(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
11 décembre 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/102103 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
C09J 161/34, C08J 5/24, C03C 25/34

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01625

(22) Date de dépôt international : 28 mai 2003 (28.05.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

10/160,464	31 mai 2002 (31.05.2002)	US
10/160,324	31 mai 2002 (31.05.2002)	US

(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)* : **COVENTRY-SAYLOR, Kathleen, H.** [US/US]; 105 Pembroke Court, Exton, PA 19341 (US).

(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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, 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 reçues*

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

WO 03/102103 A1

(54) **Title:** METHOD OF PREPARING A STABLE PHENOLIC RESIN WITH LOW PH

(54) **Titre :** PROCEDE DE PREPARATION D'UNE RESINE PHENOLIQUE STABLE, DE pH FAIBLE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method of preparing a stable phenolic resin with low pH. According to the invention, a phenol-formaldehyde resol resin, which is to be used as a binder for glass fibres, is acidified to a pH of 3 or less after resinification catalysed by a base. An increase in the effective concentration of solid substances is noted in relation to a neutralised resin. Phenol-formaldehyde-urea-ammonia resins are surprisingly stable at pH 3 and have desirable cure profiles.

(57) **Abrégé :** Une résine résol phénol-formaldéhyde à utiliser comme encollage pour fibres de verre est acidifiée à un pH de 3 ou moins après résinification catalysée par une base. On observe une augmentation de la teneur effective en matières solides par rapport à une résine neutralisée. Les résines phénol-formaldéhyde-urée-ammoniac sont étonnamment stables à pH 3, avec des profils de durcissement souhaitables.

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE RESINE PHENOLIQUE STABLE, DE PH FAIBLE

La présente invention concerne la fabrication de matériaux d'isolation à base de fibres de verre et, plus particulièrement, la préparation de résine phénolique pour fibres de verre.

Des dispersions aqueuses de résines résol phénol formaldéhyde sont souvent utilisées dans la fabrication de matériaux d'isolation à base de fibres de verre, tels que des nappes isolantes pour murs, dans les toits et les plafonds, des couvertures isolantes pour tuyaux, et analogues. Typiquement, après que la fibre de verre a été formée, on pulvérise, sur la fibre encore chaude, une dispersion aqueuse d'encollage dans une enceinte de formation ou sous une hotte, les fibres étant recueillies sur une bande transporteuse sous la forme d'une masse analogue à de la laine, associée avec l'encollage. Dans certains cas, on pulvérise une dispersion aqueuse sur une nappe de fibres de verre. On a employé à cet effet à la fois des résines résol et des résines résol modifiées par de l'urée, l'urée contribuant à la résistance au "punking" de l'encollage (à savoir la résistance à la décomposition exothermique aux températures élevées), et réduisant les matières volatiles libérées lorsque la résine est durcie à température élevée.

Un excès de formaldéhyde par rapport au phénol est typiquement employé de manière à minimiser la quantité de phénol libre dans le produit de réaction. Par conséquent, d'autres constituants (par exemple de l'urée) peuvent être incorporés pour fixer le formaldéhyde libre.

Il est fréquent, dans la fabrication des matériaux d'isolation à base de fibres de verre, de préparer la résine résol aqueuse avant l'encollage, ou de se la faire livrer par un fabricant de résine et de

COPIE DE CONFIRMATION

la stocker jusqu'à peu de temps avant l'emploi. Le résol est typiquement préparé par réaction de phénol et de formaldéhyde dans des conditions basiques, le mélange réactionnel ainsi obtenu étant neutralisé jusqu'à un pH faiblement basique par addition d'un acide fort, pour fournir un résol diluable à l'eau. Ensuite, l'encollage est préparé, par addition à la résine résol d'un catalyseur acide pour le durcissement de la résine, d'eau pour diluer la dispersion et, éventuellement, d'autres constituants, tels qu'un promoteur d'adhérence au verre de type silane, un lubrifiant en émulsion dans l'huile et de l'urée, pour réduire les matières volatiles libérées au cours du durcissement.

Il est souhaitable d'obtenir le niveau le plus élevé possible de matières solides durant la préparation de la résine résol. Une forte teneur en matières solides correspond à une libération réduite de matières volatiles et à un rendement accru.

La résine résol peut être préparée par toutes sortes de procédés spécifiques, tels que ceux décrits dans le brevet US 5 300 562. Souvent, on emploie un procédé à une seule étape. Le phénol et le formaldéhyde sont mélangés avec un catalyseur fortement basique, tel qu'une base de métal alcalin, et le mélange est maintenu à une température élevée jusqu'à ce que le degré de réaction souhaité ait été atteint, après quoi le mélange réactionnel est refroidi et neutralisé par addition d'un acide approprié. En variante, on peut employer un procédé à plusieurs étapes tel qu'un procédé qui consiste en une étape réactionnelle initiale dans des conditions acides et en une étape réactionnelle ultérieure dans des conditions basiques, suivie d'une neutralisation.

Le brevet US 5 362 842 décrit un procédé en deux étapes pour fabriquer une composition de résine urée-formaldéhyde, comprenant une étape initiale dans des conditions basiques et une deuxième étape dans des

conditions acides, durant laquelle le pH est maintenu dans le domaine de 4,9 à 5,2.

Les brevets US 5 358 748 et 5 505 998 décrivent une composition d'encollage acide pour fibres de verre. Un acide fort soluble en milieu aqueux est employé dans la préparation de la composition d'encollage afin de réduire la proportion d'alkylamine produite sinon pendant le durcissement. Il est dit que les alkylamines sont des composés odorants indésirables produits par la dégradation de l'urée (l'agent fixant le formaldéhyde) pendant le durcissement. Un acide fort, autrement dit un acide ayant un pK_a de 4 ou moins, est ajouté à la composition de liant pour abaisser le pH à une valeur comprise entre 4,5 et 6,5, de préférence entre 4,5 et 6. Comme acides appropriés, on peut citer l'acide sulfamique, l'acide oxalique et l'acide sulfurique. L'encollage contient une résine phénol-formaldéhyde, ayant de préférence une faible teneur en formaldéhyde libre et une faible teneur en phénol libre. Selon ce brevet, la plupart des résines phénol-formaldéhyde disponibles dans le commerce ont un domaine de pH alcalin, tel que compris entre 9 et 9,6, et cela rend tout à fait différente l'addition de l'acide fort pour obtenir un pH compris entre 4,5 et 6,5.

Dans le brevet US 5 538 761, les produits de condensation phénol-formaldéhyde préparés dans des conditions acides ou avec de faibles teneurs en formaldéhyde dans des conditions basiques ne sont en général pas solubles dans l'eau, car des quantités significatives de dihydroxydiphénylméthanes insolubles sont produites.

Le brevet US 5 538 761 décrit un procédé de préparation de fibres de verre traitées par un encollage présentant de plus faibles émissions de formaldéhyde et d'ammoniac grâce à l'emploi d'un sel hydrolysable acidifiant, d'un acide minéral ou d'un ester partiel d'acide carboxylique, pour abaisser le pH instantané de la solution d'encollage de préréaction diluée à l'urée à moins de 5,5, et de préférence dans

le domaine de 3,0 à 5,0, et mieux encore dans le domaine de 4,0 à 5,0. Le procédé comprend aussi le traitement des fibres de verre avec la solution acidifiée et le durcissement de l'encollage. Le produit de "préréaction" est une solution d'encollage comprenant une résine résol phénol-formaldéhyde à laquelle de l'urée a été ajoutée et que l'on a fait réagir avec le formaldéhyde libre.

Le brevet US 5 864 003 décrit une composition de résine thermodurcissable contenant un mélange d'une résine résol phénol-formaldéhyde et d'un agent durcisseur latent. L'agent durcisseur latent agit en synergie avec un catalyseur acide fort du type couramment utilisé pour durcir les résines résol phénoliques. Comme catalyseurs acides forts de ce type, on peut citer les acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique, et les acides organiques tels que l'acide sulfamique, l'acide trichloroacétique, et les acides disulfoniques et polysulfoniques aromatiques tels que l'acide phénylsulfonique et d'autres acides organosulfoniques. Le brevet US 5 864 003 note que la résine résol peut être neutralisée après réaction alcaline du phénol et du formaldéhyde au moyen d'un agent neutralisant acide classique tel que l'acide méthanesulfonique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique. On effectue la neutralisation en ajoutant une quantité suffisante d'acide pour obtenir un pH compris entre 6,5 et 7,5 dans la résine aqueuse, bien qu'un pH aussi bas que 4,0 puisse conduire à des systèmes de résines stables.

Etant donné le volume important de compositions d'encollage résineuses nécessaire dans la production d'isolants à base de fibres de verre et pour d'autres usages, et la nécessité de minimiser les émissions malodorantes de formaldéhyde et d'autres composés pendant la fabrication, il existe une demande constante pour des compositions de résine phénol-formaldéhyde à utiliser dans des encollages, qui présentent de faibles

émissions durant le durcissement et qui ont une forte teneur en matières solides.

La présente invention fournit un procédé de préparation d'une résine phénolique à utiliser comme encollage pour fibres de verre et donnant une teneur en matières solides plus élevée que les procédés de l'art antérieur. Des compositions à teneur en matières solides plus élevée sont très souhaitables dans la perspective d'une réduction des émissions. Ce procédé procure des compositions de résine plus efficaces en augmentant la teneur en matières solides de la composition de résine, et des émissions réduites pendant le durcissement, tout en maintenant une bonne stabilité au stockage, que l'on détermine par la capacité de dilution dans l'eau de la composition de résine, et en présentant de bonnes caractéristiques de durcissement. Le procédé peut être utilisé pour préparer des compositions contenant soit des résines résol phénol-formaldéhyde solubles dans l'eau, soit des résines résol phénol-formaldéhyde solubles dans l'eau modifiées avec un réactif azoté tel que l'urée et/ou l'ammoniac. Dans le cas des résines phénol-formaldéhyde modifiées par l'urée, la présente invention offre une amélioration inattendue des profils de durcissement de l'encollage. Le présent procédé fournit des compositions qui présentent une très bonne stabilité, même à pH faible.

Le procédé comprend la préparation d'une résine résol phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau qui consiste à préparer d'abord un mélange aqueux initial contenant du formaldéhyde et du phénol, et à ajouter un catalyseur de polymérisation basique au mélange aqueux initial. Le mélange aqueux est ensuite maintenu à une température prédéterminée au cours de la réaction du phénol et du formaldéhyde pour former la résine résol phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau, jusqu'à ce que la teneur en formaldéhyde libre du mélange aqueux chute à un niveau prédéfini. Ensuite, le mélange aqueux est refroidi, puis finalement acidifié à un pH n'excédant

pas 3. De préférence, le mélange aqueux contenant la résine résol non modifiée est acidifié jusqu'à un pH d'environ 2 à 3.

La résine résol acidifiée du présent procédé est stable à pH faible. La résine résol acidifiée peut être modifiée en ajoutant ensuite un ou plusieurs agents modifiants servant à altérer ou à améliorer les propriétés de la résine ainsi obtenue et/ou de l'encollage préparé ensuite à partir de la résine résol. Comme exemples d'agents modifiants acides appropriés que l'on peut employer, on peut citer les catalyseurs latents tels que le sulfate d'ammonium, les diluants réactifs tels que les alcools benzyliques, les acides faibles tels que l'acide borique, et les acides gras tels que l'acide oléique et l'acide stéarique, les acides polycarboxyliques tels que les acides polyacryliques, et les esters tels que le phosphite de diéthyle.

Le cas échéant, on peut employer le procédé pour préparer une composition de résine phénol-formaldéhyde modifiée en préparant un mélange réactionnel aqueux contenant la résine résol phénol-formaldéhyde et un réactif azoté, tel que l'urée, l'ammoniac, ou un mélange d'urée et d'ammoniac, et en faisant réagir le réactif azoté avec la résine résol phénol-formaldéhyde pour former une résine modifiée.

Ensuite, on achève la préparation de l'encollage en ajoutant un catalyseur de durcissement de la résine résol.

De préférence, la résine phénol-formaldéhyde possède un rapport molaire formaldéhyde/phénol d'environ 2,5:1 à 4,2:1, et mieux encore d'environ 3,2:1 à 4,0:1. On préfère aussi que la proportion prédéfinie soit d'environ 40 pour cent en poids du formaldéhyde libre dans le mélange aqueux initial.

Par ailleurs, le procédé de la présente invention prévoit aussi, le cas échéant, d'ajouter de l'ammoniac et/ou de l'urée au mélange réactionnel en tant qu'agent fixant le formaldéhyde. De préférence, l'ammoniac est

ajouté en quantité suffisante pour fournir un rapport pondéral de l'agent fixant le formaldéhyde aux matières solides de résine non modifiée d'environ 1,0:100 à 3,0:100.

Lorsqu'on souhaite avoir un encollage modifié par l'urée ou l'ammoniac, on préfère que le rapport molaire entre l'agent modifiant urée ou ammoniac et le formaldéhyde libre de la résine phénol-formaldéhyde soit d'environ 1:1 à 1,75:1 et que le mélange aqueux soit maintenu à une température d'environ 5°C à 30°C, tout en faisant réagir l'agent modifiant avec la résine résol.

La présente invention fournit aussi un procédé de production d'une nappe de fibres de verre, qui comprend la préparation d'un encollage tel que décrit ci-dessus et la pulvérisation de l'encollage sur des fibres de verre pour former une nappe, puis le durcissement de l'encollage à une température élevée pour lier les fibres entre elles.

Pour achever la préparation de la composition aqueuse d'encollage à base de fibres minérales, on peut ajouter au mélange aqueux du résol modifié d'autres constituants d'encollages classiques, tels qu'un catalyseur acide de durcissement à température élevée, un lubrifiant de type huile minérale et un promoteur d'adhérence de type organosilane. De tels constituants peuvent être ajoutés au mélange aqueux de résine résol modifiée peu de temps avant l'application du liant sur les fibres de verre.

La figure 1 montre les profils de durcissement mesurés par analyse calorimétrique à balayage différentiel pour l'exemple 14.

La figure 2 montre les profils de durcissement mesurés par analyse calorimétrique à balayage différentiel pour l'exemple 15.

La résine résol phénol-formaldéhyde employée dans le procédé de la présente invention peut être préparée par des procédés classiques connus dans le domaine, tels que ceux qui conduisent à une résine résol soluble

dans l'eau et qui font appel à du phénol et du formaldéhyde de qualité commerciale. Par exemple, le formaldéhyde peut être fourni sous forme de solution aqueuse de formaline contenant 30 - 50 pour cent en poids de formaldéhyde, bien que d'autres formes de formaldéhyde connues dans le domaine puissent aussi être utilisées. En plus du phénol proprement dit, on peut employer d'autres composés aromatiques à fonctions hydroxy, ou les utiliser en plus du phénol. Comme exemples de phénols substitués que l'on peut utiliser, on peut citer les phénols à substitution alkyle, tels que l'o-crésol, le m-crésol et le p-crésol, le 3,5-xylénol, le 3,4-xylénol, le 3,4,5-triméthylphénol, le 3-éthylphénol, le 3,5-diéthylphénol, le p-butylphénol, le 3,5-dibutylphénol, le p-amylphénol et le p-octylphénol; les phénols à substitution cycloalkyle tels que le cyclohexylphénol et le 3,5-dicyclohexyl-phénol; les phénols à substitution alcényle; les phénols à substitution aryle tels que le p-phénylphénol; les phénols à substitution alcoxy tels que le 3,5-diméthoxyphénol, le p-éthoxyphénol, le p-butoxyphénol et le 3,4,5-triméthoxyphénol; les aryl-oxyphénols tels que le p-phénoxyphénol; et les phénols à substitution halogéno tels que le p-chlorophénol, ainsi que les phénols polycycliques tels que le naphtol, l'anthranol et leurs dérivés substitués. De même, on peut utiliser des phénols dihydroxylés tels que le catéchol, le résorcinol, l'hydroquinone, le bisphénol A et le bisphénol F. Cependant, on préfère le phénol proprement dit. On peut aussi utiliser des mélanges de phénols, de préférence des mélanges qui contiennent le phénol proprement dit.

De même, on peut remplacer, en totalité ou en partie, le formaldéhyde par d'autres aldéhydes réactifs pour produire la solution aqueuse de résine résol soluble dans l'eau. Comme exemples d'autres aldéhydes réactifs que l'on peut utiliser, on peut citer l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde et le benzaldéhyde. Le formaldéhyde est tout particulièrement préféré.

La préparation de résines résol est passée en revue et décrite dans R. W. Martin, *The Chemistry of Phenolic Resins* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956), aux pages 88-97.

Le procédé de cette invention concerne la préparation d'une résine résol phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau. On emploie classiquement pour préparer la résine une condensation catalysée par une base du phénol et de l'aldéhyde. La réaction, qui est exothermique, est amorcée, après le mélange du phénol et de l'aldéhyde, par addition du catalyseur. La proportion du phénol par rapport à l'aldéhyde est choisie de manière à donner une résine de type résol (excès stœchiométrique de formaldéhyde) si l'on utilise du formaldéhyde et du phénol, le rapport molaire entre le formaldéhyde et le phénol étant de préférence d'environ 2,5:1 à 4,2:1, et mieux encore d'environ 3,2:1 à 4,0:1. De préférence, un mélange aqueux de formaldéhyde et de phénol est maintenu à une première température, d'environ 40°C à 50°C, pendant l'addition d'un catalyseur de polymérisation basique.

Le catalyseur utilisé dans le procédé de préparation de la résine résol peut contenir au moins une base de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux basique. Comme exemples de bases de métal alcalin que l'on peut utiliser, on peut citer les hydroxydes de sodium, de potassium et de lithium. Comme exemples de bases de métal alcalino-terreux que l'on peut utiliser, on peut citer les oxydes et hydroxydes de calcium, de baryum et de strontium, tels que l'oxyde de calcium et l'hydroxyde de calcium. On préfère l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de sodium à l'hydroxyde de calcium, étant donné que les bases de métal alcalin semblent conférer une plus grande stabilité que l'hydroxyde de calcium dans le présent procédé. On peut aussi utiliser, pour catalyser la préparation de la résine résol, d'autres substances solubles dans l'eau fortement basiques qui ne réagissent pas avec le formaldéhyde, telles que des amines tertiaires comme la

triéthylamine, des alcools à fonction amine tertiaire comme le 2-diméthylamino-2-méthyl-1-propanol et le 2-(diméthylamino)-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol, et analogues.

On laisse ensuite de préférence la température s'élever de la première température à une deuxième température, de préférence comprise entre environ 60°C et 80°C, et mieux encore 70°C. Le temps nécessaire pour que l'élévation de température se produise dépend de l'échelle sur laquelle la réaction exothermique est réalisée. A l'échelle de la production, cette élévation de température peut se faire sur une durée d'environ trente minutes. Si on le souhaite, on peut refroidir le réacteur pour ralentir l'élévation de température.

Cette deuxième température est de préférence maintenue jusqu'à ce que la teneur en formaldéhyde libre du mélange aqueux chute d'environ 65 pour cent de la teneur initiale en formaldéhyde libre et, mieux encore, d'environ 60 pour cent de la teneur initiale en formaldéhyde libre, en poids.

Ensuite, le mélange aqueux est de préférence refroidi, de préférence à une température comprise entre environ 20°C et 30°C, et le mélange aqueux est acidifié, de préférence à un pH d'environ 3 ou moins, mieux encore à un pH d'environ 2,5 à 3,5. De façon inattendue, ces résines neutralisées à un pH d'environ 3 ou moins présentent une teneur effective en matières solides supérieure à la teneur théorique en matières solides (sur la base des matières solides non neutralisées).

Selon un premier mode réalisation, le mélange aqueux est acidifié avec un acide fort, tel qu'un acide minéral fort. Comme exemples d'acides que l'on peut utiliser, on peut citer les acides minéraux tels que l'acide sulfurique, y compris une solution à 25% d'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique, et les acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide trichloroacétique, et les acides disulfoniques et

polysulfoniques aromatiques, notamment les acides phénylsulfoniques tels que l'acide p-toluènesulfonique, et d'autres acides organosulfoniques.

Selon un deuxième mode de réalisation, le mélange aqueux est acidifié avec un acide faible, notamment un acide comprenant au moins une fonction amine. Comme exemples de tels acides, on peut citer l'acide sulfamique et les amino-acides, notamment renfermant plus d'une fonction carboxylique tels que l'acide aspartique et l'acide glutamique.

Typiquement, le procédé est choisi de manière à donner une résine résol aqueuse ayant une teneur totale en matières solides d'environ 40 à 50 pour cent en poids. La résine résol aqueuse peut aussi contenir de petites quantités de formaldéhyde résiduel, jusqu'à environ 15 pour cent en poids, et de petites quantités de phénol résiduel, jusqu'à environ 2 pour cent en poids. De plus, la résine résol aqueuse contiendra typiquement de petites quantités de sels résiduels de sodium, de calcium ou analogues provenant de la polymérisation de la résine.

Etant donné que la résine résol acidifiée du présent procédé est stable à pH faible, la résine résol acidifiée peut être modifiée par addition ultérieure d'un ou plusieurs agents modifiants acides servant à altérer ou à améliorer les propriétés, telles que les caractéristiques de durcissement, de la résine ainsi obtenue et/ou du liant préparé ensuite à partir de la résine résol. La quantité d'agent modifiant acide employée dépend de la nature de l'agent modifiant et du degré de modification souhaité. Comme exemples d'agents modifiants acides appropriés que l'on peut employer, on peut citer les catalyseurs latents tels que les phosphites d'aryle, les sels d'une amine primaire ou secondaire et d'un acide fort, les esters phosphate partiels; les diluants réactifs tels que les alcools benzyliques; les acides faibles tels que l'acide borique, et les acides gras tels que l'acide oléique et l'acide stéarique; et les acides polycarboxyliques tels

que les acides polyacryliques. Des catalyseurs latents de type phosphite d'aryle sont décrits, par exemple, dans le brevet US 5 317 050, comme alternatives aux catalyseurs de type acide fort, pour le durcissement rapide des résines phénoliques à des températures élevées relativement modestes. Des sels d'amine d'acides forts sont décrits comme étant des catalyseurs latents efficaces pour les résines phénoliques dans le brevet US 5 243 015, qui décrit aussi la combinaison synergique d'un tel catalyseur latent avec une quantité mineure de catalyseur de durcissement de type acide fort classique. Le brevet US 5 378 793 décrit des esters phosphate partiels en tant que catalyseurs latents pour des résines résol phénoliques, les esters phosphate partiels étant préparés par réaction d'acides phosphoriques condensés avec des polyols dans des conditions contrôlées. Le brevet US 6 133 403 décrit des alcools benzyliques, à savoir des alcools benzyliques alcoxylés et des éthers dibenzyliques, en tant que diluants réactifs pour des résines phénoliques durcissables avec des catalyseurs de durcissement de type acide fort. L'emploi d'acides polyacryliques comme agent modifiant acide pour les résines résol est décrit, par exemple, dans les brevets US 5 670 585 (réduction des émissions d'ammoniac), 6 194 512 (formulation préférentielle de triméthylolphénol) et le brevet US 5 804 254 (additif de flexibilité).

A l'issue de la préparation de la résine résol aqueuse, on peut conditionner la résine aqueuse, par exemple en bidons, et la stocker jusqu'à ce qu'on en ait besoin ou jusqu'à ce qu'elle soit transférée dans un véhicule de transport tel qu'un camion-citerne ou un wagon-citerne et expédiée vers un autre site où l'encollage pour produits à base de fibres minérales doit être fabriqué.

La résine résol aqueuse de la présente invention a une bonne stabilité, mesurée par sa capacité de dilution dans l'eau. De préférence, la résine résol aqueuse peut être diluée à plus de 2000 pour 1, même

après deux semaines de stockage à basse température (5°C ou 40°F).

La résine résol aqueuse produite peut être employée pour préparer un encollage aqueux pour des produits formés au moyen de fibres minérales. Typiquement, dans de tels produits, les fibres minérales, telles que des fibres de verre, sont mises initialement sous forme de mat non tissé. Un encollage aqueux contenant la résine résol est typiquement pulvérisé sur les fibres de verre encore chaudes qui viennent d'être formées, dans une enceinte de formation ou un appareil analogue, pour donner une masse comparable à de la laine contenant les fibres de verre liées par l'encollage résineux. Les caractéristiques et l'utilité des produits sont déterminées dans une certaine mesure par le type de fibre minérale utilisé, la longueur et le diamètre des fibres, la densité, l'oxydation et la concentration des fibres dans le mat, et analogues. Pour certaines applications, il peut être souhaitable de tisser les fibres ou bien de former autrement un tissu des fibres.

En variante, dans un mode de réalisation de la présente invention, on peut modifier la résine résol aqueuse sur le site de fabrication de la résine en réalisant ultérieurement une réaction avec un ou plusieurs agents fixant le formaldéhyde pour réduire la teneur en formaldéhyde libre, avant de conditionner et d'expédier la résine. En variante, on peut ajouter plus tard des agents fixant le formaldéhyde, après l'arrivée de la résine résol sur le site où elle sera utilisée. Typiquement, la résine résol est diluée avec de l'eau, et un catalyseur de durcissement est ajouté pour former un encollage aqueux. L'encollage est appliqué sur le matériau fibreux à lier; et le résol est durci sous l'action de la chaleur. L'encollage peut aussi contenir d'autres constituants, tels qu'un ou plusieurs agents fixant le formaldéhyde.

Typiquement, on emploie un réactif azoté tel que l'urée comme agent fixant le formaldéhyde pour les

résines résol phénol-formaldéhyde. D'autres agents fixant le formaldéhyde peuvent également être utilisés, notamment les réactifs azotés tels que l'ammoniac, l'hydroxyde d'ammonium, les amines primaires et secondaires, la thiourée, le dicyandiamide, la guanidine, les aminotriazoles tels que la guanamine et la benzoguanamine, la mélamine, les résines mélamine-formaldéhyde et les résines dicyandiamine-formaldéhyde. D'autres types d'agents fixant le formaldéhyde peuvent aussi être utilisés, tels que le sulfite de sodium, le cyanure de sodium et le résorcinol. Des combinaisons de réactifs peuvent également être utilisées, avec une préférence ici pour une combinaison d'urée et d'ammoniac.

De préférence, l'agent fixant le formaldéhyde est ajouté en quantité suffisante pour réagir avec la quasi totalité du formaldéhyde résiduel dans la résine résol. Lorsque de l'urée est employée comme agent fixant le formaldéhyde, le rapport molaire entre l'urée et le formaldéhyde libre dans le mélange aqueux contenant la résine résol est de préférence d'environ 1:1 à 1,75:1. En mélangeant l'agent fixant le formaldéhyde avec la résine résol aqueuse, on observe une élévation du pH du mélange aqueux, comme une élévation du pH jusqu'à un domaine de 7 à 9.

Dans un mode de réalisation du présent procédé, on ajoute de l'urée et de l'ammoniac directement au mélange aqueux de résol, après avoir acidifié le mélange aqueux, et de préférence pas plus d'environ trois jours après l'acidification du mélange réactionnel. Avantageusement, on peut ajouter l'urée et l'ammoniac juste après l'acidification. De préférence, le mélange réactionnel ainsi obtenu est agité pendant une durée au moins suffisante pour garantir un mélange complet de la résine résol, de l'urée et de l'ammoniac, comme pendant au moins environ 30 à 60 minutes, au moyen d'une machine à mélanger les liquides classique. Si le mélange aqueux acidifié contenant le résol est stocké pendant un certain laps de temps avant

l'addition des réactifs azotés, on préfère que le mélange aqueux soit stocké à une température inférieure à la température ambiante, notamment à environ 4,4 à 12,8°C (40 à 55°F).

La résine phénolique préparée par le procédé de la présente invention a une stabilité au stockage d'au moins environ deux semaines à des températures allant jusqu'à au moins environ 12,8°C (55°F).

Le procédé de la présente invention peut par ailleurs comprendre l'achèvement ultérieur de la préparation de l'encollage par addition d'un catalyseur, tel qu'un catalyseur acide latent, pour durcir la résine résol.

Comme exemples de catalyseurs servant à durcir la résine résol, on peut citer les catalyseurs acides tels que les sels, de préférence les sels d'acides d'ammonium ou d'amine, tels que le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le sulfamate d'ammonium, le carbonate d'ammonium, l'acétate d'ammonium, le maléate d'ammonium, et analogues. Le catalyseur peut être ajouté à raison d'environ 0,1 à 5 pour cent en poids, par rapport au poids de la résine résol, ou par rapport à la résine résol et à l'urée dans le cas d'une résine résol modifiée par l'urée. Si l'on emploie un catalyseur latent comme agent modificateur acide de la résine, on peut réduire la quantité de catalyseur de durcissement, ou bien ne pas utiliser du tout de catalyseur de durcissement, suivant le type et la quantité du catalyseur latent employé.

L'achèvement de la préparation de l'encollage peut aussi consister à ajouter une composition de lubrifiant, comme une émulsion d'huile minérale, et un produit favorisant l'adhérence de la résine résol modifiée aux fibres de verre, comme un silane approprié. Un exemple d'un silane améliorant l'adhérence qui peut être ajouté est le 3-aminopropyltriéthoxysilane. On peut aussi ajouter à l'encollage aqueux d'autres additifs tels que des fibres minérales finement divisées, des résines

organiques non réactives telles que la résine VINSOL® (marque de commerce de Hercules) (dérivée de la colophane), le tallol, des composés tensioactifs tels que les sels lignosulfonate, des épaississants et des agents de régulation de la rhéologie, des colorants, des additifs colorés, de l'eau, et analogues.

Avant l'application, on peut diluer l'encollage par addition d'eau pour obtenir une concentration appropriée pour l'application sur les fibres minérales chaudes ou sur la nappe ou le mat de fibres minérales chaud. Par exemple, on peut ajouter de l'eau pour obtenir une teneur totale en matières solides d'environ 1 à 80 pour cent en poids.

L'encollage aqueux peut être appliqué directement sur les fibres de verre encore chaudes venant d'être formées, ou sur un mat ou un tissu de fibres minérales, et ensuite séché et durci pour former un produit. La fibre minérale peut être une fibre de verre et le mat peut être un mat non tissé. Les fibres minérales peuvent être continues ou discontinues, ou prendre la forme d'une laine de fibres minérales. Si l'on utilise de la fibre de verre, on peut la mettre en forme par tout procédé classique tel que l'étirage par la flamme ou par la vapeur d'eau, le fibrage centrifuge, ou analogue. La forme, la densité de fibres, la longueur des fibres, l'orientation des fibres, et d'autres caractéristiques du mat de fibres, dépendent de l'application envisagée pour les produits formés. Une application particulièrement importante est l'isolation thermique. Dans ce cas, les mats de fibres prennent la forme de rouleaux ou de nappes continues de fibres de verre non tissées, orientées de façon aléatoire. On utilise un mat similaire dans la production de nappes de fibres de verre pour l'isolation acoustique.

Si l'on doit produire une isolation thermique et acoustique à base de fibres de verre, on pulvérise typiquement sur des fibres de verre encore chaudes venant d'être formées, dans une enceinte de formation ou sous une hotte, l'encollage aqueux pour distribuer

un revêtement d'encollage sur les fibres, et en particulier aux points de contact entre les fibres. Si les fibres chaudes n'ont pas une teneur calorifique suffisante pour chasser l'eau, le mat revêtu de la solution aqueuse d'encollage peut ensuite être séché à la chaleur pour éliminer l'eau. Dans les deux cas, les composés résineux contenant le résol et le réactif azoté sont durcis pour former un liant infusible pour le mat de fibres minérales.

Le procédé de la présente invention peut aussi être utilisé pour préparer des encollages pour d'autres produits en fibres minérales tels que des séparateurs de batteries, des cartes à circuit imprimé et des produits d'isolation électrique, ainsi que pour des produits en bois élaborés tels que des agglomérés, des panneaux de particules, du contre-plaqué et analogues.

Les exemples suivants sont des illustrations des procédés, des compositions et des produits de la présente invention et seront utiles à l'homme du métier dans la mise en œuvre de l'invention. Cependant, l'invention n'est en aucune façon limitée par ces exemples. Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont donnés sur une base pondérale dans les exemples suivants.

Exemples 1 et 2

On introduit dans un réacteur 100 parties de phénol de qualité commerciale et 255 parties d'une solution aqueuse à 50% (en poids/poids) de formaldéhyde. On chauffe le réacteur et on agite le contenu jusqu'à ce que la température du mélange se stabilise à 45°C. On maintient la température à une première température de 45°C et on ajoute à un débit constant, en l'espace de trente minutes, 10 parties d'hydroxyde de sodium à 50% (en poids/poids). On laisse ensuite la température s'élever jusqu'à une deuxième température de 70°C en l'espace de trente minutes, et on maintient cette deuxième température pendant 60 minutes. On refroidit le mélange réactionnel. On ajuste le pH de la résine en ajoutant de l'acide sulfurique à

25% pour obtenir un pH de 2,7 (exemple 1). On mesure la teneur en matières solides de la résine et on trouve qu'elle est de 42,97% en poids, par rapport aux matières solides non neutralisées, et le calcul de la teneur en matières solides théorique donne une valeur de 42,66%, calculée sur la même base.

On répète le procédé, sauf que l'on ajoute de l'acide sulfurique à 25% pour obtenir un pH de 7,2 (exemple comparatif 1). On mesure la teneur en matières solides de la résine et l'on trouve qu'elle est de 40,96% en poids, par rapport aux matières solides non neutralisées, et le calcul de la teneur théorique en matières solides donne une valeur de 42,79%, calculée sur la même base.

On répète le procédé, sauf que l'on ajoute de l'acide sulfurique à 25% pour obtenir un pH de 5,1 (exemple 2). On mesure la teneur en matières solides de la résine et l'on trouve qu'elle est de 41,36% en poids, par rapport aux matières solides non neutralisées, et le calcul de la teneur théorique en matières solides donne une valeur de 42,73%, calculée sur la même base.

Les exemples 1 et 2 et l'exemple comparatif 1 montrent qu'une acidification à un pH inférieur à 7 donne une teneur effective en matières solides plus élevée (par rapport à la valeur théorique) qu'une neutralisation à un pH de 7.

Exemples 3-7

On répète l'exemple 1, sauf que l'on utilise un acide de neutralisation différent, tel qu'indiqué ci-dessous, pour neutraliser la résine à un pH acide ou à un pH d'environ 7, les résultats étant donnés dans le tableau A ci-dessous.

Tableau A

Exemple	Acide	Neutralisation à pH	Teneur effective en matières solides	Teneur théorique en matières solides
1	sulfurique à 25%	2,7	42,97%	42,66%
2	sulfurique à 25%	5,1	41,36%	42,73%
comp. 1	sulfurique à 25%	7,2	40,96%	42,79%
3	chlorhydrique à 25%	3,3	42,38%	43,07%
comp. 3	chlorhydrique à 25%	7,5	41,01%	43,07%
4	nitrique à 25%	4,9	41,54%	42,46%
comp. 4	nitrique à 25%	7,2	41,76%	42,50%
5	acétique à 50%	5,6	40,91%	44,39%
comp. 5	acétique à 50%	7,2	42,67%	44,08%
6	phosphorique à 25%	5	40,53%	41,56%
comp. 6	phosphorique à 25%	7,2	40,51%	42,37%
7	p-toluènesulfonique à 50%	4	43,47%	44,25%
comp. 7	p-toluènesulfonique à 50%	7,2	42,42%	44,22%

Exemple 8

On répète le procédé de l'exemple 1, sauf (a) que l'on neutralise la résine résol phénol-formaldéhyde jusqu'au pH indiqué dans le tableau B ci-dessous, et (b) que l'on modifie les résines résol ainsi obtenues en ajoutant 0,8 partie d'ammoniac et 21 parties d'urée, pour obtenir une résine résol phénol-formaldéhyde modifiée par l'urée. Les teneurs en matières solides et en formaldéhyde libre des résines avant neutralisation, la teneur en matières solides des résines après neutralisation, la teneur théorique en matières solides (par rapport à la teneur en matières solides avant neutralisation) et le pH après modification sont indiqués dans le tableau B ci-dessous. Les teneurs en matières solides effectives après modification sont indiquées dans le tableau C ci-dessous, ainsi que les teneurs théoriques en matières solides, sur la base (a) de la teneur en matières solides avant neutralisation, (b) de la teneur théorique en matières solides après neutralisation et (c) de la teneur effective en matières solides après neutralisation, ainsi que la teneur en formaldéhyde libre et en phénol libre après modification, et la stabilité de la résine modifiée, déterminée par sa capacité de dilution.

Ces résultats montrent que les résines neutralisées à un pH de 3 produisent une teneur en matières solides mesurée équivalente, sinon plus élevée, que les résines neutralisées à un pH classique de 7,6. Par ailleurs, le taux de formaldéhyde libre dans le produit final est légèrement plus grand pour les résines modifiées (0,72% contre 0,67%), ce qui suggère un déplacement possible de la chimie de la résine, donnant une libération de formaldéhyde (HCHO) résultant en une teneur en matières solides plus élevée à un pH plus bas.

Tableau B

Teneur en matières solides (avant neutralisation)	Teneur en HCHO libre (avant neutralisation)	Neutralisation à pH	Teneur théorique en matières solides (après neutralisation)	Teneur en matières solides (après neutralisation)	pH (résine modifiée)
43,06%	14,23%	3,04	41,95%	42,63%	7,59
		7,6	42,96%	40,40%	8,18

Tableau C

Neutr. à pH	HCHO final	Phénol final	Dilut.	Mat. solides non neutral.	Mat. solides effectives (après neutral.)	Mat. solides théor. (après modif.) par rapport aux mat. solides neutral. effectives	Mat. solides théor. (après modif.) par rapport aux mat. solides neutral. théoriques
3,04	0,72%	0,533%	infinie	53,49%	53,86%	54,40%	53,88%
7,6	0,67%	0,532%	infinie	53,59%	52,84%	52,61%	53,91%

Exemple 9

On répète le procédé de l'exemple 1, sauf (a) que l'on fait réagir l'urée et le formaldéhyde à 70°C pendant 85 minutes au lieu de 60 minutes, (b) que l'on neutralise les résines résol phénol-formaldéhyde jusqu'au pH indiqué dans le tableau D ci-dessous et (c) que l'on divise les résines résol ainsi obtenues en deux échantillons, l'un demeurant non modifié et l'autre échantillon étant modifié par addition de 0,8 partie d'ammoniac et 21 parties d'urée, pour donner une résine résol phénol-formaldéhyde modifiée par l'urée. Les teneurs en matières solides et en formaldéhyde libre des résines avant neutralisation, la teneur en matières solides des résines après neutralisation et la stabilité des résines neutralisées ainsi obtenues, mesurée par la capacité de dilution des résines, sont indiquées dans le tableau E ci-dessous.

Ces résultats montrent que les résines neutralisées à un pH de 3 produisent une teneur en matières solides mesurée équivalente, sinon plus

élevée, que les résines neutralisées à un pH classique de 7,6, même avec la durée de réaction plus longue de 85 minutes. Les résultats montrent aussi qu'une résine modifiée avec une durée de réaction de 85 minutes a une stabilité un peu plus faible (capacité de dilution de 0 au bout de 3 jours).

Tableau D

Teneur en matières solides (avant neutralisation)	Teneur en HCHO libre (avant neutralisation)	Type de résine	Neutralisation à pH	Capacité de dilution
43,07%	13,07%	non modifiée	3,09	infinie
		modifiée	3,06	0 (jour 3)
		non modifiée	7,29	infinie
		modifiée	7,29	infinie

Tableau E

Neutralisation à pH	Teneur en matières solides non neutralisées	Teneur effective en matières solides (après neutralisation)	Teneur théorique en matières solides (après neutralisation) sur la base des matières solides non neutralisées	Teneur effective en matières solides (après neutralisation)
3,04	43,70%	44,43%	42,55%	53,88%
7,6	43,70%	41,36%	42,68%	53,91%

Exemple 10

On répète le procédé de l'exemple 1, sauf (a) que l'on neutralise les résines résol phénol-formaldéhyde jusqu'au pH indiqué dans le tableau F ci-dessous et (b) que l'on divise les résines résol ainsi obtenues en deux échantillons, l'un demeurant non modifié et l'autre échantillon étant modifié par addition de 0,8 partie d'ammoniac et 21 parties d'urée, pour donner une résine résol phénol-formaldéhyde modifiée par l'urée.

Les résines ainsi obtenues sont stockées à 4,4°C (40°F). Les teneurs en matières solides au four sont mesurées le jour de la neutralisation.

Au bout de 24 heures, tous les échantillons sont infiniment diluables et ne présentent aucun signe de précipitation.

Tableau F

Neutralisation à pH	Teneur effective en matières solides	Teneur théorique en matières solides sur la base non neutralisée	Teneur en matières solides projetée de la résine modifiée
9,45	44,32%		
8,98	41,90%	43,90%	
8,98	53,39%	55,83%	54,12%
8,0	41,00%	43,07%	
8,0	52,34%	54,97%	53,18%
6,91	41,26%	43,19%	
6,91	52,60%	54,85%	53,30%
4,21	40,85%	43,18%	
4,21	53,16%	54,76%	52,78%
3,14	42,62%	43,14%	
3,14	53,04%	54,70%	54,31%

Exemple 11

On prépare une résine résol phénol-formaldéhyde modifiée par l'urée comme dans l'exemple 10 ci-dessus et on la divise en deux échantillons, dont l'un est neutralisé à un pH de 7,6, l'autre étant neutralisé à un pH de 3,12. De même, on divise la résine de base et on neutralise l'un des échantillons à un pH de 3. On mesure, à la date de la préparation et après un stockage à 4,4°C (40°F), le pourcentage de formaldéhyde, le pourcentage de phénol, le pourcentage de teneur en matières solides, le pH et la capacité de dilution.

Les résultats apparaissent dans le tableau G ci-dessous.

Tableau G

Résine	% HCHO	% Phénol	% Mat. solides	pH	Capacité de dilution
	1 jour				
Base non neutralisée	14,35			9,24	
Base neutralisée	13,47			3,38	
Neutralisée modifiée	0,997	0,664	52,47%	8,38	Infinie
Modifiée, pH 3	0,950	0,696	54,22%	7,80	Infinie

Résine	% HCHO	% Phénol	% Mat. solides	pH	Capacité de dilution	Capacité de dilution
	1 semaine					4 semaines
Base non neutralisée			43,13%			
Base neutralisée			42,16%	3,33	Infinie	Léger trouble
Neutralisée modifiée	0,88		52,62%	8,25	Infinie	Trouble, s'éclair-cit par dilution
Modifiée, pH 3	0,98		54,09%	7,65	Infinie	Trouble, limpide après dilution

Exemple 12

On répète le procédé de l'exemple 10 pour obtenir une résine modifiée par l'urée acidifiée à pH 3 et une résine non modifiée. On prépare des encollages à partir des résines par addition de 2,2 parties en poids de sulfate d'ammonium à la résine non modifiée (aucun sulfate d'ammonium n'est ajouté à la résine modifiée) et on mesure une résistance à la traction de 116,6 -

122,9 kg (257-271 lbs) après durcissement à 160°C ou bien à 180°C, après avoir stocké la résine pendant jusqu'à 2 semaines à 4,4°C (40°F), comme l'indique le tableau H.

Les résultats présentés dans le tableau H montrent que l'encollage préparé avec la résine modifiée à pH 3 a une résistance à la traction plus faible que l'encollage préparé avec la résine non modifiée contenant le catalyseur de durcissement de type sulfate d'ammonium, mais qui est jugé acceptable pour les besoins de la performance du produit.

Tableau H

Résine	Résistance à la traction (psi)					
Stockage à 4,4°C (40 F)	1 jour		1 semaine		2 semaines	
Température de durcissement	160°C	180°C	160°C	180°C	160°C	180°C
Modifiée, neutralisée, sulfate d'ammonium	332,7	326,2	297,7	302,3	319,0	356,8
Modifiée, pH 3, sans sulfate d'ammonium	257,3	271,0	260,0	256,4	214,5	271,2

Exemple 13

On répète le procédé de l'exemple 12, sauf que l'on ajoute au liant 1 partie de sulfate d'ammonium comme catalyseur de durcissement sur la base de la résine modifiée par l'urée, acidifiée à pH 3, et que l'on stocke les résines pendant 3 semaines avant de mesurer leur résistance à la traction. Les résultats indiqués dans le tableau I montrent que l'addition de 1,0 partie de sulfate d'ammonium augmente significativement la résistance à la traction jusqu'à un niveau comparable au témoin.

Tableau I

Stockage à 4,4°C (40°F)	3 semaines	
Température de durcissement	160°C	180°C
Résine	Résistance à la traction (psi)	
Modifiée, neutralisée, sulfate d'ammonium	348,5	329,8
Modifiée, pH 3, sulfate d'ammonium	324,2	334,7

Exemple 14

La figure 1 montre les résultats d'une analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) des profils de durcissement des deux encollages à base de résines modifiées par l'urée, l'une acidifiée à pH 3 et l'autre à pH 7,6. Aucun catalyseur de durcissement de type sulfate d'ammonium n'est ajouté à ces encollages. Les courbes de DSC montrent que l'encollage préparé avec la résine modifiée par l'urée acidifiée à pH 3 présente, ce qui est surprenant, peu de prédurcissement et ne produit pas d'augmentation marquée de l'exotherme phénol-formaldéhyde par rapport au liant préparé en utilisant le liant neutralisé à pH 7,6.

Exemple 15

La figure 2 indique le résultat d'une analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) des deux encollages à base de résines modifiées par l'urée, l'une acidifiée à pH 3 et l'autre à pH 7,6. On ajoute à ces encollages 2 parties en poids de catalyseur de durcissement de type sulfate d'ammonium. L'addition de sulfate d'ammonium altère considérablement le profil de durcissement de l'encollage à base de la résine modifiée par l'urée à pH 3. L'amplitude de l'exotherme phénol-formaldéhyde est significativement réduite et l'exotherme urée-formaldéhyde est également affecté, ce qui indique la possibilité d'une augmentation du prédurcissement.

Exemple 16

On introduit dans un réacteur 10 parties de phénol de qualité commerciale et 255 parties d'une solution aqueuse à 50% (poids/poids) de formaldéhyde. On chauffe le réacteur et on agite le contenu jusqu'à ce que la température du mélange se stabilise à 45°C. On maintient la température à une première température de 45°C et on ajoute à un débit constant, en l'espace de 30 minutes, 10 parties d'hydroxyde de sodium à 50% (poids/poids). On laisse ensuite la température s'élever jusqu'à une deuxième température de 70°C en l'espace de 30 minutes, et on maintient cette deuxième température pendant 60 minutes. On refroidit le mélange réactionnel. On ajuste le pH de la résine en ajoutant 3,1 parties d'acide sulfamique solide (sur la base du poids total de liquide) pour obtenir un pH de 3 (exemple 16). On mesure la teneur en matières solides de la résine et on trouve qu'elle est de 48,74% en poids, par rapport aux matières solides non neutralisées, et le calcul de la teneur en matières solides théorique donne une valeur de 45,25%, calculée sur la même base.

On répète le procédé, sauf que l'on ajoute 2,8 parties d'acide sulfamique pour obtenir un pH de 7 (exemple comparatif 16). On mesure la teneur en matières solides de la résine et on trouve qu'elle est de 47,76% en poids, par rapport aux matières solides non neutralisées, et le calcul de la teneur théorique en matières solides donne une valeur de 45,17%, calculée sur la même base.

L'exemple 16 et l'exemple comparatif 16 montrent qu'une acidification à un pH de 3 donne une teneur en matières solides plus élevée (par rapport à la valeur théorique) qu'une neutralisation à un pH de 7.

On peut apporter diverses modifications aux détails des différents modes de réalisation des procédés, des compositions et des produits de la présente invention, le tout dans le cadre et dans

l'esprit de l'invention, selon la définition donnée dans les revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un encollage phénolique pour fibres de verre, comprenant les étapes consistant à

a) préparer une résine résol phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau en :

1) préparant un mélange aqueux initial contenant du formaldéhyde et du phénol;

2) ajoutant un catalyseur de polymérisation basique au mélange aqueux initial;

3) maintenant le mélange aqueux à une température prédéterminée pour former la résine résol phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau, jusqu'à ce que la teneur en formaldéhyde libre du mélange aqueux chute à un niveau prédéfini;

4) refroidissant le mélange aqueux; et

5) acidifiant le mélange aqueux à un pH n'excédant pas 3;

b) puis à achever la préparation de l'encollage en ajoutant un catalyseur de durcissement de la résine résol.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant, en outre, les étapes consistant à

a) préparer un mélange réactionnel aqueux contenant la résine résol phénol-formaldéhyde et un réactif azoté et

b) laisser réagir le réactif azoté avec la résine résol phénol-formaldéhyde pour former une résine modifiée.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le réactif azoté est de l'urée, de l'ammoniac ou un mélange d'urée et d'ammoniac.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant en outre le fait de mélanger un agent modifiant acide avec le mélange aqueux.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'agent modifiant acide est un catalyseur latent ou un diluant réactif.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la résine phénol-formaldéhyde a un rapport molaire formaldéhyde/phénol d'environ 2,5:1 à 4,2:1.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la résine phénol-formaldéhyde a un rapport molaire formaldéhyde/phénol d'environ 3,2:1 à 4,0:1.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le niveau prédéfini est d'environ 40 pour cent en poids du formaldéhyde libre dans le milieu aqueux initial.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le mélange aqueux est acidifié avec un acide fort.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'acide est choisi parmi les acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique, et les acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide trichloroacétique, et les acides disulfoniques et polysulfoniques aromatiques.

11. Procédé selon l'une des revendication 1 à 8, dans lequel le mélange aqueux est acidifié avec un acide faible, notamment un acide comprenant au moins une fonction amine.

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel l'acide est choisi parmi l'acide sulfamique et les amino-acides, notamment renfermant plus d'une fonction carboxylique.

13. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange aqueux contenant la résine résol non modifiée est acidifié à un pH d'environ 2 à 3.

14. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le rapport molaire entre l'agent modifiant urée ou ammoniac et le formaldéhyde libre de la résine phénol-formaldéhyde est d'environ 1:1 à 1,75:1.

15. Procédé selon la revendication 2 dans lequel on maintient le mélange aqueux à une température d'environ 5°C à 30°C, tout en laissant le réactif azoté réagir avec la résine résol.

16. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'ammoniac est ajouté au mélange réactionnel en quantité suffisante pour donner un rapport pondéral de l'ammoniac aux matières solides de résine non modifiée d'environ 1,0 : 100 à 3,0 : 100.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 dans lequel l'achèvement de la préparation du liant comprend en outre le fait d'ajouter au mélange aqueux contenant la résine résol un lubrifiant de type huile minérale et un promoteur d'adhérence de type organosilane.

18. Encollage amélioré pour fibres de verre préparé selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Procédé de production d'une nappe de fibres de verre, le procédé comprenant les étapes consistant à :

a) préparer une résine résol phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau en :
   1) préparant un mélange aqueux initial contenant du formaldéhyde et du phénol;
   2) ajoutant un catalyseur de polymérisation basique au mélange aqueux initial;
   3) maintenant le mélange aqueux à une température prédéterminée pour former la résine résol phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau, jusqu'à ce que la teneur en formaldéhyde libre du mélange aqueux chute à un niveau prédéfini;
   4) refroidissant le mélange aqueux; et
   5) acidifiant le mélange aqueux à un pH n'excédant pas 3;

b) préparer un liant pour les fibres de verre en ajoutant ensuite un catalyseur de durcissement de la résine résol,

c) pulvériser le liant sur les fibres de verre pour former une nappe; et

d) durcir le liant à une température élevée.

20. Procédé selon la revendication 19 comprenant en outre les étapes consistant à

a) préparer un mélange réactionnel aqueux contenant la résine résol phénol-formaldéhyde et un réactif azoté; et

b) laisser réagir le réactif azoté avec la résine résol phénol-formaldéhyde pour former une résine modifiée.

21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel le réactif azoté est de l'urée, de l'ammoniac ou un mélange d'urée et d'ammoniac.

22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21 comprenant en outre le fait de mélanger un agent modifiant acide avec le mélange aqueux.

23. Produit préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 22.

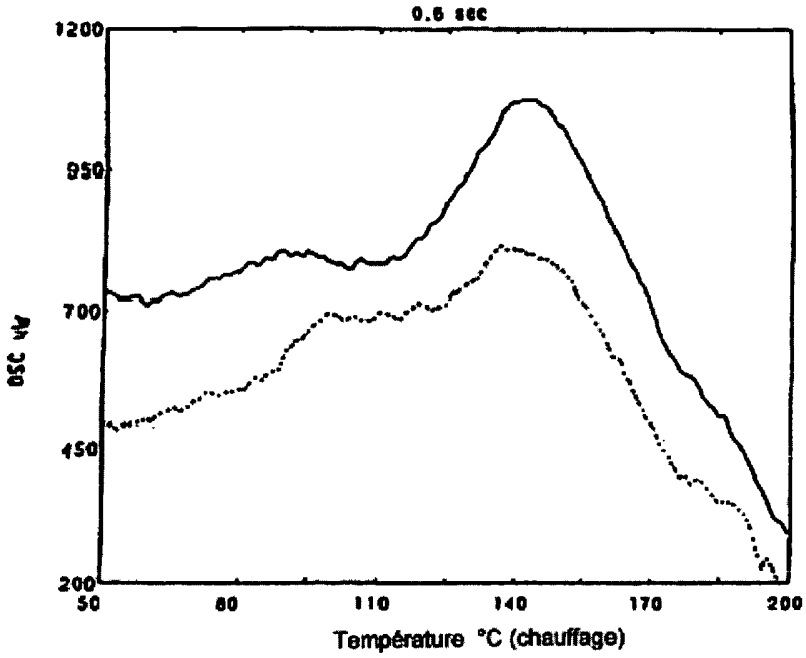


Fig. 1

Neutralisation à pH 3
Effet du sulfate d'ammonium

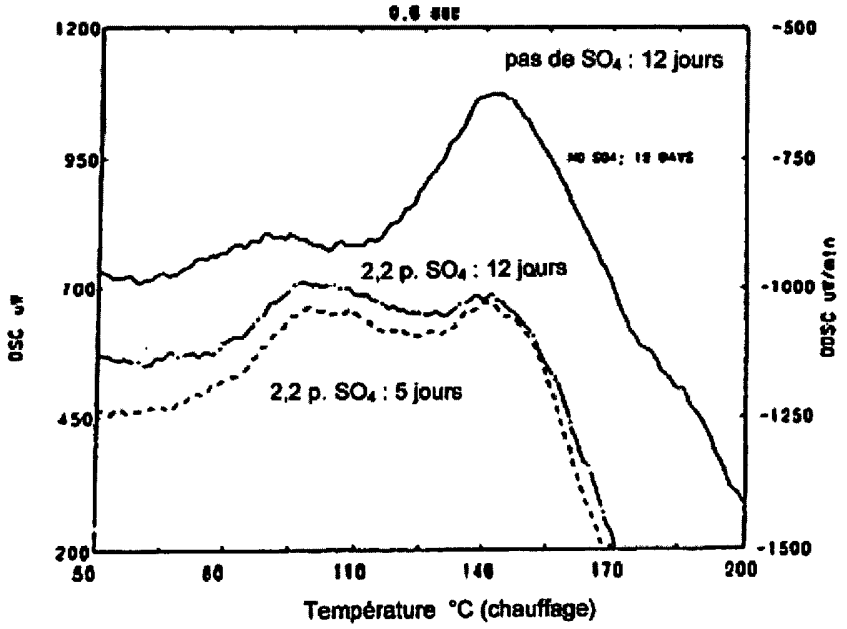


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati pplication No
PCT/FR 03/01625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J161/34 C08J5/24 C03C25/34

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 C09J C08J C03C

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 07 018159 A (SUMITOMO DUREZ CO LTD), 20 January 1995 (1995-01-20) abstract	1,6,7,9, 10,13, 19,23
A	US 5 538 761 A (TAYLOR THOMAS J) 23 July 1996 (1996-07-23) cited in the application claim 1	1-23
A	US 5 362 842 A (MUELLER JAY V ET AL) 8 November 1994 (1994-11-08) cited in the application column 9 -column 10; example 1	1-23

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 October 2003	20/10/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat ɔlication No
PCT/FR 03/01625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 07018159 A	20-01-1995	JP 3035123 B2	17-04-2000
US 5538761 A	23-07-1996	NONE	
US 5362842 A	08-11-1994	CA 2130152 A1	11-03-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demanc tionale No
PCT/FR 03/01625

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09J161/34 C08J5/24 C03C25/34

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 C09J C08J C03C

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 018159 A (SUMITOMO DUREZ CO LTD), 20 janvier 1995 (1995-01-20) abrégé	1,6,7,9, 10,13, 19,23
A	US 5 538 761 A (TAYLOR THOMAS J) 23 juillet 1996 (1996-07-23) cité dans la demande revendication 1	1-23
A	US 5 362 842 A (MUELLER JAY V ET AL) 8 novembre 1994 (1994-11-08) cité dans la demande colonne 9 -colonne 10; exemple 1	1-23

☐ 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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 octobre 2003	20/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
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	Öhm, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/01625

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 07018159	A	20-01-1995	JP	3035123 B2	17-04-2000
US 5538761	A	23-07-1996	AUCUN		
US 5362842	A	08-11-1994	CA	2130152 A1	11-03-1995