

(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
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004261 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 25/34 (2006.01) *C09J 161/24* (2006.01)
C09J 161/00 (2006.01) *F16L 59/04* (2006.01)
C09J 161/06 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 161/12 (2006.01) *G10K 11/162* (2006.01)
C09J 161/20 (2006.01)

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

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/051111

(22) Date de dépôt international : 19 juin 2008 (19.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0755847 19 juin 2007 (19.06.2007) FR

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : JAFFREN-
NOU, Boris [FR/FR]; 5 Rue Manin, F-75019 Paris (FR).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(54) Title: SIZING COMPOSITION FOR MINERAL WOOL COMPRISING THE PRODUCT RESULTING FROM THE OXIDISING CLEAVAGE OF AN UNSATURATED OIL, AND INSULATING PRODUCTS OBTAINED

(54) Titre : COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR LAINE MINÉRALE COMPRENANT LE PRODUIT RESULTANT DU CLIVAGE OXYDANT D'UNE HUILE INSATURÉE ET PRODUITS ISOLANTS OBTENUS

(57) Abstract: The invention relates to a sizing composition for thermal and/or acoustic insulating products, based on mineral wool, namely glass or rock, and in the form of an aqueous emulsion comprising at least one product resulting from the oxidising cleavage of an unsaturated oil, a plant oil or an animal oil, selected from aldehydes, peroxides and mixtures of said compounds, and at least one co-reactant containing at least one hydroxy, aminated or amide function. The invention also relates to a method for preparing the sizing composition and to the insulating products based on mineral fibres obtained in this way.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à une composition d'encollage pour des produits d'isolation thermiques et/ou acoustiques, à base de laine minérale, notamment de verre ou de roche, qui se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse comprenant au moins un produit résultant du clivage oxydant d'une huile insaturée, végétale ou animale, choisi parmi les aldéhydes, les peroxydes et les mélanges de ces composés; au moins un co-réactant renfermant au moins une fonction hydroxy, aminé ou amide. Elle a également pour objet un procédé de préparation de la composition d'encollage et les produits isolants à base de fibres minérales ainsi obtenus.

WO 2009/004261 A2

5 **COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR LAINE MINERALE COMPRENANT**
 LE PRODUIT RESULTANT DU CLIVAGE OXYDANT D'UNE HUILE
 INSATUREE 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 comprenant des condensats issus du produit
 résultant du clivage oxydant d'une huile insaturée.

 L'invention concerne plus particulièrement une composition d'encollage
 apte à réticuler pour former ledit liant organique, qui renferme le produit
15 résultant du clivage oxydant d'une huile insaturée et un co-réactif, le procédé de
 préparation de ladite composition d'encollage, et les produits isolants qui en
 résultent.

 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
20 en œuvre par différents procédés, par exemple selon la technique connue du
 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
25 s'en échappant sous la forme de filaments. A la sortie du dispositif centrifuge,
 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
30 nappe d'avoir de la cohésion, on projette sur les fibres, sur le trajet allant de la
 sortie du dispositif centrifuge vers l'organe récepteur, une composition
 d'encollage contenant une résine thermdurcissable. 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.

5 La composition d'encollage à projeter sur la laine minérale se présente 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
10 pulvérisation.

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
15 efficacement.

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.

20 Sur le 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 pouvant nuire à la santé humaine ou à l'environnement.

Les résines thermodurcissables les plus couramment utilisées sont des
25 résines phénoliques appartenant à la famille des résols. Outre leur bonne 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.

Ces résols sont obtenus par condensation de phénol et de
30 formaldéhyde, en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol généralement supérieur à 1 de manière à favoriser la réaction entre le phénol et le formaldéhyde et à diminuer le taux de phénol résiduel dans la résine. La réaction de condensation entre le phénol et le formaldéhyde est opérée en limitant le degré de condensation des monomères,

pour éviter la formation de chaînes longues, peu hydrophiles, qui réduisent la diluabilité. En conséquence, la résine contient une certaine proportion de monomère n'ayant pas réagi, en particulier le formaldéhyde dont la présence n'est pas souhaitée à cause de ses effets nocifs avérés.

5 Pour cette raison, les résines à base de résol sont généralement traitées par de l'urée qui réagit avec le formaldéhyde libre en le piégeant sous forme de condensats urée-formaldéhyde non volatils. La présence d'urée dans la résine apporte en outre un avantage économique certain du fait de son faible coût, car on peut l'introduire en relativement grande quantité sans affecter les
10 qualités d'emploi de la résine, notamment les propriétés mécaniques du produit final, ce qui abaisse notablement le coût total de la résine.

 Il a néanmoins été observé que, dans les conditions de températures auxquelles la nappe est soumise pour obtenir la réticulation de la résine, les condensats urée-formaldéhyde ne sont pas stables et se décomposent
15 redonnant du formaldéhyde et de l'urée, à son tour dégradée en ammoniac, qui sont libérés dans l'atmosphère de l'usine.

 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
20 indésirables, en particulier de formaldéhyde.

 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, permettant ainsi de disposer d'une alternative aux compositions d'encollage à base de résols.

25 Un autre but est de fournir une composition d'encollage élaborée à partir de composés naturels issus de sources renouvelables, notamment végétales.

 Pour atteindre ces buts, la présente invention propose une composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, notamment de
30 verre ou de roche, qui se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse comprenant

 - au moins un produit résultant du clivage oxydant d'une huile insaturée, végétale ou animale, choisi parmi les aldéhydes, les peroxydes et les mélanges de ces composés, et

- au moins un co-réactant renfermant au moins une fonction hydroxy, amine ou amide.

Le produit résultant du clivage oxydant d'une huile insaturée, végétale ou animale, est obtenu par un procédé comprenant une étape d'oxydation des doubles liaisons de l'huile suivie d'une étape de clivage des produits d'oxydation pour former des aldéhydes et/ou des peroxydes.

La préparation d'un tel produit est décrite notamment dans EP 1 198 443 A1.

A titre d'exemples d'huile végétale, on peut citer l'huile de bois, notamment l'huile de Tung, l'huile de tournesol, l'huile de coton, l'huile de palme, l'huile de maïs, les huiles de mono-, di- et triglycérides telles que l'huile de colza, l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile de moutarde, l'huile d'arachide, et les huiles phénoliques telles que l'huile de noix de cajou. De préférence, l'huile choisie est l'huile de colza.

A titre d'exemples d'huile animale, on peut citer l'huile de hareng, l'huile de sardine, l'huile de baleine, le suif, notamment de bœuf, et le saindoux.

L'huile peut être constituée d'une ou plusieurs huiles végétales ou animales, et d'un mélange de ces huiles.

La première étape d'oxydation de l'huile peut être effectuée par toute méthode oxydante permettant de cliver les liaisons insaturées pour former des aldéhydes et/ou des peroxydes, par exemple par ozonolyse ou en utilisant le peroxyde d'hydrogène, avantageusement associé à un catalyseur tel que des ions ferreux et des sels de métaux oxydants. De préférence, l'oxydation est effectuée par ozonolyse.

L'oxydation peut être réalisée en présence d'un solvant protique tel que l'eau et les alcools qui participe à la réaction d'oxydation et conduit à la formation d'hydroperoxydes, ou d'un solvant aprotique tel qu'un hydrocarbure, chloré ou non, auquel cas les produits d'oxydation sont des ozonides.

Dans la deuxième étape, les produits d'oxydation formés sont soumis à un clivage pour former des aldéhydes et/ou des peroxydes, et le cas échéant des hémiacétals de ces aldéhydes dans le cas où le clivage est effectué en présence d'un alcool.

Les conditions nécessaires pour obtenir le clivage des produits d'oxydation sont bien connues de l'homme du métier ; de préférence le clivage

est mené dans des conditions réductrices, par exemple en utilisant un métal tel que le zinc, avantageusement associé à un acide tel que l'acide acétique (voir EP 1 198 443 A1).

Selon un mode de réalisation préféré, le produit résultant du clivage oxydant est choisi parmi les aldéhydes.

Le co-réactant conforme à l'invention est un composé apte à réagir avec le produit résultant du clivage oxydant d'une huile insaturée sous l'effet de la chaleur pour former un réseau polymérique dans le liant final. Le co-réactant comprend au moins une fonction hydroxy, amine ou amide.

Le composé comprenant au moins une fonction hydroxy est choisi parmi les polyols tels que les glycols, notamment les alkylène glycols, en particulier l'éthylène glycol et le diéthylène glycol, les triols tels que le glycérol, et d'autres polyols tels que le pentaérythritol, le d-sorbitol et les carbohydrates, notamment l'amidon, de préférence hydrolysé, le phénol et les polyphénols tels que le résorcinol, le catéchol, l'hydroxyquinone, le phloroglucinol et les mélanges de polyphénols, notamment d'origine végétale, tels que les lignines et les tannins. Le résorcinol et les tannins sont préférés.

Le composé renfermant au moins une fonction amine comprend au moins une fonction amine primaire ou secondaire. Ces composés ainsi que les composés comprenant au moins une fonction amide sont choisis parmi l'urée, l'éthylène urée, la thiourée, la mélamine, les protéines, notamment végétales, le dicyandiamide, le carbohydrazide et l'acétoacétamide.

Dans la composition d'encollage, le co-réactant représente 5 à 95 % en poids du produit de clivage oxydant de l'huile insaturée, de préférence 10 à 50 %, et avantageusement 15 à 45 %.

La composition d'encollage peut comprendre en outre un catalyseur acide ou basique qui a pour fonction d'ajuster la température de début de réticulation.

Le catalyseur acide est choisi parmi les acides sulfoniques, en particulier les acides sulfoniques aromatiques substitués tels que l'acide para-toluène sulfonique. Le catalyseur basique est choisi parmi les hydroxydes de métaux alcalins et les hydroxydes de métaux alcalino-terreux, de préférence l'hydroxyde de sodium.

La quantité de catalyseur introduite dans la composition d'encollage peut représenter jusqu'à 5 % du poids du produit de clivage oxydant de l'huile insaturée et du co-réactant, et de préférence de 0,30 à 1,6 %.

5 Selon un mode de réalisation préféré, on utilise un catalyseur basique qui a pour avantage supplémentaire d'améliorer la stabilité de l'émulsion sous laquelle se trouve la composition d'encollage. La quantité de catalyseur basique représente de préférence de 0,4 à 1,1 % du poids du produit de clivage oxydant de l'huile insaturée et du co-réactant.

10 Si la composition d'encollage ne contient pas déjà de l'urée, de l'éthylène urée, du carbohydrazide, du dicyandiamide ou de l'acétoacétamide en tant que co-réactant, elle peut comprendre un ou plusieurs de ces composés en tant qu'agent permettant d'augmenter la vitesse de réticulation de la composition d'encollage. De manière avantageuse, cet agent est de l'urée. La quantité de cet agent dans la composition d'encollage représente généralement
15 au plus 20 % du poids du produit résultant du clivage oxydant de l'huile insaturée et du co-réactant, de préférence entre 1,5 et 15 % et avantageusement entre 3 et 10 %.

En jouant sur les quantités de catalyseur, notamment basique, et des composés précités, en particulier d'urée, il est possible d'ajuster au mieux les
20 conditions de réticulation et d'obtenir un bon compromis entre la température à laquelle la composition d'encollage commence à réticuler et la vitesse de la réticulation.

A titre d'indication, une résine formophénolique classique convenable présente une température de réticulation supérieure ou égale à 130°C, de
25 préférence supérieure ou égale à 140°C et une vitesse de réticulation comprise entre 3 et 4 GPa/°C mesurée dans les conditions expérimentales exposées plus loin.

Comme indiqué précédemment, la composition d'encollage se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse comprenant de fines gouttelettes de
30 produit résultant du clivage oxydant d'huile insaturée, de préférence ayant une taille majoritairement submicronique.

Le fait que la composition d'encollage soit sous la forme d'émulsion présente bien des avantages, notamment :

- d'avoir une composition d'encollage fluide, ce qui permet de pouvoir la projeter facilement sur les fibres minérales, en particulier en utilisant les techniques de pulvérisation. On note encore que la viscosité de la composition d'encollage reste faible même lorsque la teneur en matières solides est importante : ainsi la viscosité de la composition d'encollage à 30 % de matières solides est inférieure ou égale à 100 mPa.s, de préférence inférieure à 20 mPa.s, et avantageusement comprise entre 5 et 10 mPa.s.,

- d'avoir un bon « mouillage » des fibres ainsi qu'une répartition homogène des constituants de l'encollage aux points de jonction de celles-ci, et

10 - de réduire au minimum les phénomènes de pré-gélification avant le traitement thermique en vue d'obtenir le liant final.

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 produit résultant du clivage oxydant d'huile insaturée et de co-réactant :

- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 4 à 15 parts.

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.

Le procédé de préparation de la composition d'encollage constitue un objet de la présente invention. Il comprend les étapes consistant à :

a) mélanger le produit résultant du clivage oxydant d'huile insaturée, animale ou végétale, choisi parmi les aldéhydes, les peroxydes et les mélanges de ces composés et le co-réactant, éventuellement en présence d'un catalyseur acide ou basique et de l'agent d'accélération de la vitesse de réticulation, avec de l'eau

b) traiter le mélange ainsi obtenu dans des conditions permettant de former une émulsion aqueuse.

30 L'étape a) est effectuée à une température inférieure à 80°C afin d'éviter une réaction entre le produit résultant du clivage oxydant de l'huile insaturée et le co-réactant avec pour conséquence une augmentation de la viscosité du mélange. De préférence, la température est comprise entre 20 et 60°C.

De préférence encore, le mélange sous a) est effectué sous agitation afin de permettre une bonne homogénéisation des constituants mis en œuvre.

L'étape b) de formation de l'émulsion peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier, notamment consistant à soumettre le
5 mélange à une agitation vigoureuse, par exemple dans un réacteur agité à une vitesse de l'ordre de 500 à 2500 révolutions par minute. Il a été constaté que l'étape de formation de l'émulsion ne requiert pas la présence d'un agent tensioactif.

Les conditions doivent permettre d'obtenir une émulsion stable pendant
10 une durée suffisante pour permettre l'application sur les fibres minérales, notamment au moins 10 minutes, de préférence au moins 30 minutes.

L'étape b) peut être appliquée immédiatement au mélange ou après une période de stockage et peu de temps avant la projection sur les fibres minérales.

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

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
20 une température permettant la réticulation de l'encollage et la formation d'un 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.

25 Les produits isolants acoustiques et/ou thermiques obtenus à partir de 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
30 un revêtement de surface dudit matelas ou dudit feutre.

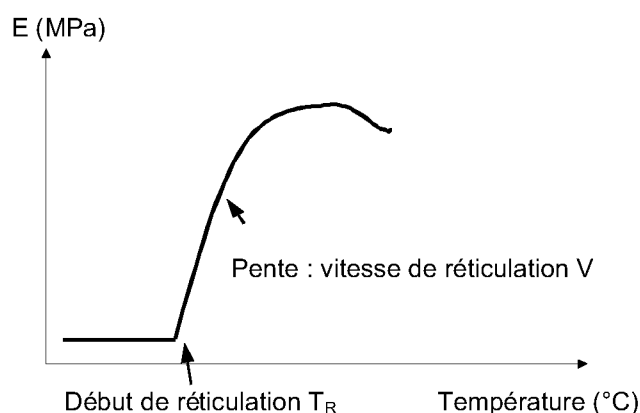
Ces produits se caractérisent par une meilleure résistance à la chaleur comparativement aux résines formophénoliques conventionnelles, en particulier dans la gamme de température allant de 200 à 420°C, de préférence 300 à

400°C. Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Dans ces exemples, on mesure :

- la température de début de réticulation (T_R) et la vitesse de réticulation (V) par la méthode Dynamic Mechanical Analysis (DMA) qui permet de caractériser le comportement viscoélastique d'un matériau polymérique. On procède comme suit : la composition d'encollage (teneur en matières solides de l'ordre de 30 %) est déposée sur une lame de verre, puis une deuxième lame de verre de mêmes dimensions que la première est appliquée sur la composition d'encollage et l'ensemble des deux lames est fixé horizontalement entre deux mors fixes. Sur la face supérieure de l'ensemble, on dispose un élément oscillant relié à un dispositif de mesure de la contrainte en fonction de la déformation appliquée qui permet de calculer le module d'élasticité E. L'échantillon est chauffé à une température variant de 20 à 250°C à la vitesse de 4°C/minute. A partir des mesures, on établit la courbe de variation du module d'élasticité E (en MPa) en fonction de la température (en °C) dont l'allure générale est donnée dans la figure 1, et on détermine les valeurs de la température de début de réticulation (T_R), en degrés, et de la vitesse de réticulation (V), en GPa/°C.

Figure 1



- la perte de masse par analyse thermogravimétrique (ATD) : la composition d'encollage est déposée dans une coupelle en aluminium, chauffée à 110°C pendant 60 minutes puis à 180°C pendant 10 minutes. 10 mg du résidu restant dans la coupelle sont prélevés et déposés dans un creuset en alumine qui est ensuite placé dans un appareil mesurant en continu la perte de

masse au cours d'un cycle de température allant de 25 à 700°C à la vitesse de 10°C/minute. Sur la courbe enregistrée, on détermine la perte de masse à 200, 300 et 400°C.

EXEMPLES 1 A 8

- 5 On prépare des compositions d'encollage comprenant les constituants figurant dans le tableau 1.

Les aldéhydes de RSO (« Rape Seed Oil » en anglais) sont des aldéhydes de triglycérides obtenus par ozonolyse d'huile de colza dans les conditions de l'exemple 1 du brevet EP 1 198 443 A1.

- 10 Les aldéhydes de RSO et le résorcinol sont introduits dans un récipient maintenu à 40°C, sous agitation, pendant un temps suffisant pour obtenir la dissolution complète du résorcinol dans les aldéhydes.

- Les compositions d'encollage sont préparées en introduisant successivement dans un récipient l'eau, l'urée, la soude, et le mélange
15 d'aldéhydes de RSO et de résorcinol. Le récipient est fermé hermétiquement et soumis à une agitation vigoureuse jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable.

- Les propriétés des compositions d'encollage figurant dans le tableau 1 sont évaluées comparativement à une composition d'encollage classique renfermant une résine formophénolique et de l'urée (Référence) préparée
20 conformément à l'exemple 2, essai 1 de WO 01/96254 A1.

- La température de début de réticulation (T_R) des compositions d'encollage des exemples 1 à 8 est très proche de celle de la Référence. On note que pour une quantité de soude donnée, l'ajout d'urée permet d'augmenter significativement la vitesse de réticulation (exemples 2 à 4 et 5 à 8).

- 25 Les exemples 7 et 8 ont une viscosité inférieure à celle de la Référence pour une même teneur en matières solides (30 %), ce qui est particulièrement intéressant en terme d'application sur les fibres minérales, notamment lorsque celle-ci est effectuée par pulvérisation.

- Les exemples 7 et 8 présentent aussi un angle de contact plus faible
30 que celui de la Référence qui dénote une meilleure aptitude au mouillage des fibres par les compositions d'encollage.

Les exemples 7 et 8 présentent une plus faible perte de masse que la Référence aux températures de 200, 300 et 400°C ce qui se traduit par une

meilleure résistance thermique pour les produits d'isolation traités avec les compositions d'encollage.

EXEMPLE 9

5 Cet exemple illustre la fabrication d'un produit isolant à base de laine minérale.

a) préparation de la composition d'encollage

La composition d'encollage est préparée en continu dans un mélangeur statique à partir d'une première composition renfermant les aldéhydes de RSO (décrits dans les exemples 1 à 8) et du résorcinol, et d'une deuxième
10 composition contenant de la soude, de l'urée, un silane (gamma-aminopropyltriéthoxysilane ; Silquest® A-1100 commercialisé par OSI Specialties) et de l'eau. Les deux compositions sont amenées séparément dans le mélangeur qui opère dans des conditions permettant de former une émulsion.

15 La composition d'encollage, sous forme d'émulsion, contient (en parts en poids de matière sèche) :

	- aldéhydes de RSO	77,00
	- résorcinol	23,00
	- NaOH	0,48
20	- urée	4,00
	- silane	1,00

b) fabrication du produit d'isolation

On fabrique de la laine de verre par la technique de la centrifugation interne, dans laquelle la composition de verre fondu est transformée en
25 filaments au moyen d'un outils dénommé assiette de centrifugation, comprenant un panier formant chambre de réception de la composition fondue et une bande périphérique percée d'une multitude d'orifices : l'assiette étant 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
30 s'échappant des orifices est étirée en filaments avec l'assistance d'un courant de gaz d'étirage.

De façon classique, une couronne de pulvérisation est disposée au-dessous des assiettes de fibrage de manière à répartir régulièrement la

composition d'encollage prélevée dans mélangeur statique sur la laine de verre qui vient d'être formée.

La laine de verre ainsi encollée est collectée sur un convoyeur à bande équipé de caissons d'aspiration internes qui permettent de retenir la laine de verre sous forme d'un feutre ou d'une nappe à la surface du convoyeur. Le
5 convoyeur circule ensuite dans une étuve où a lieu la réticulation des aldéhydes de RSO et du résorcinol. La température dans l'étuve est de l'ordre 280°C et le temps de séjour de la laine de verre dans l'étuve est d'environ 3 minutes.

Un essai de référence a été réalisé avec une composition d'encollage classique à base d'un prémélange d'une résine phénol-formaldéhyde (préparée
10 selon l'exemple 2 de WO 01/96254 A1) et d'urée. La composition d'encollage contient (en parts en poids de matière sèche) :

	- résine phénol-formaldéhyde	70
	- urée	30
15	- sulfate d'ammonium	3
	- ammoniacque (solution aqueuse à 20 %)	6
	- silane (Silquest® A-1100 ; OSI Specialties)	0,5
	- huile minérale	9,5

Le produit isolant fabriqué dans cet exemple est un panneau qui
20 présente une densité de l'ordre de 17,5 kg/m³, une épaisseur d'environ 80 mm et une perte au feu de l'ordre de 5 %.

Sur les produits obtenus, on mesure :

- l'épaisseur après une période de temps de 1, 40 et 90 jours au cours de laquelle le produit est comprimé avec un taux de compression (défini comme
25 étant le rapport de l'épaisseur nominale (75 mm) à l'épaisseur sous compression) égal à 5/1. Les mesures d'épaisseur permettent d'évaluer la bonne tenue dimensionnelle du produit.

- la résistance au feu : elle est mesurée selon la norme EN ISO 1182. Cette norme définit différentes classes en fonction de la contribution au feu ; les
30 produits appartenant à la classe « Euroclass A1 » ne contribuent pas à la déclaration et à la propagation du feu.

- la quantité de formaldéhyde émis par le produit après 3 jours de test dans les conditions de la norme ISO 16000-9 et avec un rapport entre le changement d'air et le taux de charge de la chambre Q égal à 0,4. Le

formaldéhyde est dosé par la méthode décrite dans la norme ISO 16000-3. Les résultats sont exprimés en μg de formaldéhyde émis par m^2 et par heure.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

5

	Epaisseur (mm)				Résistance au feu	Formaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)
	Initiale	1 jour	40 jours	90 jours		
Ex. 9	78,7	73,1	70,7	72,1	Euroclass A1	< 0,8*
Réf.	79,6	74,6	73,6	73,3	Euroclass A1	22-25

* : cette valeur correspond à la limite de détection de la méthode utilisée.

Le produit d'isolation fabriqué avec la composition d'encollage selon l'invention présente des propriétés similaires au produit de référence en termes d'épaisseur après compression et de résistance au feu. En revanche, il émet
10 plus de 32 fois moins de formaldéhyde que le produit de référence.

L'utilisation de la composition d'encollage selon l'invention s'avère en outre intéressante parce que la réticulation de l'encollage s'opère à la même température que celle de l'encollage de Référence. Sur un plan industriel, ceci est particulièrement avantageux car le remplacement de la composition
15 d'encollage de Référence par celle de l'invention peut se faire sans modification des paramètres de la ligne de production, notamment de la température de l'étuve.

Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Réf.
Composition									
Aldéhydes de triglycérides (RSO) (g)	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	-
Résorcinol (g)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	-
NaOH (3 % en poids) (g)	1,07	1,33	1,33	1,33	1,60	1,60	1,60	1,60	-
Urée (40 % en poids) (g)	0,6	0	0,20	0,60	0	0,20	0,60	1,00	-
Eau (g)	15,91	15,47	15,53	15,67	15,23	15,29	15,43	15,46	-
Propriétés									
Température de début de réticulation T _R (°C)	148	151	152	149	159	151	149	143	145
Vitesse de réticulation V (GPa/°C)	1,19	1,02	1,68	2,56	1,60	1,67	2,10	2,11	3,58
Viscosité à 25°C (mPa.s) ⁽¹⁾	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	6,7	6,8	8,0
Viscosité à 50°C (mPa.s) ⁽¹⁾	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	6,9	7,1	6,0
Angle de contact (°)	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	8	9,0	10
Perte de masse (%)									
A 200°C	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	0,53	0,55	2,47
A 300°C	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	4,32	4,40	16,41
A 400°C	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	15,15	15,00	37,11

⁽¹⁾ émulsion ou solution à 30 % de matières solides

n. d. : non déterminé

REVENDICATIONS

1. Composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, notamment de roche ou de verre, **caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse comprenant**

5 - au moins un produit résultant du clivage oxydant d'une huile insaturée, végétale ou animale, choisi parmi les aldéhydes, les peroxydes et les mélanges de ces composés, et

 - au moins un co-réactant renfermant au moins une fonction hydroxy, amine ou amide.

10 2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le produit résultant du clivage oxydant d'huile insaturée est choisi parmi les aldéhydes.

 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'huile végétale est choisie parmi l'huile de bois, l'huile de tournesol, l'huile de
15 coton, l'huile de palme, l'huile de maïs, les huiles de mono-, di- et triglycérides telles que l'huile de colza, l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile de moutarde, l'huile d'arachide, et les huiles phénoliques.

 4. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'huile animale est choisie parmi l'huile de hareng, l'huile de sardine,
20 l'huile de baleine, le suif, notamment de bœuf, et le saindoux.

 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le co-réactant est choisi parmi polyols tels que les glycols notamment les alkylène glycols, en particulier l'éthylène glycol et le diéthylène glycol, et les triols tels que le glycérol, et d'autres polyols tels que le pentaérythritol, le d-
25 sorbitol et les carbohydrates, notamment l'amidon, de préférence hydrolysé, le phénol et les polyphénols tels que le résorcinol, le catéchol, l'hydroxyquinone, le phloroglucinol et les mélanges de polyphénols, notamment d'origine végétale, tels que les lignines et les tannins, les composés renfermant au moins une fonction amine primaire ou secondaire, ou au moins une fonction amide
30 tels que l'urée, l'éthylène urée, la thiourée, la mélamine, les protéines, notamment végétales, le dicyandiamide, le carbohydrazide et l'acétoacétamide..

 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le co-réactant représente 5 à 95 % en poids du produit de clivage

oxydant de l'huile insaturée, de préférence 10 à 50 %, et avantageusement 15 à 45 %.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre un catalyseur acide ou basique.

5 8. Composition selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** le catalyseur acide est choisi parmi les acides sulfoniques aromatiques substitués tels que l'acide para-toluène sulfonique et en ce que le catalyseur basique est choisi parmi les hydroxydes de métaux alcalins et les hydroxydes de métaux alcalino-terreux, de préférence l'hydroxyde de sodium.

10 9. Composition selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisée en ce que** le catalyseur représente jusqu'à 5 % du poids du produit de clivage oxydant de l'huile insaturée et du co-réactant, et de préférence de 0,30 à 1,6 %.

15 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre au moins un agent d'accélération de la vitesse de réticulation choisi parmi l'urée, l'éthylène urée, le carbohydrazide, le dicyandiamide et l'acétoacétamide, en une quantité représentant au plus 20 % du poids du produit résultant du clivage oxydant de l'huile insaturée et du co-réactant, de préférence entre 1,5 et 15 % et avantageusement entre 3 et 10 %.

20 11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre les additifs ci-après dans les proportions suivantes calculées sur la base de 100 parts en poids de produit résultant du clivage oxydant d'huile insaturée et de co-réactant :

- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 4 à 15 parts.

25 12. Procédé de préparation d'une composition d'encollage selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

a) mélanger le produit résultant du clivage oxydant d'huile insaturée, animale ou végétale, choisi parmi les aldéhydes, les peroxydes et les mélanges
30 de ces composés et le co-réactant, éventuellement en présence d'un catalyseur acide ou basique et de l'agent d'accélération de la vitesse de réticulation, avec de l'eau

b) traiter le mélange ainsi obtenu dans des conditions permettant de former une émulsion aqueuse.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'étape a) est effectuée à une température inférieure à 80°C, de préférence comprise entre 20 et 60°C.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, **caractérisé en ce que** l'étape b) est effectuée dans un réacteur agité à une vitesse de l'ordre de 500 à 2500 révolutions par minute.

15. Produit isolant acoustique et/ou thermique à base laine minérale, notamment de verre ou de roche, encollée à l'aide de la composition d'encollage selon l'une des revendications 1 à 11.

16. Voile de fibres minérales, notamment de verre ou de roche, encollées à l'aide de la composition d'encollage selon l'une des revendications 1 à 11.