/ou phonique.

WO 2004/011519 A1

SOLUTION AQUEUSE DE RESINE

5 COMPOSE PHENOLIQUE-FORMALDEHYDE-AMINOALCOOL, PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGE DE FIBRES MINERALES RENFERMANT LADITE RESINE ET PRODUITS RESULTANTS

10 La présente invention se rapporte au domaine des résines à utiliser pour la préparation de compositions d'encollage pour fibres minérales. Plus spécifiquement, elle a trait à la préparation d'une résine formée par condensation d'un composé phénolique, de formaldéhyde et d'un aminoalcool, aux encollages aqueux comprenant une telle résine et aux produits à base de fibres minérales
15 formés au moyen de ces encollages.

Les résines phénoliques font partie des résines thermodurcissables capables de former un réseau tridimensionnel et, à ce titre, elles sont souvent utilisées en tant que constituants de base des compositions d'encollage de fibres minérales, lesquelles fibres permettent de fabriquer des isolants thermiques et
20 acoustiques, des voiles de fibres de verre ainsi que des substrats de culture hors-sol.

La composition d'encollage est appliquée sur des fibres qui peuvent être obtenues par différents procédés, par exemple selon la technique connue du fibrage centrifuge interne ou externe. La centrifugation interne consiste à
25 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
30 température et une vitesse élevées, vers un organe récepteur pour former une nappe de fibres.

Pour assurer l'assemblage des fibres entre elles, on projette sur les fibres à la sortie du dispositif centrifuge la composition d'encollage contenant la résine thermodurcissable. La nappe de fibres revêtues de l'encollage est soumise à un

traitement thermique (à une température supérieure à 100°C) afin d'effectuer la polycondensation de la résine et obtenir ainsi un produit durci ayant les propriétés requises pour former un produit d'isolation thermique et/ou phonique, notamment une stabilité dimensionnelle, une résistance à la traction, une reprise d'épaisseur
5 après compression et une couleur homogène.

La composition d'encollage destinée à être pulvérisée sur les fibres est constituée de la résine qui se présente généralement sous la forme d'une solution aqueuse à laquelle on ajoute un catalyseur et éventuellement des additifs jouant un rôle particulier (lubrification, réduction des poussières, régulation de viscosité,
10 ...).

Parmi les résines phénoliques, celles qui appartiennent à la famille des résols sont particulièrement recherchées car, en plus d'être aptes à réticuler sous l'action de la chaleur, elles sont très solubles dans l'eau, possèdent une bonne affinité pour les fibres minérales, en particulier en verre, et sont relativement peu
15 coûteuses.

Les propriétés recherchées pour la composition d'encollage dépendent essentiellement des caractéristiques de la résine. Du point de vue de l'application, une composition d'encollage doit avoir une bonne aptitude à la pulvérisation, pouvoir se déposer à la surface des fibres et les lier entre elles. L'aptitude à la
20 pulvérisation est directement liée à la capacité que possède la résine à pouvoir être diluée dans une grande quantité d'eau. On caractérise cette 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
25 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, pendant au moins 8 jours, ou mieux encore égale ou supérieure à 2000 % (diluabilité infinie).

De plus en plus, on cherche à obtenir des compositions qui satisfont également à des exigences environnementales et toxicologiques, c'est-à-dire des
30 compositions qui contiennent ou génèrent le moins possible de gaz indésirables ou de produits pouvant affecter la santé humaine.

A cet égard, les résines phénoliques de type résol ne donnent pas entière satisfaction. Elles sont obtenues par condensation, en milieu basique, de phénol

et de formaldéhyde en excès, et par conséquent la teneur résiduelle en produits de départ, notamment en formaldéhyde, est généralement élevée.

Pour maintenir cette teneur dans des limites acceptables, il est connu d'ajouter dans la résine une quantité suffisante d'urée qui réagit avec le formaldéhyde libre en formant des condensats d'urée-formaldéhyde (voir EP-A-0 148 050). On obtient ainsi une résine renfermant des condensats de phénol-formaldéhyde et d'urée-formaldéhyde ayant une teneur en formaldéhyde libre de 3 % environ et un taux de phénol libre peu élevé, suffisamment bas pour que la résine soit qualifiée comme ne générant pas d'émissions gazeuses portant atteinte à l'environnement. Toutefois, il reste dans la résine un excès d'urée qui se transforme en ammoniac dans la phase de traitement ultérieur visant à effectuer la polycondensation, contribuant de ce fait à augmenter la quantité de gaz indésirables dans les effluents. En outre, les condensats urée-formaldéhyde sont peu stables thermiquement et sont dégradés en formaldéhyde et en urée lors de cette même étape de polycondensation. Un autre inconvénient est que les condensats urée-formaldéhyde sont peu solubles dans l'eau, ce qui nécessite de conserver la résine à une température basse (de l'ordre de 14-16°C) afin d'éviter qu'ils ne cristallisent et forment des dépôts risquant d'obstruer les canalisations de transfert et les buses de pulvérisation de l'encollage.

Dans EP-A-0 480 778, il a été proposé de réduire la teneur en phénol et en formaldéhyde libres en substituant l'urée par une amine qui réagit avec le phénol et le formaldéhyde résiduels selon la réaction de Mannich pour former un produit de condensation dont la stabilité thermique se trouve améliorée. La teneur en formaldéhyde libre de cette résine est inférieure à 0,5%.

Les résines qui viennent d'être décrites sont toutes obtenues en faisant d'abord réagir le phénol et le formaldéhyde pour former des condensats phénol-formaldéhyde, puis dans une étape suivante, en condensant le formaldéhyde et le cas échéant le phénol n'ayant pas réagi avec l'urée ou l'amine. Par conséquent, la résine est constituée, pour l'essentiel, de condensats phénol-formaldéhyde contenant des groupes méthylols. Comme déjà indiqué, les fibres revêtues de l'encollage sont portées à une température supérieure à 100°C afin d'effectuer la réticulation. Sous l'effet de la température, les groupes méthylols de la résine réagissent ensemble ou avec le phénol résiduel pour former des ponts

méthylènes, ou sont dégradés, ce qui dans tous les cas se traduit par la libération de formaldéhyde et donc par une augmentation des gaz indésirables.

La présente invention a pour objet une nouvelle résine qui présente des caractéristiques satisfaisantes pour pouvoir être utilisée dans une composition d'encollage pulvérisable et qui a une faible capacité à produire des émissions gazeuses indésirables, notamment au regard du formaldéhyde, à savoir que la résine possède une faible teneur en formaldéhyde libre et qu'en outre elle ne permet pas qu'il en soit libéré lors du traitement des fibres visant à réticuler l'encollage qui les revêt.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication de la résine à partir d'un composé phénolique, de formaldéhyde et d'un aminoalcool qui ne nécessite pas d'utiliser de l'urée ou une amine pour diminuer la teneur en formaldéhyde libre.

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

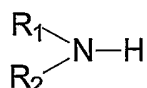
La résine liquide selon l'invention destinée à être utilisée dans une composition d'encollage pour fibres minérales, contient essentiellement des condensats de composé phénolique-formaldéhyde-aminoalcool. Celle-ci présente un taux de formaldéhyde libre de préférence inférieur à 0,4 % du poids total de la résine. Elle possède une diluabilité, mesurée à 20°C, au moins égale à 1000 % et contient par ailleurs une teneur en phénol libre inférieure 0,02 % du poids total de la résine. La résine est en outre stable thermiquement, c'est-à-dire qu'elle est pratiquement exempte de groupes méthylols susceptibles de générer du formaldéhyde dans les conditions de réticulation appliquées aux fibres revêtues de la composition d'encollage.

Pour évaluer la stabilité thermique, la composition d'encollage contenant la résine est soumise à un test simulant les conditions thermiques imposées pour la fabrication d'un produit d'isolation tel que décrit précédemment. On considère que la résine est stable thermiquement et peu apte à libérer des gaz indésirables si la quantité de formaldéhyde libéré est inférieure ou égale à 5 g pour 1 kg de matière sèche d'une solution d'encollage à 26,6 % en poids dans l'eau.

Selon l'invention, la résine est formée par réaction de Mannich qui procède par condensation d'un composé phénolique, de formaldéhyde et d'un aminoalcool.

Le composé phénolique peut être par exemple le phénol, un crésol tel que l'o-crésol, le m-crésol ou le p-crésol, le résorcinol et les mélanges de ces composés. On préfère le phénol.

L' aminoalcool conforme à l'invention est choisi parmi les composés répondant à la formule suivante :



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent H, une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 - C_{10} , de préférence en C_2 - C_5 , pouvant renfermer une ou plusieurs insaturations et un ou plusieurs radicaux OH, l'un au moins de R_1 ou R_2 renfermant au moins un radical OH.

De préférence, le radical OH est porté par l'atome de carbone terminal de la chaîne hydrocarbonée et de préférence chaque radical R_1 et R_2 portent une fonction hydroxyle sur le carbone terminal de la chaîne hydrocarbonée. Avantagement, le nombre total de radicaux OH n'excède pas 8.

A titre d'exemples de tels aminoalcools, on peut citer la monoéthanolamine et la diéthanolamine. On préfère la monoéthanolamine.

Pour obtenir la résine telle que définie ci-dessus, l'invention propose un procédé qui consiste à faire réagir le composé phénolique simultanément avec le formaldéhyde et l' aminoalcool dans un rapport molaire formaldéhyde/composé phénolique supérieur à 1, et refroidir le mélange réactionnel. L'invention se caractérise en ce que le formaldéhyde et l' aminoalcool sont mis à réagir simultanément avec le composé phénolique, et avantagement de manière progressive ce qui permet un meilleur contrôle du dégagement de chaleur lié au caractère exothermique de la réaction de condensation.

Plus particulièrement, on fait réagir le formaldéhyde, l' aminoalcool et le composé phénolique dans un rapport molaire formaldéhyde/composé phénolique et aminoalcool/composé phénolique compris entre 2 et 3, de préférence égal à environ 3, jusqu'à l'obtention d'un taux de conversion du composé phénolique d'au moins 99 %. Le taux de conversion du composé phénolique est le

pourcentage de composé phénolique ayant participé à la réaction de condensation composé phénolique-formaldéhyde-aminoalcool par rapport à 100 % du composé phénolique initial.

La réaction de condensation est ensuite stoppée, par refroidissement du mélange réactionnel, à un stade qui correspond à une résine ayant une diluabilité supérieure à 1000 %, et en règle générale supérieure à 2000 %.

Selon l'invention, l'ajout du formaldéhyde et de l'aminoalcool se fait simultanément et avantageusement progressivement dans le composé phénolique. Le formaldéhyde et l'aminoalcool sont de préférence introduits séparément, mais il est également possible de les ajouter en mélange. Dans ce cas, il est recommandé d'opérer à une température relativement basse pour éviter que les composés puissent réagir entre eux avant d'entrer en contact avec le composé phénolique.

La réaction selon l'invention entre le composé phénolique, l'aldéhyde et l'aminoalcool s'effectue de manière quasi-stœchiométrique ce qui permet d'atteindre des teneurs en formaldéhyde et en phénol résiduels particulièrement basses. Par conséquent, il n'est donc plus nécessaire de piéger l'excès de composé phénolique et/ou de formaldéhyde avec de l'urée ou d'une amine.

Quel que soit le rapport molaire formaldéhyde/composé phénolique utilisé, la résine a une teneur en formaldéhyde libre qui demeure inférieure à 0,4 %, de préférence inférieure à 0,25 % et une teneur en phénol libre inférieure à 0,02 %, de préférence inférieure à 0,01 % par rapport à la résine liquide. Ceci est rendu possible par le fait que l'introduction du formaldéhyde et de l'aminoalcool se fait progressivement, permettant ainsi d'avoir un taux de conversion en composé phénolique particulièrement élevé, et de réduire d'autant la quantité de composé phénolique libre dans la résine finale.

La réaction de condensation ne requiert pas de catalyseur, ce qui est un avantage conséquent par rapport aux résols classiques nécessitant l'ajout d'une base, et cette base devant ensuite être neutralisée par un acide en fin de réaction pour éviter que la résine évolue dans le temps. Les sels formés, notamment lorsqu'ils contiennent du Na, sont connus pour diminuer la résistance au vieillissement des produits formés de fibres encollées avec ce type de résine. Dans l'invention, du fait qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un catalyseur inorganique, la résine présente un taux de cendres très faible, généralement

inférieur à 0,04 % en poids par rapport à la résine sèche ou inférieur à 0,02 % par rapport à la résine liquide.

Plus particulièrement, la préparation de la résine a lieu selon un cycle de température qui se divise schématiquement en trois phases : une phase de chauffage, une phase comportant un palier de température et une phase de refroidissement.

Dans la première étape, on fait réagir le composé phénolique simultanément avec le formaldéhyde et l'aminoalcool tout en chauffant progressivement le mélange réactionnel jusqu'à une température comprise entre 60 et 100°C, et de préférence égale à environ 75°C, les rapports molaires formaldéhyde/composé phénolique et aminoalcool/composé phénolique étant avantageusement compris entre 2 et 3, de préférence de l'ordre d'environ 3.

Lors de la deuxième phase (palier de température), la température du milieu réactionnel atteinte pendant la première phase est maintenue jusqu'à ce que l'on obtienne un taux de conversion du composé phénolique au moins égal à 99 % correspondant à une diluabilité infinie (supérieur à 2000 %). La durée de ce palier est de préférence de l'ordre de 100 à 200 minutes.

La troisième phase de refroidissement est menée de manière à ce que la température du mélange réactionnel atteigne 20 à 25°C. Dans le cas présent, la vitesse de refroidissement n'est pas critique et peut être par exemple de 1°C par minute.

La résine obtenue est constituée essentiellement de condensats composé phénolique-formaldéhyde-aminoalcool. Par « essentiellement » il faut comprendre que les condensats composé phénolique-formaldéhyde-aminoalcool représentent au moins 70 % du poids total de la résine, calculé sur la base de la résine sèche, de préférence au moins 90 %.

L'invention a aussi pour objet une composition d'encollage destinée à revêtir des fibres minérales, notamment des fibres de verre ou de roche, ainsi que les fibres encollées obtenues, ces fibres servant plus particulièrement à fabriquer des produits d'isolation.

La composition d'encollage comprend la résine selon l'invention, un agent permettant la réticulation, et éventuellement des additifs.

La composition d'encollage selon l'invention comprend, exprimée en parties de matière sèche, de 18 à 65 parties en poids de résine et de 10 à 82 parties en poids d'agent de réticulation.

5 Dans le cadre de l'invention, l'agent de réticulation est un composé renfermant au moins deux fonctions susceptibles de réagir avec les fonctions amine ou les fonctions hydroxyle de la résine. A titre d'exemples, on peut citer le formaldéhyde, les amines telles que l'HMTA, les acides tels que l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique, les poly(acides carboxyliques ou acryliques) de masse moléculaire élevée, de l'ordre de 500, de
10 préférence comprise entre 1000 et 5000, les anhydrides de ces acides et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise l'acide citrique et/ou un anhydride phtalique, isophtalique ou téréphtalique.

D'une manière générale, la composition d'encollage comprend les additifs suivants, pour 100 parties en poids de matière sèche de résine et d'agent de
15 réticulation :

- 0 à 20 parties d'une huile, de préférence 6 à 15 parties,
- 0 à 2 parties d'un silane, de préférence de l'ordre de 0,4 partie.

Le rôle des divers constituants de la composition d'encollage est bien connu et n'est que brièvement rappelé ici :

- 20
- l'eau a un rôle de lubrifiant, permet d'ajuster la viscosité et, lors de la pulvérisation permet de refroidir les fibres et de limiter les phénomènes de pré-gélification,
 - l'huile assure la lubrification des fibres, permet de réduire les poussières pouvant être générées au cours de la manipulation des produits finis
25 (nappes isolantes par exemple) et améliore la sensation au toucher. L'huile est généralement choisie parmi les huiles inertes vis à vis des autres constituants, en émulsion dans l'eau ou pouvant être émulsionnées,
 - le silane assure la liaison entre la fibre minérale et la résine, ce qui
30 permet de renforcer les propriétés mécaniques, et améliore la résistance au vieillissement. Les silanes sont généralement des aminosilanes.

De manière avantageuse, le silane est un aminosilane, en particulier le γ -aminopropyltriéthoxysilane, commercialisé sous la référence Silquest® A1100 par Crompton. L'huile est quant à elle constituée d'hydrocarbures extraits du pétrole,

essentiellement des alcanes, comme l'huile Mulrex[®] 88 commercialisé par Mobil Oil.

Les produits obtenus à partir des fibres précitées constituent également un objet de l'invention. Comme indiqué plus haut, ces produits peuvent prendre la
5 forme d'une nappe ou d'un voile de fibres minérales et ils sont formés par nappage de fibres minérales liées entre elles par l'encollage qui, sous sa forme réticulée, est solide, infusible et insoluble dans l'eau.

Le voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, possède généralement un grammage compris entre 10 et 300 g/m², et de préférence, il
10 comprend au moins 1 %, voire au moins 2 % et même plus de 4 % en poids d'encollage. Bien que pouvant être utilisé seul, le voile est plus particulièrement destiné à être disposé sur au moins une face extérieure d'une nappe isolante telle que décrite plus haut.

Ces produits sont notamment destinés à former des isolants thermiques et
15 acoustiques, en particulier pour le bâtiment et pour les fours ménagers et des substrats de culture hors-sol.

Les exemples suivants non limitatifs permettent d'illustrer l'invention.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un système d'agitation, d'un
20 condenseur, d'un thermomètre et d'entrées pour les réactifs, maintenu à 45°C, on introduit 198,1 g de phénol à 99,8 % (2,10 moles). A l'aide de 2 pompes doseuses, on introduit simultanément, en 30 minutes 127,75 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 % (1,57 mole) et 97,03 g de monoéthanolamine à 99 % (1,57 mole). Durant cette période, la température est élevée régulièrement
25 pour atteindre 55°C.

De nouveau, on introduit en 30 minutes la même quantité de formaldéhyde et de monoéthanolamine à l'aide des 2 pompes doseuses en élevant la température de manière régulière à 75°C.

On maintient le réacteur à cette température pendant une période de 60
30 minutes au cours de laquelle on ajoute par le biais des pompes doseuses 255,75 g de formaldéhyde (3,15 moles) et 194 g de monoéthanolamine (3,14 moles). Le mélange réactionnel est maintenu à cette température pendant 80 minutes supplémentaires puis on le refroidit. Lorsque la température atteint environ 25°C, on récupère la résine sous la forme d'une solution aqueuse limpide ayant une

diluabilité infinie. Après 8 jours de conservation à 20°C, la solution de résine a une teneur en phénol libre inférieure à 0,01 %, une teneur en formaldéhyde libre inférieure à 0,25 %, une diluabilité, à 20°C, infinie et une teneur pondérale en solides (extrait sec) égale à 53,3 %.

- 5 On précise que les valeurs en formaldéhyde et en phénol indiquées correspondent au seuil de détection des méthodes analytiques utilisées pour doser les composés en question.

Le test d'émission de gaz indésirables mis en œuvre pour apprécier la libération de formaldéhyde, de phénol et d'ammoniac est effectué de la manière
10 méthode suivante :

On prépare une composition comprenant 75 g de la résine liquide obtenue précédemment (soit 40 g de résine sèche), 60 g d'acide citrique anhydre et 241 g d'eau.

- On place 3,76 g de cette composition (26,6 % d'extrait sec) dans une étuve
15 à 180°C pendant 1 heure sous un balayage d'air (1l/min). Les vapeurs qui se dégagent sont dirigées vers 2 barboteurs en série contenant de l'eau. Le formaldéhyde, le phénol et l'ammoniaque piégés sont dosés par spectrophotométrie.

- Pour 1 kg de matière sèche, la quantité de formaldéhyde dégagé est égale à
20 1,9 g, celle de phénol total est égale à 0,24 g et la quantité d'ammoniaque est égale à 0,17 g.

EXEMPLE 2

a) préparation de la résine

- On introduit dans un réacteur 28,3 kg de phénol à 99,8 % (300,11 moles) et
25 on chauffe à 30-35°C. Dans un récipient approprié, on mélange 73 kg d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 % (899,43 moles) et 55,45 kg de monoéthanolamine à 99 % (898,75 moles), que l'on introduit dans le réacteur en 189 minutes. Le rapport molaire formaldéhyde/phénol et monoéthanolamine/phénol est égal à 2,99.

- 30 Immédiatement après la fin de l'introduction des réactifs, on ajuste la température du mélange réactionnel à 30-35°C en 3 heures, puis on commence le refroidissement du mélange.

On récupère une résine liquide qui présente après 40 jours de conservation à 20°C une diluabilité infinie, une teneur en phénol libre inférieure à 0,01 %, une

teneur en formaldéhyde libre inférieure à 0,25 % et une teneur pondérale en solides (extrait sec) égale à 50 %.

b) Composition d'encollage

On prépare une composition d'encollage apte à revêtir des fibres minérales formées par étirage centrifuge en mélangeant les constituants suivants (en parties en poids de matière sèche) :

- 75 g de résine sous a)
- 60 g d'acide citrique anhydre
- 19 g d'huile (Mulrex® 88 ; 50 % de matière sèche)
- 10 - 15 g de silane (Silquest® A1100 ; 2 % de matière sèche)
- 934 g d'eau.

La teneur composition d'encollage a une teneur en matière sèche égale à 10 %. Elle demeure stable pendant plusieurs jours.

EXEMPLE 3 (COMPARATIF)

15 a) préparation de la résine

Dans un réacteur équipé de la même manière, on ajoute 852,2 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 % (10,5 moles) à 282,9 g de phénol à 99,8 % (3 moles) soit un rapport molaire phénol/formaldéhyde de 3,5. Comme dans l'exemple 1, on chauffe le mélange à environ 45°C, puis on ajoute, en 30 minutes, 33,88 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50 % (soit 0,423 mole et un rapport pondéral NaOH/phénol initial égal à 6 %). On chauffe ensuite le mélange à 70°C en 30 minutes et on maintient la température pendant 80-90 minutes, jusqu'à l'obtention d'un taux de conversion du phénol de 97,9 %. On ajoute alors, en 25 minutes, 211,7 g d'urée en grains (soit un rapport pondéral urée/phénol initial égal à 0,75) puis le mélange est progressivement refroidi jusqu'à 20°C et simultanément neutralisé jusqu'à pH 7,3 par ajout d'une solution à 25 15 % d'acide sulfurique

La résine se présente sous l'aspect d'une composition aqueuse limpide ayant une diluabilité à l'eau, à 20°C, infinie après 6 jours de stockage à 16°C. Le 30 taux de phénol et de formaldéhyde libres est respectivement égal à 0,45 % et 0,3 %.

La résine est soumise au test d'émission de gaz indésirables décrit dans l'exemple 1. Pour cela, on prépare une composition comprenant 100 de résine, 27

g d'urée, 0,7 g de sulfate d'ammonium et 3,6 g d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 %.

Pour 1 kg de matière sèche, la quantité de formaldéhyde dégagé est égale à 2 g, celle de phénol libre est égale à 5 g et la quantité d'ammoniaque est égale à 15 g.

b) Composition d'encollage

Comme à l'exemple 1, on prépare une composition d'encollage à 10 % en poids de matière sèche en mélangeant :

- 100 g de résine sous a)
- 27 g d'urée
- 3,5 g d'une solution aqueuse de sulfate d'ammonium à 20 %
- 3,6 g d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 %
- 19 g d'huile ((Mulrex[®] 88 ; 50 % de matière sèche)
- 15 g de silane ((Silquest[®] A1100 ; 2 % de matière sèche)
- 552 g d'eau.

La composition d'encollage est stable pendant plusieurs heures.

Comparée à la composition classique à base de résine phénol-formaldéhyde de l'exemple 3, la composition d'encollage contenant la résine selon l'invention permet d'obtenir des taux de relargage en phénol et en ammoniaque nettement plus faibles, et le taux en formaldéhyde étant légèrement inférieur. La réduction de la teneur en phénol est de 95,2 % et celle de l'ammoniaque est de 98,8 % par rapport à ladite composition standard.

Lorsque la composition d'encollage selon l'exemple 2 est pulvérisée sur des fibres minérales dans des conditions conventionnelles en vue de former des nappes isolantes destinées notamment à l'isolation thermique et/ou phonique, on observe que les propriétés mécaniques, notamment la résistance en traction et la reprise d'épaisseur, sont comparables à celles obtenues avec l'encollage classique à base de résine phénol-formaldéhyde de l'exemple 3.

On précise en outre que si toutes les résines selon l'invention peuvent être utilisées dans des encollages pour produits d'isolation, on peut avec profit les utiliser pour former des substrats de culture hors-sol. Pour cette application, la plante est déposée sur le substrat imprégné d'une solution nutritive et il est nécessaire que le relargage de formaldéhyde et de phénol soit aussi faible que

13

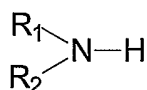
possible, ceux-ci étant toxiques pour la plante. La résine selon l'invention répond à ces exigences, le taux de formaldéhyde libre étant inférieur à 0,4 % et le taux de phénol restant inférieur à 0,02 % comme indiqué précédemment.

REVENDEICATIONS

1. Résine liquide, notamment destinée à l'encollage de fibres minérales, 5 présentant une diluabilité à l'eau, à 20°C, au moins égale à 1000 % **caractérisée en ce qu'elle** est constituée essentiellement de condensats obtenus à partir d'un composé phénolique, de formaldéhyde et d'un aminoalcool selon la réaction de Mannich.

2. Résine selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composé 10 phénolique est le phénol, un crésol, le résorcinol ou un mélange de ces composés.

3. Résine selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l' aminoalcool est choisi parmi les composés de formule



15 dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent H, une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 - C_{10} , de préférence C_2 - C_5 , pouvant renfermer une ou plusieurs insaturations et un ou plusieurs radicaux OH, l'un au moins de R_1 ou R_2 renfermant au moins un radical OH.

4. Résine selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** le radical OH est 20 porté par l'atome de carbone terminal de la chaîne hydrocarbonée et de préférence chaque radical R_1 et R_2 portent une fonction hydroxyle sur le carbone terminal de la chaîne hydrocarbonée.

5. Résine selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** l' aminoalcool est monoéthanolamine ou la diéthanolamine.

25 6. Résine selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'elle** présente un taux de formaldéhyde libre inférieur à 0,4 %.

7. Résine selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** présente un taux de composé phénolique libre inférieur à 0,02 %.

30 8. Résine selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce qu'elle** présente un taux de formaldéhyde libre inférieur à 0,25 %, un taux de composé phénolique inférieur à 0,01 % et une diluabilité infinie.

9. Résine selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'elle** présente un taux de cendres inférieur à 0,04 % en poids de résine sèche.

10. Procédé de préparation de la résine selon l'une des revendications 1 à 9, qui consiste :

- 5 - à faire réagir un composé phénolique, du formaldéhyde et un aminoalcool selon la réaction de Mannich dans un rapport molaire formaldéhyde/composé phénolique supérieur à 1, le formaldéhyde et l' aminoalcool étant mis à réagir simultanément avec le composé phénolique,
- 10 - et à refroidir le mélange réactionnel.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le formaldéhyde et l' aminoalcool sont mis à réagir progressivement avec le phénol.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'on fait réagir le formaldéhyde, l' aminoalcool et le composé phénolique dans un rapport
15 molaire formaldéhyde/composé phénolique et aminoalcool/composé phénolique compris entre 2 et 3, de préférence égal à environ 3, jusqu'à l'obtention d'un taux de conversion du composé phénolique égal ou supérieur à 99 %.

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, **caractérisé en ce que** la température de réaction est comprise entre 60 et 100°C, et de préférence égale
20 à environ 75°C.

14. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le formaldéhyde et de l' aminoalcool sont introduits séparément dans le composé phénolique.

15. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le formaldéhyde et de l' aminoalcool sont introduits dans le composé phénolique
25 après avoir été préalablement mélangés.

16. Composition d'encollage pour fibres minérales comprenant une résine conforme à l'une des revendications 1 à 9, un agent de réticulation, et éventuellement des additifs.

17. Composition selon la revendication 16, **caractérisée en ce qu'elle** comprend, exprimée en parties de matière sèche, de 18 à 65 parties en poids de résine et de 10 à 82 parties en poids d'agent de réticulation.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, **caractérisée en ce que** l'agent de réticulation est un composé renfermant au moins deux fonctions

susceptibles de réagir avec les fonctions amine ou les fonctions hydroxyle de la résine.

5 **19.** Composition selon la revendication 18, **caractérisée en ce que** l'agent de réticulation est le formaldéhyde, une amine telle que l'HMTA, un acide tel que l'acide phthalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique et l'acide citrique, un poly(acide carboxylique ou acrylique) de masse moléculaire élevée, de l'ordre de 500, et de préférence comprise entre 1000 et 5000, un anhydride de ces acides ou un mélange de ces composés.

10 **20.** Fibres minérales revêtues de la composition d'encollage selon l'une des revendications 16 à 19.

21. Fibres minérales selon la revendication 20, **caractérisées en ce qu'elles** sont constituées de verre ou d'une roche.

15 **22.** Voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, **caractérisé en ce qu'il** comprend des fibres selon la revendication 20 ou 21 et qu'il possède un grammage compris entre 10 et 300 g/m².

23. Produit d'isolation thermique et/ou phonique obtenu par nappage de fibres minérales encollées selon l'une des revendications 20 ou 21.

20 **24.** Produit selon la revendication 23, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre un voile de fibre selon la revendication 22 disposé sur au moins une des faces extérieures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G14/06 C08J5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 395 819 B1 (MAHIEUXE BRUNO ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) column 1, line 40 - line 48; claims; example 1	1-24
X	US 3 876 405 A (EILERMAN GEORGE E) 8 April 1975 (1975-04-08) claims; example 1	1-24
X	US 4 146 512 A (WEAVER ELSWORTH J ET AL) 27 March 1979 (1979-03-27) column 4, line 29 - line 49; claims; tables	1-24
X	US 4 282 330 A (AUSTIN THOMAS H) 4 August 1981 (1981-08-04) claims	1-24
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2003

Date of mailing of the international search report

05/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02326

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 081 209 A (ETHYL CORP) 7 March 2001 (2001-03-07) page 6, line 38; claims -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Internat Application No

PCT/FR 03/02326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6395819	B1	28-05-2002	NONE
US 3876405	A	08-04-1975	NONE
US 4146512	A	27-03-1979	AU 498486 B2 15-03-1979
		AU 1986776 A	01-06-1978
		BR 7607812 A	11-10-1977
		CA 1076727 A1	29-04-1980
		DE 2652727 A1	29-09-1977
		ES 457098 A1	01-03-1978
		ES 457099 A1	01-03-1978
		ES 457100 A1	01-03-1978
		FR 2345481 A1	21-10-1977
		GB 1532115 A	15-11-1978
		IT 1070930 B	02-04-1985
		JP 1025457 C	18-12-1980
		JP 52114641 A	26-09-1977
		JP 55015496 B	24-04-1980
		MX 145316 A	27-01-1982
		US 4146513 A	27-03-1979
US 4282330	A	04-08-1981	NONE
EP 1081209	A	07-03-2001	US 6270539 B1 07-08-2001
		CA 2313221 A1	28-02-2001
		EP 1081209 A1	07-03-2001
		JP 2001089775 A	03-04-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/02326

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G14/06 C08J5/24

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 395 819 B1 (MAHIEUXE BRUNO ET AL) 28 mai 2002 (2002-05-28) colonne 1, ligne 40 - ligne 48; revendications; exemple 1 -----	1-24
X	US 3 876 405 A (EILERMAN GEORGE E) 8 avril 1975 (1975-04-08) revendications; exemple 1 -----	1-24
X	US 4 146 512 A (WEAVER ELSWORTH J ET AL) 27 mars 1979 (1979-03-27) colonne 4, ligne 29 - ligne 49; revendications; tableaux -----	1-24
X	US 4 282 330 A (AUSTIN THOMAS H) 4 août 1981 (1981-08-04) revendications -----	1-24
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deraedt, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02326

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 081 209 A (ETHYL CORP) 7 mars 2001 (2001-03-07) page 6, ligne 38; revendications -----	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02326

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6395819	B1	28-05-2002	AUCUN	
US 3876405	A	08-04-1975	AUCUN	
US 4146512	A	27-03-1979	AU 498486 B2	15-03-1979
			AU 1986776 A	01-06-1978
			BR 7607812 A	11-10-1977
			CA 1076727 A1	29-04-1980
			DE 2652727 A1	29-09-1977
			ES 457098 A1	01-03-1978
			ES 457099 A1	01-03-1978
			ES 457100 A1	01-03-1978
			FR 2345481 A1	21-10-1977
			GB 1532115 A	15-11-1978
			IT 1070930 B	02-04-1985
			JP 1025457 C	18-12-1980
			JP 52114641 A	26-09-1977
			JP 55015496 B	24-04-1980
			MX 145316 A	27-01-1982
			US 4146513 A	27-03-1979
US 4282330	A	04-08-1981	AUCUN	
EP 1081209	A	07-03-2001	US 6270539 B1	07-08-2001
			CA 2313221 A1	28-02-2001
			EP 1081209 A1	07-03-2001
			JP 2001089775 A	03-04-2001