



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2012/06/15
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2012/12/20
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2019/09/24
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2013/12/13
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2012/051346
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2012/172265
(30) Priorité/Priority: 2011/06/17 (FR1155313)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C03C 27/10* (2006.01),
C03C 13/06 (2006.01), *D04H 1/4218* (2012.01),
D04H 1/64 (2012.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
JAFFRENNOU, BORIS, FR;
KAPLAN, BENJAMIN, FR;
GIGNOUX, VINCENT, FR
(73) Propriétaire/Owner:
SAINT-GOBAIN ISOVER, FR
(74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR LAINE MINERALE A FAIBLE EMISSION DE COMPOSES
ORGANIQUES VOLATILS, ET PRODUITS ISOLANTS OBTENUS
(54) Title: SIZING COMPOSITION FOR MINERAL WOOL HAVING A LOW EMISSION OF VOLATILE ORGANIC
COMPOUNDS, AND INSULATING PRODUCTS OBTAINED

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention se rapporte à une composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, notamment de verre ou de roche, qui comprend - au moins un saccharide, - au moins un acide organique polycarboxylique, - au moins un catalyseur d'estérification, et - au moins un agent apte à réduire les émissions de composés organiques volatils (COV) choisi parmi les sulfates, les sulfamates et les carbonates. Elle a également pour objet les produits isolants à base de fibres minérales obtenus et leur procédé de fabrication.

(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
20 décembre 2012 (20.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/172265 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C03C 25/32 (2006.01) *C08L 5/02* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) *C08K 5/42* (2006.01)
C09J 103/02 (2006.01) *C08K 5/092* (2006.01)
D04H 1/64 (2012.01) *C08K 5/43* (2006.01)
D04H 1/4218 (2012.01) *C09J 105/00* (2006.01)
C09J 103/00 (2006.01) *C08K 3/30* (2006.01)
C08L 3/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/051346

(22) Date de dépôt international :

15 juin 2012 (15.06.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1155313 17 juin 2011 (17.06.2011) 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*) : **JAFFRENOU, Boris** [FR/FR]; 33, rue des Alouettes, F-75019 Paris (FR). **KAPLAN, Benjamin** [FR/FR]; 16, rue de Montyon, F-75009 Paris (FR). **GIGNOUX, Vincent** [FR/FR]; 2, rue du Poirier Janot, F-60300 Chamant (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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 requises (règle 48.2.h))

(54) **Title** : SIZING COMPOSITION FOR MINERAL WOOL HAVING A LOW EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, AND INSULATING PRODUCTS OBTAINED

(54) **Titre** : COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR LAINE MINERALE A FAIBLE EMISSION DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS, ET PRODUITS ISOLANTS OBTENUS.

(57) **Abstract** : The present invention relates to a sizing composition for insulating products based on mineral wool, in particular of glass or of rock, which comprises - at least one saccharide, - at least one organic polycarboxylic acid, - at least one esterification catalyst, and - at least one agent capable of reducing the emissions of volatile organic compounds (VOCs) chosen from sulphates, sulphamates and carbonates. Another subject of the present invention is the insulating products based on mineral fibres obtained and the process for the manufacture thereof.

(57) **Abrégé** : La présente invention se rapporte à une composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, notamment de verre ou de roche, qui comprend - au moins un saccharide, - au moins un acide organique polycarboxylique, - au moins un catalyseur d'estérification, et - au moins un agent apte à réduire les émissions de composés organiques volatils (COV) choisis parmi les sulfates, les sulfamates et les carbonates. Elle a également pour objet les produits isolants à base de fibres minérales obtenus et leur procédé de fabrication.



WO 2012/172265 A1

5 **COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR LAINE MINERALE A FAIBLE**
 EMISSION DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS, ET PRODUITS
 ISOLANTS OBTENUS

 La présente invention se rapporte au domaine des produits d'isolation,
10 thermiques et/ou acoustiques, à base de laine minérale, notamment de verre ou
de roche, et d'un liant organique exempt de formaldéhyde.

 L'invention concerne plus particulièrement une composition d'encollage
apte à réticuler pour former ledit liant organique, qui renferme au moins un
saccharide, au moins un acide organique polycarboxylique, au moins un
15 catalyseur d'estérification, et comprend en outre un agent permettant de réduire
la quantité de composés volatils émis par le produit d'isolation.

 La fabrication de produits d'isolation à base de laine minérale comprend
généralement une étape de fabrication de la laine elle-même, qui peut être mise
en œuvre par différents procédés, par exemple selon la technique connue du
20 fibrage par centrifugation interne ou externe. La centrifugation consiste à
introduire la matière minérale en fusion (verre ou 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,
25 les filaments sont étirés et entraînés vers un organe récepteur par un courant
gazeux ayant une température et une vitesse élevées, pour y former une nappe
de fibres (ou laine minérale).

 Pour assurer l'assemblage des fibres entre elles et permettre à la
nappe d'avoir de la cohésion, on projette sur les fibres, sur le trajet allant de la
30 sortie du dispositif centrifuge vers l'organe récepteur, 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 à projeter sur la laine minérale se présente
5 généralement sous la forme d'une solution aqueuse renfermant la résine thermodurcissable et des additifs tels qu'un catalyseur de réticulation de la résine, un silane promoteur d'adhérence, une huile minérale anti-poussières, ... La composition d'encollage est le plus souvent appliquée sur les fibres par pulvérisation.

10 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.

15 La résine doit 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.

Sur le plan réglementaire, il est nécessaire que la résine soit
20 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 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
25 aptitude à réticuler dans les conditions thermiques précitées, ces résines sont solubles dans l'eau, possèdent une bonne affinité pour les fibres minérales, notamment en verre, et sont relativement peu coûteuses.

Les résols sont généralement obtenus par réaction d'un phénol et d'un aldéhyde dans des conditions basiques, dont une certaine proportion de ces
30 composés qui n'ont pas réagi se retrouve dans la résine finale. L'aldéhyde le plus utilisé est le formaldéhyde dont la présence sous forme de formaldéhyde libre n'est pas souhaitée à cause de ses effets nocifs avérés.

La réglementation en matière de protection de l'environnement devenant plus contraignante oblige les fabricants de produits d'isolation à rechercher des solutions permettant d'abaisser encore les niveaux d'émissions indésirables, en particulier de formaldéhyde, que ce soit au niveau de la
5 fabrication des produits d'isolation ou de leur utilisation.

Des solutions de remplacement des résols dans les compositions d'encollage sont connues et se fondent sur l'emploi d'un polymère d'acide carboxylique, notamment d'acide acrylique, et d'un composé hydroxylé.

Dans US 5 340 868, l'encollage comprend un polymère
10 polycarboxylique, un β -hydroxylamide et un acide carboxylique monomérique au moins trifonctionnel.

On connaît aussi des compositions d'encollage qui comprennent un polymère polycarboxylique, un polyol et un catalyseur, lequel catalyseur est un catalyseur contenant du phosphore (US 5 318 990, US 5 661 213, US 6331
15 350, US 2003/0008978), un fluoroborate (US 5 977 232) ou bien un cyanamide, un dicyanamide ou une cyanoguanidine (US 5 932 689).

On connaît également des compositions d'encollage comprenant une alcanolamine renfermant au moins deux groupements hydroxyle et un polymère polycarboxylique (US 6 071 994, US 6 099 773, US 6 146 746, US
20 2002/0091185) associé à un copolymère (US 6 299 936).

Les compositions d'encollage à base d'un polymère polycarboxylique et d'un polyol peuvent renfermer en outre un tensioactif cationique, amphotère ou non ionique (US 2002/0188055) ou un agent de couplage de type silane (US 2004/0002567).

25 Il a aussi été proposé de remplacer tout ou partie du composé hydroxylé par un saccharide.

Dans US 2005/0215153, il est décrit un encollage formé à partir d'un pré-liant contenant polymère d'acide carboxylique et d'un polyol, et d'une dextrine en tant que co-liant.

30 Par ailleurs, on connaît une composition adhésive à base de polysaccharides thermoréticulables qui peut être utilisée en tant qu'encollage pour de la laine minérale (US 5 895 804). La composition comprend un polymère polycarboxylique ayant au moins deux groupes fonctionnels acide

carboxylique et un poids moléculaire au moins égal à 1000, et un polysaccharide ayant un poids moléculaire au moins égal à 10000.

On connaît également une composition d'encollage aqueuse sans formaldéhyde qui comprend un produit de réaction de Maillard, en particulier associant un sucre réducteur, un acide carboxylique et de l'ammoniaque (WO 2007/014236). Dans WO 2009/019232 et WO 2009/019235, il est proposé de substituer l'acide carboxylique par un précurseur d'acide dérivé d'un sel inorganique, notamment un sel d'ammonium qui présente l'avantage supplémentaire de pouvoir remplacer tout ou partie de l'ammoniaque.

Dans WO 2009/080938, la composition d'encollage pour laine minérale comprend un monosaccharide et/ou un polysaccharide et un acide organique polycarboxylique de masse molaire inférieure à 1000, éventuellement en association avec un catalyseur permettant d'ajuster la température de début de réticulation.

Par ailleurs, il est proposé dans WO 2011/045531 une composition d'encollage pour laine minérale à base d'un sucre réducteur et d'un sel métallique d'acide inorganique choisi parmi les sels de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, de métal de transition ou de métal pauvre d'acide inorganique.

La présente invention a pour but de proposer une composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale qui est exempte de formaldéhyde et permet de réduire la quantité de produits organiques volatils (COV) émis par le produit d'isolation.

Ce but est atteint selon l'invention par la composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, notamment de verre ou de roche, qui comprend

- au moins un saccharide,
- au moins un acide organique polycarboxylique,
- au moins un catalyseur d'estérification, et
- au moins un agent apte à réduire les émissions de composés organiques volatils (COV) choisi parmi les sulfates, les sulfamates et les carbonates.

Par « saccharide », on entend tout type de saccharide contenant au moins un motif d'ose, réducteur ou non réducteur, y compris les saccharides hydrogénés.

Le saccharide peut être un monosaccharide ou un polysaccharide.

Le monosaccharide est choisi parmi les monosaccharides renfermant 3 à 8 atomes de carbone, de préférence les aldoses et avantageusement les aldoses contenant 5 à 7 atomes de carbone. Les aldoses particulièrement
5 préférés sont les aldoses naturels (appartenant à la série D), notamment les hexoses.

A titre d'exemple de monosaccharide, on peut citer le glucose, le sorbitol, le mannose, le mannitol et le galactose.

A titre d'exemples de polysaccharides, on peut citer les diholosides tels
10 que le maltose, le maltitol, l'isomaltose, l'isomaltitol, le lactose, le lactitol, le cellobiose, le cellobitol, le tréhalose, les isotréhaloses, le saccharose, les isosaccharoses (« isosucrozes » en anglais) et le gentobiose ; les triholosides tels que le maltotriose, le maltotritol, le maltotriulose, le raffinose, le mélézitose, le gentianose, l'erlose et l'umbelliférose ; les tétraholosides tels que le
15 stachyose ; les pentaholosides tels que le verbascose ; les dextrines et leurs produits d'hydrogénation ; les mélasses et les amidons.

Les dextrines sont des composés répondant à la formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ obtenus par hydrolyse partielle d'amidon. Les procédés de
préparation des dextrines sont connus. Par exemple, les dextrines peuvent être
20 préparées en chauffant ou en séchant à sec un amidon, généralement en présence d'un catalyseur acide, ce qui conduit à la rupture des molécules d'amylose et d'amylopectine qui constituent ledit amidon en produits de masse molaire plus faible. Les dextrines peuvent aussi être obtenues en traitant l'amidon par voie enzymatique avec une ou plusieurs amylases, notamment
25 microbiennes, aptes à hydrolyser les liaisons de l'amidon. La nature du traitement (chimique ou enzymatique) et les conditions d'hydrolyse ont une incidence directe sur la masse molaire moyenne et la distribution des masses molaires de la dextrine.

Les dextrines conformes à l'invention peuvent être obtenues à partir
30 d'amidon ou de dérivés d'amidon d'origine végétale variée, par exemple issues de tubercules tels que la pomme de terre, le manioc, le maranta et la patate douce, issues de graines telles que le blé, le maïs, le seigle, le riz, l'orge, le millet, l'avoine et le sorgho, issues de fruits tels que le marron, la châtaigne, et la noisette, ou issues de légumineuses telles que le pois et le haricot.

On préfère en particulier les dextrines ayant un équivalent en dextrose DE (« Dextrose Equivalent » en anglais) supérieur ou égal à 5, de préférence supérieur ou égal à 10, avantageusement supérieur ou égal à 15.

De manière conventionnelle, l'équivalent en dextrose DE est défini par
5 la relation suivante :

$$DE = 100 \times \left(\frac{\text{nombre de liaisons glycosidiques rompues}}{\text{nombre de liaisons glycosidiques dans l'amidon initial}} \right)$$

Les produits d'hydrogénation des dextrines peuvent être obtenus par toute méthode connue opérant dans des conditions de pression d'hydrogène et de température élevées, en présence d'un catalyseur choisi dans les groupes
10 IB, IIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique des éléments, de préférence parmi le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et leurs mélanges. Le catalyseur préféré est le nickel de Raney.

Les mélasses sont des résidus de raffinage de sucre extrait notamment de la canne et de la betterave qui contiennent une forte teneur en glucides, de
15 l'ordre de 40 à 60 % en poids. L'essentiel des glucides de la mélasse est constitué par du saccharose.

Les mélasses conformes à l'invention renferment de préférence de 45 à 50 % en poids de glucides totaux, exprimés en saccharose.

Les mélasses de betterave sont particulièrement préférées.

De préférence, le polysaccharide renferme au moins un motif choisi
20 parmi les aldoses précités, avantageusement le glucose. Sont particulièrement préférés les polysaccharides qui sont constitués majoritairement (à plus de 50 % en poids) de motifs de glucose.

On préfère le glucose, les dextrines et les mélasses, avantageusement
25 le glucose et les dextrines.

Par « acide organique polycarboxylique », on entend un acide organique comprenant au moins deux fonctions carboxyliques, de préférence au plus 50, avantageusement au plus 30 et mieux encore au plus 20 fonctions carboxyliques.

30 L'acide organique polycarboxylique joue le rôle d'agent de réticulation ; il est apte à réagir avec le saccharide sous l'effet de la chaleur pour former des liaisons esters qui conduisent à l'obtention d'un réseau polymérique dans le

liant final. Ledit réseau polymérique permet d'établir des liaisons au niveau des points de jonction des fibres dans la laine minérale.

L'acide organique polycarboxylique peut se présenter sous la forme d'un monomère ou d'un polymère.

5 L'acide organique polycarboxylique peut être un acide dicarboxylique, par exemple l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azelaïque, l'acide sébacique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide tartronique, l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'acide fumarique, l'acide
10 itaconique, l'acide maléique, l'acide traumatique, l'acide camphorique, l'acide phtalique et ses dérivés, notamment contenant au moins un atome de bore ou de chlore, l'acide tétrahydrophtalique et ses dérivés, notamment contenant au moins un atome de chlore tel que l'acide chlorendique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide mésaconique et l'acide citraconique, ou un
15 précurseur d'acide dicarboxylique, notamment un anhydride tel que l'anhydride maléique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique ; un acide tricarboxylique, par exemple l'acide citrique, l'acide tricarballylique, l'acide 1,2,4-butanetricarboxylique, l'acide aconitique, l'acide hémimellitique, l'acide trimellitique et l'acide trimésique ; un acide tétracarboxylique, par exemple
20 l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique et l'acide pyroméllitique ; ou un polymère d'acide insaturé, par exemple un homopolymère d'acide acrylique ou méthacrylique, ou un copolymère d'acide acrylique ou méthacrylique et d'un ou plusieurs monomères insaturés.

On préfère l'acide citrique, l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique,
25 l'acide succinique, l'acide tartrique, l'acide glutamique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride succinique et les polymères d'acide (méth)acrylique.

L'acide organique polycarboxylique particulièrement préféré est l'acide citrique, l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique et les polymères d'acide
30 (méth)acrylique.

Dans la composition d'encollage, le saccharide représente 5 à 90 % du poids du mélange constitué par le saccharide et l'acide organique polycarboxylique, de préférence 20 à 85 %, et avantageusement 30 à 80 %.

Le catalyseur d'estérification a comme indiqué précédemment pour rôle d'augmenter la vitesse de la réaction d'estérification entre le saccharide et l'acide organique polycarboxylique.

Le catalyseur d'estérification est choisi parmi le groupe constitué par les
5 bases et les acides de Lewis, tels que les argiles, la silice colloïdale ou non ; les amines organiques ; les amines quaternaires ; les catalyseurs à base de silicates ; les oxydes métalliques ; les chlorures métalliques ou d'urée ; les nitrates métalliques ou d'ammonium ; les composés à base de phosphore tels que les phosphates métalliques ou d'ammonium, notamment le phosphate
10 d'ammonium, le phosphate monoammonique ou le phosphate diammonique, un acide phosphorique ou un acide alkylphosphonique ; et les composés contenant du fluor et du bore, par exemple l'acide tétrafluoroborique ou un sel de cet acide, notamment un tétrafluoroborate de métal alcalin tel que le sodium ou le potassium, un tétrafluoroborate de métal alcalino-terreux tel que le
15 calcium ou le magnésium, un tétrafluoroborate de zinc et un tétrafluoroborate d'ammonium.

On préfère les phosphites et les hypophosphites de sodium ou de potassium, et tout particulièrement le phosphite de sodium, l'hypophosphite de sodium et les mélanges de ces composés.

20 La quantité de catalyseur d'estérification dans la composition d'encollage représente généralement 1 à 20 % du poids du saccharide et de l'acide organique polycarboxylique, de préférence 2 à 15 %, et avantageusement 2,5 à 10 %.

L'agent apte à réduire les émissions de COV est comme indiqué
25 précédemment choisi parmi les sulfates, les sulfamates et les carbonates.

On préfère les sulfates, les sulfamates et les carbonates d'ammonium ou d'un métal alcalin, alcalino-terreux, de transition ou pauvre. A titre d'exemples, on peut citer le sulfate d'ammonium, l'hydrogénosulfate d'ammonium, le sulfamate d'ammonium, le carbonate d'ammonium, le
30 bicarbonate d'ammonium et le sulfate de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc ou d'aluminium.

Avantageusement, on choisit les sulfates, en particulier d'aluminium, de cuivre, de fer, d'aluminium et de potassium (ou alun de potassium) ou d'ammonium, et mieux encore le sulfate de fer, de cuivre ou d'ammonium.

La quantité d'agent apte à réduire les émissions de COV représente généralement 2 à 25 % du poids du saccharide et de l'acide organique polycarboxylique, de préférence 3 à 20 %, et avantageusement 5 à 15 %.

La composition d'encollage conforme à l'invention peut comprendre en outre les additifs conventionnels ci-après dans les proportions suivantes calculées sur la base de 100 parts en poids de saccharide et d'acide organique polycarboxylique :

- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 4 à 15 parts,
- 10 - 0 à 30 parts d'urée et/ou de glycérol, de préférence 0 à 20 parts,
- 0 à 5 parts d'un silicone,
- 0 à 30 parts d'un « extendeur » choisi parmi les dérivés de la lignine tel que le lignosulfonate d'ammonium (LSA) ou le lignosulfonate de sodium, et les protéines animales ou végétales.

15 Le rôle des additifs est connu et brièvement rappelé : le silane est un agent de couplage entre les fibres et le liant, et joue également le rôle d'agent anti-vieillessement ; les huiles sont des agents anti-poussières et hydrophobes ; l'urée et le glycérol jouent le rôle de plastifiants et permettent d'éviter la prégélification de la composition d'encollage ; le silicone est un agent
20 hydrophobe qui a pour fonction de réduire l'absorption d'eau par le produit d'isolation ; l'« extendeur » est une charge organique soluble ou dispersable dans la composition d'encollage aqueuse qui permet notamment de diminuer le coût de la composition d'encollage.

La composition d'encollage présente un pH acide, de l'ordre de 1 à 4,5
25 selon l'acide organique polycarboxylique utilisé, de préférence supérieur à 1,5. Avantageusement, le pH est maintenu à une valeur au moins égale à 2, de manière à limiter les problèmes d'instabilité de la composition d'encollage et de corrosion de la ligne de fabrication, grâce à l'ajout d'un composé aminé qui n'est pas apte à réagir avec le saccharide, par exemple une amine tertiaire,
30 notamment la triéthanolamine. La quantité de composé aminé peut représenter jusqu'à 30 parts en poids du poids total de saccharide et d'acide organique polycarboxylique.

Le procédé de fabrication des produits isolants acoustiques et/ou thermiques constitue également un objet de l'invention.

La composition d'encollage est destinée à être appliquée sur des fibres minérales, notamment des fibres de verre ou de roche.

Le procédé de fabrication des produits isolants acoustiques et/ou thermiques utilisant la composition d'encollage précitée constitue également un
5 objet de l'invention.

De manière classique, la composition d'encollage est projetée sur les fibres minérales à la sortie du dispositif centrifuge et avant leur collecte sur l'organe récepteur sous la forme d'une nappe de fibres qui est ensuite traitée à une température permettant la réticulation de l'encollage et la formation d'un
10 liant infusible. La réticulation de l'encollage selon l'invention se fait à une température comparable à celle d'une résine formophénolique classique, à une température supérieure ou égale à 110°C, de préférence supérieure ou égale à 130°, et avantageusement supérieure ou égale à 140°C.

Les produits isolants acoustiques et/ou thermiques obtenus à partir de
15 ces fibres encollées constituent aussi un objet de la présente invention.

Ces produits se présentent généralement sous la forme d'un matelas ou d'un feutre de laine minérale, de verre ou de roche, ou encore d'un voile de fibres minérales, également de verre ou de roche, destiné notamment à former un revêtement de surface dudit matelas ou dudit feutre.

20 Selon un aspect, l'invention se rapporte à une composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, comprenant :

- au moins un saccharide,
- au moins un acide organique polycarboxylique,
- au moins un catalyseur d'estérification qui est un phosphite ou
25 hypophosphite de sodium, et
- au moins un agent apte à réduire les émissions de composés organiques volatils (COV), ledit agent étant le sulfate d'aluminium, le sulfate de cuivre, le sulfate de fer, le sulfate d'aluminium et de potassium ou alun de potassium, ou le sulfate d'ammonium.

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

Dans ces exemples, on mesure :

- l'épaisseur du produit après la fabrication et après une durée variable sous compression avec un taux de compression (défini comme étant le

rapport de l'épaisseur nominale à l'épaisseur sous compression) égal à 8,0 (exemples 1 à 3) ou 4,8 (exemples 8 et 9). La mesure de l'épaisseur permet d'évaluer la bonne tenue dimensionnelle du produit,

- la résistance en traction selon la norme ASTM C 686-71 T sur un
- 5 échantillon découpé par estampage dans le produit isolant. 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.

- 10 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 Newton) de l'échantillon et on calcule la résistance en traction RT définie par le rapport de la force de rupture F à la masse de l'échantillon.

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

- la quantité de produits organiques volatils émis par le produit.

On procède comme suit : dans un dessiccateur en verre muni d'une grille
10 à mi-hauteur, on introduit 10 d'eau dans le fond et on place sur la grille, qui n'est pas en contact avec l'eau, un échantillon (5 cm x 6 cm) découpé au centre du produit à tester et un diffuseur contenant une cartouche (Radiello® RAD 147 commercialisée par Sigma Aldrich) qui piège les COV.

Le dessiccateur est fermé hermétiquement et placé dans une étuve à
15 40°C pendant 6 heures.

Le contenu de la cartouche est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) utilisant une colonne capillaire RTX5 MS (commercialisée par Restek), de diamètre égal à 0,25 mm, présentant une épaisseur de la phase stationnaire de 1 µm et une longueur de
20 30 m, et un injecteur thermodésorbeur.

On mesure les aires sous les pics du chromatogramme et on exprime le pourcentage de COV émis en pourcent par rapport au produit de référence ne contenant pas d'agent apte à réduire les émissions de COV.

EXEMPLES 1 A 3

25 On prépare des compositions d'encollage comprenant les constituants figurant dans le tableau 1 (en parts pondérales).

Les compositions d'encollage sont utilisées pour former des produits d'isolation à base de laine minérale.

On fabrique de la laine de verre en continu sur une ligne de production
30 de 1,2 m de large. La laine de verre est formée par la technique de la centrifugation interne dans laquelle la composition de verre fondu est transformée en fibres au moyen d'un outil dénommé assiette de centrifugation : l'assiette est mue en rotation autour de son axe de symétrie disposé verticalement, la composition est éjectée à travers les orifices sous l'effet de la

force centrifuge et la matière s'échappant des orifices est étirée en fibres avec l'assistance d'un courant de gaz d'étirage.

De façon classique, une couronne de pulvérisation d'encollage est disposée au-dessous de l'assiette de fibrage de manière à répartir régulièrement la composition d'encollage sur la laine de verre venant d'être formée. La laine minérale ainsi encollée est collectée sur un convoyeur à bande équipé de caissons d'aspiration internes qui retiennent la laine minérale sous forme d'un feutre à la surface du convoyeur. Le feutre est découpé, puis placé dans une étuve maintenue à 270°C où les constituants de l'encollage polymérisent pour former un liant.

Le produit d'isolation obtenu présente une épaisseur nominale de 152 mm et une densité nominale égale à 10 kg/m³.

Les propriétés des produits figurent dans le tableau 1.

A perte au feu similaire, le produit de l'exemple 1 émet moins de COV que celui de l'exemple 3 comparatif. L'exemple 2 qui a une perte au feu plus importante, supérieure à celle de l'exemple 3 comparatif, présente un niveau d'émission de COV plus faible.

EXEMPLES 4 A 7

On prépare des compositions d'encollage comprenant les constituants figurant dans le tableau 2 (en parts pondérales).

Les compositions d'encollage sont utilisées pour former des produits d'isolation à base de laine de verre, selon la technique décrite dans les exemples 1 à 3, sur une ligne de production de 2,4 m de large.

Le produit d'isolation obtenu à la sortie de l'étuve présente une épaisseur nominale de l'ordre de 254 mm et une densité nominale égale à 7,5 kg/m³.

Les propriétés des produits figurent dans le tableau 2.

Les exemples 4 à 6 selon l'invention présentent un niveau d'émission plus faible que l'exemple 7 comparatif à perte au feu équivalente.

EXEMPLES 8 ET 9

On procède dans les conditions des exemples 4 à 7 modifiées en ce que les compositions d'encollage ont la composition donnée dans le tableau 3 et le produit d'isolation a une épaisseur nominale égale à 82 mm et une densité nominale égale à 17,5 kg/m³.

Les propriétés des produits figurent dans le tableau 3.

On constate que l'exemple 8 présente un niveau d'émission réduit par rapport à l'exemple 3 comparatif, et ce malgré une perte au feu qui est plus élevée.

Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3 (comparatif)
Composition d'encollage			
Saccharide ⁽¹⁾	62,0	62,0	62,0
Acide citrique	38,0	38,0	38,0
Hyphosphite de sodium	5,0	5,0	5,0
Sulfate de cuivre	5,0	-	-
Sulfate d'aluminium	-	5,0	-
γ -aminopropyltriethoxysilane	0,44	0,44	0,44
Huile minérale	12,0	12,0	12,0
Silicone	0,8	0,8	0,8
pH			
à 10 % de matières solides	1,9	1,8	2,0
à 3 % de matières solides	2,2	2,0	2,4
Propriétés du produit			
Perte au feu (%)	4,6	5,3	4,8
Epaisseur (mm)			
après 24 heures	161	n. d.	175
après 7 jours	166	n. d.	161
après 30 jours	169	169	160
Emissions COV (%)	79,3	85,7	100

n. d. : non déterminé

⁽¹⁾ dextrine présentant un équivalent en dextrose DE égal à 26,5

Tableau 2

	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7 (comparatif)
Composition d'encollage				
Saccharide ⁽¹⁾	62,0	62,0	62,0	62,0
Acide citrique	38,0	38,0	38,0	38,0
Hyphosphite de sodium	5,0	5,0	5,0	5,0
Sulfate de fer	5,0	-	-	-
Sulfate d'ammonium	-	5,0	10	-
γ -aminopropyltriethoxysilane	0,46	0,46	0,46	0,46
Huile minérale	12,6	12,6	12,6	12,6
Silicone	0,5	0,5	0,5	0,5
pH				
à 10 % de matières solides	1,9	2,2	2,2	2,0
à 3 % de matières solides	2,2	2,4	2,4	2,4
Propriétés du produit				
Perte au feu (%)	5,5	5,4	5,3	5,2
Emissions COV (%)	81,3	91,6	62,4	100

⁽¹⁾ dextrine présentant un équivalent en dextrose DE égal à 26,5

Tableau 3

	Ex. 8	Ex. 9 (comparatif)
Composition d'encollage		
Saccharide ⁽¹⁾	62,0	62,0
Acide citrique	38,0	38,0
Hyphosphite de sodium	5,0	5,0
Sulfate de fer	5,0	-
γ -aminopropyltriethoxysilane	0,5	0,5
Huile minérale	8,0	8,0
Silicone	1,5	1,5
pH		
à 10 % de matières solides	1,9	2,0
à 3 % de matières solides	2,2	2,4
Propriétés du produit		
Perte au feu (%)	6,7	5,9
Epaisseur (mm)		
après 1 heure	76,5	77,3
après 1 jour	70,0	75,5
après 14 jours	73,0	72,4
après 30 jours	70,6	70,7
après 90 jours	70,5	70,8
Résistance en traction (N/g)		
initiale	3,84	3,82
après vieillissement	3,36	3,54
perte	12,5 %	7,3 %
Emissions COV (%)	66,9	100

n. d. : non déterminé

⁽¹⁾ dextrine présentant un équivalent en dextrose DE égal à 30

REVENDICATIONS

1. Composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, comprenant
 - 5 - au moins un saccharide,
 - au moins un acide organique polycarboxylique,
 - au moins un catalyseur d'estérification qui est un phosphite ou hypophosphite de sodium, et
 - au moins un agent apte à réduire les émissions de composés organiques volatils (COV), ledit agent étant le sulfate d'aluminium, le sulfate de cuivre, le sulfate de fer, le sulfate d'aluminium et de potassium ou alun de potassium, ou le sulfate d'ammonium.
- 10 2. Composition d'encollage selon la revendication 1, dans laquelle le saccharide est un aldose contenant 5 à 7 atomes de carbone.
- 15 3. Composition d'encollage selon la revendication 1, dans laquelle le saccharide est un diholoside, un triholoside, un tétraholoside, un pentaholoside, une dextrine ou son produit d'hydrogénation, une mélasse, ou un amidon.
4. Composition d'encollage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le saccharide est le glucose, une dextrine ou une mélasse.
- 20 5. Composition d'encollage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'acide organique polycarboxylique comprend au moins deux fonctions carboxyliques et au plus 30 fonctions carboxyliques.
6. Composition d'encollage selon la revendication 5, dans laquelle l'acide organique polycarboxylique est l'acide citrique, l'acide 1,2,3,4-
 25 butanetetra-carboxylique, l'acide succinique, l'acide tartrique, l'acide glutamique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, ou un polymère d'acide (méth)acrylique.
7. Composition d'encollage selon la revendication 6, dans laquelle l'acide organique polycarboxylique est l'acide citrique, l'acide 1,2,3,4-
 30 butanetetra-carboxylique ou un polymère d'acide (méth)acrylique.
8. Composition d'encollage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le saccharide représente 20 à 85 % du poids du mélange constitué par le saccharide et l'acide organique polycarboxylique.

9. Composition d'encollage selon la revendication 8, dans laquelle le catalyseur d'estérification est le phosphite de sodium, l'hypophosphite de sodium ou un mélange de ces composés.

10. Composition d'encollage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le catalyseur d'estérification représente généralement 1 à 20 % du poids du saccharide et de l'acide organique polycarboxylique.

11. Composition d'encollage selon la revendication 1, dans laquelle l'agent apte à réduire les émissions de COV est un sulfate de fer, de cuivre ou d'ammonium.

12. Composition d'encollage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle la quantité d'agent apte à réduire les émissions de COV représente 2 à 25 % du poids du saccharide et de l'acide organique polycarboxylique.

13. Composition d'encollage selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant en outre les additifs conventionnels ci-après dans les proportions indiquées calculées sur la base de 100 parts en poids de saccharide et d'acide organique polycarboxylique :

- 0 à 2 parts de silane,
- 0 à 20 parts d'huile,
- 0 à 30 parts d'urée et/ou de glycérol,
- 0 à 5 parts d'un silicone, et
- 0 à 30 parts d'un « extendeur » qui est un dérivé de la lignine ou une protéine animale ou végétale.

14. Produit isolant acoustique et/ou thermique à base laine minérale, encollée à l'aide de la composition d'encollage telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Procédé de fabrication d'un produit isolant acoustique et/ou thermique à base de laine minérale tel que défini à la revendication 14, selon lequel on fabrique la laine minérale, on projette sur ladite laine minérale une composition d'encollage et on traite ladite laine minérale à une température permettant la réticulation de l'encollage et la formation d'un liant infusible, dans lequel la composition d'encollage est une composition d'encollage telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.