

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 487 362

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 14586

(54)

Procédé de préparation d'un résol thermodurcissable à faible teneur en phénol et produit obtenu.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 G 14/12; C 08 J 5/24.

(22)

Date de dépôt..... 27 juillet 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, 28 juillet 1980, n° 173.891.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 29-1-1982.

(71)

Déposant : FIBERGLAS CANADA INC, résidant au Canada.

(72)

Invention de : Edwin John MacPherson et Daniel Armand Frenette.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne des résines se prêtant à l'emploi dans des systèmes de liant destinés à la liaison de produits à base de fibres minérales. Les résines sont des résines phénol-formaldéhyde thermodurcissables, diluables à l'eau du type résol qui sont obtenues à partir de phénol, de formaldéhyde, d'un amide ou d'un composé de type amine et de mono- ou oligosaccharides ou de polysaccharides solubles dans l'eau.

Une grande partie des travaux antérieurs a porté sur le système de résine phénol-formaldéhyde. Ces résines sont intéressantes pour la préparation de divers liants thermodurcissables. Les résines phénol-formaldéhyde constituent un liant principal pour les fibres minérales telles que les fibres de verre, en conférant au produit fini une intégrité de forme et des propriétés physiques. Dans la majorité des cas, elles sont appliquées en solution aqueuse.

Lors de la fabrication de produits d'isolation à base de fibres minérales, des résines phénol-formaldéhyde dans un liant sont habituellement appliquées soit à l'état non polymérisé, soit polymérisées au départ, soit à un stade de polymérisation intermédiaire. La matière pour le liant est ensuite pulvérisée sur les fibres en formant un paquet de fibre-résine. Celui-ci est amené au stade durci après activation par la chaleur et/ou par des catalyseurs avec ou sans application de pression en vue de la densification de la masse composite en un panneau ou en une forme moulée ayant la configuration désirée. De manière typique, les résines thermodurcissables sont des produits de condensation phénol-formaldéhyde de type résol tels que ceux décrits dans le brevet canadien 1.080.871 et dans le brevet US 3 932 334.

Les systèmes de liant pour la liaison des produits à base de fibres minérales contiennent habituellement, conjointement avec les résines phénoliques et de l'eau, des substances telles que des modificateurs, par exemple des diluants, des agents de couplage, des colorants, des huiles de traitement, de l'ammoniac et, de temps en temps,

d'autres additifs. Des liants de ce type sont décrits dans le brevet canadien 1.001.788.

Il est de pratique courante, lors de la préparation de produits d'isolation à base de fibres de verre imprégnées de résine, selon la technique antérieure, de réduire au minimum la quantité de liant résineux utilisée afin de réaliser des économies. Toutefois, l'utilisation de faibles quantités de liant conduit à des propriétés mécaniques réduites alors que, d'une manière générale, l'utilisation de quantités de liant plus élevées donne de meilleures propriétés mécaniques. Fréquemment, des composés de type amine ou amide tels que l'urée, le dicyandiamide, la mélamine ou des produits de condensation de ces composés de type amine ou amide avec du formaldéhyde, miscibles à l'eau sont utilisés comme modificateurs ou comme diluants.

Ces additifs peuvent diminuer le dégagement des produits de réaction phénoliques volatils au cours de l'application et du durcissement des résines phénol-formaldéhyde et réduire ainsi la pollution de l'air. Par ailleurs, il est souhaitable, d'un point de vue économique, de trouver des moyens de réduire les coûts liés aux résines phénol-formaldéhyde servant à la fabrication des produits d'isolation à base de fibre de verre.

Les résines phénol-formaldéhyde qui sont utiles pour la fabrication de produits d'isolation à base de fibres de verre sont le plus souvent diluées avec de l'urée. L'urée modifie les propriétés de ces résines de façon avantageuse et contribue à l'efficacité globale et à l'utilité du système de liant. Pendant de nombreuses années, ces résines et ces systèmes de liants ont été optimisés en vue de l'obtention du meilleur niveau de propriétés utiles, de transformabilité et de coût.

Les matières susceptibles d'être utilisées pour diluer davantage ces liants doivent être compatibles avec les systèmes de liants existants, ne doivent pas diminuer les propriétés acquises du liant ou du produit obtenu à partir de ces liants et doivent bien entendu être intéres-

santes du point de vue du coût. De plus, une charge potentielle ne devra pas produire de rupture de l'équilibre des processus de fabrication qui ont été établis et qui sont opérationnels.

5 Des essais visant à diluer des systèmes de liants pour des produits à base de fibres minérales en utilisant une variété d'additifs et de co-réactifs ont été effectués et décrits. La voie la plus courante a été d'ajouter des composés de ¹lignine. Ces matières diluent bien entendu les
10 liants mais raccourcissent excessivement les temps de gélification, rendant difficile la mise en oeuvre de liants dilués à la lignine pour la fabrication de nombreux types de produits à base de fibres de verre de densité élevée.

Le brevet US 3.336.185 décrit l'utilisation de
15 lignosulfonate d'ammonium comme diluant appliqué conjointement avec de l'urée.

Le brevet US 4.014.726 décrit l'utilisation d'amidon et de produits de dégradation de l'amidon comme matière de remplacement pour le dicyandiamide appliqué conjointement
20 avec de l'urée en tant que diluant.

La présente invention a pour objet :

- de diluer des résines phénol-formaldéhyde qui se prêtent à l'emploi dans des systèmes de liants pour la liaison de produits à base de fibres minérales à l'aide de
25 diluants peu coûteux et efficaces.

- de réduire le pourcentage de phénol nécessaire dans des systèmes de liant à base de résines phénol-formaldéhyde en diluant la résine avec un amide ou une amine tel que l'urée et un sucre.

30 - d'augmenter la quantité d'amide ou d'amine tel que l'urée pouvant être utilisée pour diluer une résine phénol-formaldéhyde en ajoutant à la résine des mono- ou oligosaccharides ou des polysaccharides solubles dans l'eau.

35 Selon un mode de mise en oeuvre de l'invention, il est prévu un procédé de préparation d'un résol thermodurcissable, à faible teneur en phénol et diluable à l'eau. Le

procédé consiste à faire réagir du phénol et du formaldéhyde pour obtenir un produit à base de phénol-formaldéhyde et à faire réagir ledit produit avec un amide ou une amine en tant que diluant pour former une résine phénol-formaldéhyde - "amide ou amine" qui contient la quantité maximale d'amide ou d'amine tolérable dans des conditions opératoires données. Le perfectionnement au procédé consiste à ajouter un sucre au phénol et au formaldéhyde, ou à la résine phénol-formaldéhyde ou à la résine, phénol-formaldéhyde - "amide ou amine" dans un milieu aqueux basique pour obtenir un résol. Le rapport molaire phénol : formaldéhyde du résol se situe entre 1:2,3 et 1:5, de préférence entre 1:2,8 et 1:4,5, plus préférablement entre 1:3,2 et 1:4,4 et mieux encore entre 1:3,6 et 1:3,8. Le rapport phénol-formaldéhyde : amide ou amine du résol est compris entre 70:30 et 40:60 parties en poids, de préférence entre 60:40 et 45:55 parties en poids et le rapport phénol-formaldéhyde : amide ou amine plus sucre du résol peut atteindre 35:65 parties en poids, cependant le rapport résine phénol-formaldéhyde : diluant total atteint de préférence 38:62, plus préférablement 40:60 et mieux encore il se situe entre 42:58 et 45:55 parties en poids. Le composé à base d'amide ou d'amine est choisi dans le groupe comprenant l'urée, le dicyandiamide, la mélamine et leurs mélanges. L'amide préféré est l'urée. Le composé d'amide ou d'amine est de préférence présent en une quantité supérieure à la quantité maximale tolérable en l'absence d'un composé de sucre. Le sucre est choisi dans le groupe comprenant les mono- et oligosaccharides et les polysaccharides solubles dans l'eau.

L'ordre dans lequel sont introduits les réactifs peut être le suivant :

- a) le phénol est mis à réagir avec du formaldéhyde et on ajoute à la résine obtenue l'amide ou l'amine et les constituants de sucre ;
- b) le phénol est mis à réagir avec du formaldéhyde en présence de sucre et les constituants à base d'amide ou d'amine sont ajoutés ultérieurement, ou

c) le phénol est mis à réagir avec du formaldéhyde, la résine résultante est mise à réagir avec le constituant à base d'amide ou d'amine et le sucre est incorporé après coup.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, il est prévu un résol thermodurcissable à faible teneur en phénol diluable à l'eau comprenant un produit de condensation de phénol, de formaldéhyde, d'un composé d'amide ou d'amine
10 choisi dans le groupe comprenant l'urée, le dicyandiamide, la mélamine et leurs mélanges, l'amide préféré étant l'urée, et un composé de sucre choisi dans le groupe comprenant les mono- et oligosaccharides et des polysaccharides solubles dans l'eau. Le rapport molaire phénol : formaldéhyde dans le résol se situe entre 1:2,3 et 1:5, le rapport en parties en
15 poids phénol-formaldéhyde : amide ou amine s'étend de 70:30 à 40:60 et la quantité de sucre plus le diluant à base d'amide ou d'amine ajouté atteint un rapport phénol-formaldéhyde : diluant total de 35:65 parties en poids. La quantité
20 d'amide ou d'amine contenue dans le résol est au moins la quantité maximale tolérable dans des conditions opératoires données, la quantité d'amide ou d'amine contenue dans le résol est de préférence supérieure à la quantité maximale tolérable en l'absence de sucre.

 Dans la fabrication des produits d'isolation à base
25 de fibres de verre selon l'invention, il est nécessaire d'utiliser des systèmes de liant contenant des résines diluables à l'eau telles que des systèmes de résines solubles ou dispersables dans l'eau qui sont appliqués sur la fibre de verre au moment de sa formation. Le point d'application de
30 la résine sur le verre est un jet de gaz chauds composés d'air et de produits de combustion de gaz ou de brûleurs à huile lourde. Ce jet à grande vitesse et à haute température évapore l'eau servant de véhicule à la résine et la résine proprement dite se dépose ensuite sur la fibre de verre.
35 Ce processus d'évaporation-éclair peut provoquer l'entraînement des produits volatils de bas poids moléculaire de la résine dans la phase vapeur, d'où un problème de pollution de

l'atmosphère. Pour éliminer les sous-produits les plus gênants de la résine, tels que le phénol n'ayant pas réagi, on utilise un rapport molaire phénol : formaldéhyde compris entre 1:2,8 et 1:5. Cet excès de formaldéhyde a pour rôle d'assurer que tout le phénol monomère est utilisé, ce qui réduit les risques de libération dans l'atmosphère du phénol n'ayant pas réagi ou des méthylol phénols volatils à faible substitution. Ce rapport molaire élevé formaldéhyde : phénol dans les résines semble également augmenter le rendement de résinification et permet une combustion ultérieure avec des monomères de faible coût.

Les résines phénol-formaldéhyde qui se sont révélées particulièrement utiles pour la préparation des liants pour la liaison des produits d'isolation à base de fibres de verre sont basées sur la condensation de phénol avec du formaldéhyde catalysée par un alcali comme décrit dans le brevet canadien 1.080.871 précité.

Au cours de la fabrication de ces résines, du formaldéhyde n'ayant pas réagi subsiste dans la solution de résine. On utilise efficacement ce formaldéhyde en ajoutant à la résine des substances qui sont des "pièges" à formaldéhyde et des co-réactifs de résol. Conviennent des composés organiques azotés qui sont solubles dans le mélange de phénol-formaldéhyde et qui contiennent au moins deux groupes -NH par molécule. Ces composés sont dénommés ci-après "amide ou amine". Conviennent en particulier les amides ou amines di- ou polyfonctionnels comme l'urée, le dicyandiamide, la mélamine, la benzoguanamine, l'acétoguanamine, l'éthylèneurée, le glycolurile ou l'éthylènediamine. Le composé le plus fréquemment utilisé est l'urée qui est connue pour réagir avec le formaldéhyde en donnant en prédominance des méthylolurées. Du point de vue chimique, on pourrait s'attendre qu'il suffit d'ajouter suffisamment de composé de type amide ou amine pour une réaction totale, sur une base molaire, avec le formaldéhyde libre présent. Dans la pratique, on a constaté que des taux plus élevés d'amide ou d'amine sont nécessaires pour permettre de

réaliser le procédé de façon optimale. Probablement, le processus d'évaporation-éclair et le durcissement thermique subséquent de la résine libèrent du formaldéhyde supplémentaire à partir de la résine lorsqu'elle commence à réticuler et à durcir. Le formaldéhyde libéré réagit probablement, jusqu'à un certain point, avec l'amide ou l'amine en excès.

Pour rendre optimales l'utilisation et les propriétés des résines phénol-formaldéhyde avec une teneur élevée en formaldéhyde, telles que des résines ayant un rapport molaire phénol : formaldéhyde de 1:3,7, il peut être avantageux, suivant le procédé particulier, d'ajouter environ 45 parties en poids d'urée à 55 parties en poids de résine phénol-formaldéhyde. On peut utiliser moins d'urée. Toutefois, avec des taux d'urée plus faibles, il devient non seulement plus difficile de conduire le processus de fabrication de manière convenable mais la résine devient moins économique puisque l'urée en tant que diluant est habituellement moins chère que la résine.

Des tentatives ont également été faites pour utiliser de l'urée supplémentaire dans le procédé car il est économiquement avantageux d'utiliser moins de résine phénol-formaldéhyde. On a cependant constaté qu'avec des taux de dilution d'urée bien au-delà du rapport d'environ 55 parties de résine phénol-formaldéhyde pour 45 parties d'urée, les propriétés avantageuses des systèmes de liant sont compromises. C'est ainsi qu'à des taux de 50 parties de résine phénol-formaldéhyde pour 50 parties d'urée, le temps de gélification du mélange devient excessivement long, le produit devient difficile à durcir, les pertes deviennent plus importantes et les propriétés de résistance à la traction du liant commencent à décroître.

Au cours de recherches concernant d'autres matières convenant comme diluants pour les résines phénol-formaldéhyde qui sont utiles dans les liants pour fibres minérales, les inventeurs ont trouvé de façon surprenante que des composés de type sucre peuvent être ajoutés en diverses proportions aux résines phénol-formaldéhyde contenant déjà la quantité

optimale de diluants de type amide ou amine. Les résines résultantes présentent des propriétés de résistance à la traction à l'état mouillé et sec exceptionnellement bonnes avec un changement minimal du temps de gel et des pertes minimales à la polymérisation. Comme sucres utiles en tant que diluants, on peut citer les monosaccharides aldose et cétose tels que le glucose ou le fructose; des disaccharides tels que le sucrose, le lactose, le maltose et le sucre brut ; des mélanges de mono-, de di- ou d'oligosaccharides supérieurs comme le sirop de maïs et les mélasses ainsi que des polysaccharides solubles dans l'eau comme la dextrine.

Il est particulièrement surprenant que des systèmes de liant dilués à l'aide de tels sucres présentent une bonne résistance à la traction à l'état humide puisque l'impression prévaut généralement chez les spécialistes que les sucres affectent la résistance à la traction à l'état humide de ces liants dans les produits d'isolation. C'est pour cette raison que les lignines qui sont couramment utilisées comme diluants dans l'industrie sont souvent purifiées en vue de l'élimination des sucres de bois présents.

Au cours de la définition des nouvelles limites dans lesquelles les liants à base de résine phénol-formaldéhyde pourraient être dilués à l'aide de sucres, il a été constaté qu'en présence d'un diluant à base de sucre, la quantité d'urée pouvant être incorporée à la résine phénol-formaldéhyde peut être augmentée sans qu'il y ait d'effets indésirables excessifs sur les propriétés du système de résine, telles que la résistance à la traction.

Il semble y avoir un effet synergique en vertu duquel la présence du diluant à base de sucre permet une augmentation du taux d'urée jusqu'à 55 parties en poids pour 45 parties en poids de résine phénol-formaldéhyde. Une résine avec laquelle l'urée seule ne pouvait être avantageusement diluée que jusqu'à un optimum de 45 parties en poids d'urée peut, en présence de sucre, être diluée jusqu'à 55 parties en poids d'urée pour 45 parties en poids de résine phénol-formaldéhyde. La quantité maximale de diluant pouvant être

ajoutée selon l'invention est de 65 parties en poids de sucre plus urée pour 35 parties en poids de résine phénol-formaldéhyde. C'est ainsi que l'addition d'un diluant à base de sucre permet de réduire la résine phénol-formaldéhyde de 55 parties en poids jusqu'à 35 parties en poids de la résine diluée finale. De cette manière, il suffit jusqu'à environ 35 % de résine phénol-formaldéhyde en moins pour obtenir des résines destinées à des liants douées de propriétés physiques satisfaisantes.

10 Selon l' invention, les diluants à base de sucres peuvent être ajoutés de plusieurs manières différentes. Ils peuvent être ajoutés au phénol et au formaldéhyde a) au début de la réaction de condensation ou b) au cours de la réaction de condensation. Les produits résultant de a) ou de 15 b) sont ensuite mis à réagir avec le diluant à base d'amide ou d'amine. En variante, le diluant à base de sucres peut être ajouté à la résine phénol-formaldéhyde c) soit simultanément avec le diluant à base d'amide ou d'amine, d) soit après que la réaction du diluant à base d'amide ou d'amine 20 avec la résine phénol-formaldéhyde a eu lieu et qu'il s'est formé une résine phénol-formaldéhyde - "amide ou amine".

On a trouvé que les résines diluées résultant des modes opératoires a) à d) ne présentent que des différences mineures en ce qui concerne les temps de gélification et les résistances à la traction. Il s'ensuit que les diluants 25 à base de sucres peuvent effectivement être ajoutés à n'importe quel moment au cours du cycle de réaction adopté pour la préparation de la résine phénol-formaldéhyde ou à un certain stade après la préparation de ces résines et qu'ils 30 produisent encore un effet avantageux et bénéfique sur les propriétés globales des résines diluées résultantes et par conséquent des liants.

Pour déterminer si les diluants de type sucres réagissent soit avec le phénol, soit avec le formaldéhyde, 35 soit avec l'urée, on a effectué les essais suivants :

a) Du phénol et du sirop de maïs ont été chauffés au reflux avec de la chaux et de l'eau pendant deux jours.

La teneur en phénol libre n'a chuté que de 23 % à 19 % en deux jours. Dans un second essai, du phénol et du glucose ont été chauffés avec de l'hydroxyde de sodium comme catalyseur. L'analyse des échantillons prélevés périodiquement
5 n'a pas révélé de réduction significative de la quantité de phénol libre.

b) du formaldéhyde a été agité pendant une nuit avec soit une solution de glucose, soit de l'eau. Les solutions ont été ajustées à pH 9,1 avec de l'hydroxyde de
10 sodium. Aucune différence significative dans la baisse de la teneur en formaldéhyde libre n'a été enregistrée.

c) Une solution d'urée a été agitée pendant une nuit à la température ambiante avec soit une solution de glucose, soit de l'eau. Les deux solutions ont été ajustées
15 à pH 9,1 avec de l'hydroxyde de sodium. Aucune différence significative dans les taux d'urée résultants n'a été enregistrée.

Il semble donc vraisemblable que le diluant à base de sucre ne prend aucune part aux réactions entre le
20 phénol, le formaldéhyde et le diluant à base d'amide ou d'amine jusqu'au durcissement de la composition de liant finale.

La réaction phénol-formaldéhyde selon l'invention a lieu dans un milieu aqueux basique. Les types de catalyseurs basiques appropriés sont les hydroxydes ou les oxydes
25 de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux et les amines tertiaires. C'est ainsi que les hydroxydes de sodium, de potassium et de lithium conviennent au même titre que les oxydes et les hydroxydes de calcium, de baryum, de
30 magnésium et de strontium. La triéthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, le 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane et leurs mélanges ainsi que d'autres amines connues conviennent. En général, ces substances doivent être basiques ($pK_b \leq 5$), solubles dans le mélange phénol-formaldéhyde et fournir un
35 pH $\gg$ 7 et de préférence entre 7,5 et 9,5. Parmi les catalyseurs alcalins généralement utilisés, on préfère les composés de calcium, car les sels de calcium sont moins

solubles dans l'eau que les sels de sodium ou de potassium et rendent ainsi la résine résultante et le liant moins sensibles à la lixiviation.

5 Pour déterminer si un additif présente de l'utilité comme diluant dans le système de résine phénol-formaldéhyde, on effectue différents essais selon des méthodes d'essai normalisées.

10 L'effet de l'additif sur la résistance à la traction à sec et, plus précisément à l'état humide, est contrôlé de la manière suivante. La résine phénolique est combinée avec de l'urée, du sulfate d'ammonium et une silice en même temps qu'avec des microbilles. Le mélange est façonné en forme d'os (éprouvettes qui sont plus épaisses aux extrémités) et durci. Une moitié des os est brisée à
15 sec au moyen d'un appareil d'essai Scott et l'autre moitié est exposée à de la vapeur saturée sous pression, puis contrôlée. Le pourcent de rétention est calculé de la manière suivante :

$$20 \quad \% \text{ de rétention} = \frac{\text{résistance à la traction moyenne à sec}}{\text{résistance à la traction moyenne à l'état humide}} \times 100$$

Les systèmes de résine qui présentent une bonne résistance à la traction et une bonne rétention de la résistance à la traction à l'autoclavage sont considérés comme résistants. De manière typique, une résistance à la traction à l'état
25 humide de $28 \cdot 10^5$ Pa est considérée comme la limite inférieure qui confère au produit d'isolation fini une durabilité adéquate au vieillissement. De manière surprenante les éprouvettes qui sont traitées avec un diluant à base de glucose présentent des résistances à la traction à l'état humide
30 exceptionnellement bonnes.

Le temps de gel d'une résine donne une indication sur son temps de durcissement et donne un aperçu de la transformabilité d'une résine particulière.

35 Un godet en laiton est muni d'un dispositif de chauffage approprié pour le maintien d'une température constante de $130^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. L'échantillon est placé dans le godet et agité avec une baguette de verre. Lorsqu'approche la fin de l'essai, on effectue des tractions en soulevant

la tige d'environ 5 cm hors de l'échantillon à l'aide de tractions rapides. Le point final est atteint lorsque le fil se rompt et "se rétracte", signe d'élasticité. Le temps est noté et enregistré en secondes. Des temps de gel de 1000 et de 1300 secondes sont souhaitables. Des temps de gel supérieurs à 1300 secondes peuvent entraîner des difficultés de durcissement alors que des temps de gel inférieurs à 1000 secondes peuvent poser des problèmes de durcissement prématuré. Sous certaines conditions, des temps de gel aussi faibles que 800 à 900 secondes peuvent être exploitables. L'addition de liants à base de sucre diminue légèrement le temps de gel des résines phénol-formaldéhyde- "amide ou amine", ce qui indique une certaine réactivité entre le sucre et la résine phénol-formaldéhyde - "amide ou amine".

Le pourcent de matières solides est une indication des pertes que l'on peut attendre d'un durcissement dans des conditions statiques. Le taux de solides de la résine est déterminé comme suit :

a. Taux de solides total

Pas moins de 2 g de la résine sont placés dans une boîte à pommade pesée et sont pesés à 0,001 g près. Chacun des deux échantillons est additionné de 10 ml d'alcool méthylique et les boîtes et leur contenu sont disposés en groupes autour du thermomètre dans une étuve à température constante, sans couvercles. On déshydrate les échantillons pendant exactement 2 heures à $149^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. On replace les couvercles aussitôt que possible après ouverture de la porte de l'étuve, refroidit les échantillons dans un dessiccateur à la température ambiante et on pèse. On calcule le taux de solides total : $\text{poids final/poids initial} \times 100 = \text{taux de solides total}$. On admet une différence de 0,5 % entre des échantillons doubles et on note la moyenne des deux.

b. Taux de cendres

10 $\pm$ 0,1 g de résine sont pesés dans une cuvette d'évaporation en platine pesée (diamètre de 6,35 cm) avec couvercle, déshydratés dans une étuve à 149°C pendant une

heure avec le couvercle partiellement découvert et transférés dans un four à moufle à température contrôlée à 538°C pour des résines Na ou Ba et à 870°C pour des résines Ca, $\pm 10^\circ\text{C}$. On laisse la cuvette dans le four pendant une nuit, la

5 retire, la refroidit dans un dessiccateur et on pèse le résidu. Le taux de cendres est exprimé en pourcent de Na_2O , de BaO ou de CaO.

c. Solides organiques (résine) : taux de solides total - cendres = solides organiques.

10 Par ailleurs, le pourcentage de perte au feu est déterminé sous forme de pourcent en poids du produit laineux. Un échantillon pesé du produit est placé dans un four à moufle à $510^\circ\text{C} \pm 14^\circ\text{C}$. Lorsque la matière organique s'est enflammée et que l'échantillon possède une teinte uniforme,

15 il est refroidi à la température ambiante et pesé, après quoi on calcule la perte au feu.

EXEMPLE 1

Préparation d'une résine phénol-formaldéhyde catalysée par du calcium possédant un rapport molaire phénol : formaldéhyde de 1:3,7.

20

Production d'une résine phénol-formaldéhyde catalysée par du calcium avec le rapport de départ de 1 mole de phénol pour 3,7 moles de formaldéhyde ($\text{P/F} = 1:3,7$).

Taille du lot : 13.620 litres

25 Ingrédients :

	Solution aqueuse de formaldéhyde à 44 %	10.147 litres
	Phénol - U.S.P. 98 %	4.141 litres
30	Ca(OH)_2 - Hydroxyde de calcium en poudre de Beachville Chemical considéré comme pur à 99 %	420 kg

Mode opératoire :

Le réacteur de 13.620 litres est chargé de formaldéhyde et de phénol. L'agitateur est mis en route. Le

35 catalyseur (Ca(OH)_2) est versé dans le réacteur en une période d'environ une heure et 34 minutes.

A ce stade, la température est d'environ 30°C. Elle

est maintenue à 30°C pendant environ 25 minutes puis elle est élevée à 43°C en 32 minutes. La température est maintenue à 43°C pendant environ 28 minutes. Elle est portée à 52°C en 20 minutes. Elle est maintenue à 52°C pendant environ 40 minutes. La température est élevée à 65,5°C en 50 minutes. Elle est maintenue à 65,5°C pendant environ 55 minutes jusqu'à une teneur en formaldéhyde libre de 8,2%. Le mélange est refroidi à 26,7°C. Le pH final est de 8,55.

Résultat :

Phénol libre : 0,3 %

La résine est neutralisée avec de l'anhydride carbonique jusqu'à un pH de 7,8

Solides organiques: 44, 5 %

Temps de gel à 130°C : 512 secondes.

EXEMPLE 2

Préparation du liant

126 g de la résine phénolique de l'exemple I (rapport de la charge 1:3,7 - solides organiques 44,5 %) sont ajustés à un pH de 8,2 avec de l'anhydride carbonique qui a été dispersé au moyen d'un barboteur poreux et d'un agitateur efficace. On ajoute ensuite 46 g d'urée. Celle-ci est bien mélangée jusqu'à sa dissolution totale. On ajoute ensuite au mélange les ingrédients suivants : 1 g d'hydroxyde d'ammonium, 1 g d'une solution de silane à 10 % et 20 g d'une émulsion d'huile à 50 %. Le mélange est dilué davantage jusqu'à un taux de solides de 20 % par addition de 350 g d'eau.

EXEMPLE 3

Préparation d'une résine phénol-formaldéhyde avec un rapport phénol : formaldéhyde de 1:3,7

Dans un ballon de 2 litres équipé d'un agitateur et d'un serpentín d'échange de chaleur en acier inoxydable, 500 g de phénol (5,3 moles, 98 %) sont ajoutés à 1340 g de formaldéhyde (19,6 moles, 44 %) pour fournir un rapport initial de 1 mole de phénol pour 3,7 moles de formaldéhyde. 57 g de triéthylamine (0,56 mole) sont ajoutés en l'espace de 5 minutes. Le pH est de 8,9. La température est

maintenue à 44°C pendant deux heures. La température est ensuite portée à 71°C jusqu'à ce que la teneur en formaldéhyde libre tombe à 11,2 %. La résine résultante est entièrement diluable à plus de 2000 % et a une teneur en phénol libre de 0,7 %. La résine est répartie en deux lots. Le pH de l'un des lots est ajusté à 8,2 avec de l'acide sulfurique à 20 %. Chaque lot est additionné d'une solution d'urée à 50 % et les mélanges sont agités pendant une nuit. On détermine les temps de gel et les résistances à la traction à sec et à l'état humide des deux résines résultantes.

TABLEAU 1

Réaction de la résine à	Temps de gel (sec).	Résistances à la traction	
		humide (Pa)	sec (Pa)
pH 8,9	1150	$46,9 \cdot 10^5$	$78,1 \cdot 10^5$
pH 8,2	1370	$37,6 \cdot 10^5$	$57,4 \cdot 10^5$

EXEMPLE 4

Préparation de résines phénol-formaldéhyde avec divers rapports molaires phénol : formaldéhyde :

a) Rapport phénol : formaldéhyde de 1:3,3 (P/F 1:3,3)

Dans un ballon de 4 litres équipé d'un agitateur et d'un serpentín échangeur de chaleur interne, 768 g de phénol (8 moles, 98 %) sont ajoutés à 1800 g de formaldéhyde (26,4 moles, 44 %). De l'oxyde de calcium est introduit en 15 minutes. La température est portée à 29,5°C. Elle est maintenue à 29,5°C pendant deux heures puis élevée à 43,5°C et maintenue pendant une heure, puis de nouveau portée à 51,7°C et maintenue pendant une heure et finalement élevée à 65,5°C et maintenue à cette température jusqu'à ce que soient atteintes les quantités finales de formaldéhyde libre et de phénol libre désirées.

Dans le cas de la résine P/F 1:3,3, le formaldéhyde libre s'élève à 8,4 % et le phénol libre à 0,08 %, la diluabilité est de 1000 %, les matières solides organiques de 45 % et le pH de 8,5.

b) P/F 1:3,6

1964 g de formaldéhyde (28,8 moles, 44 %) sont ajoutés à 768 g de phénol (8 moles, 98 %). 52,7 g d'oxyde de calcium sont ajoutés comme catalyseur. La réaction est conduite comme sous a). La résine résultante a une teneur en formaldéhyde libre de 9 %, une teneur en phénol libre de 0,05 %, une diluabilité de plus de 2000 %, un taux de solides organiques de 43,9 % et un pH de 8,7.

c) P/F, 1:2,8

1718 g de formaldéhyde (25,2 moles, 44 %) et 41,5 g d'oxyde de calcium sont ajoutés à 864 g de phénol (9 moles, 98 %). La réaction est conduite comme sous a). La résine résultante a une teneur en formaldéhyde libre de 4,8 %, une teneur en phénol libre de 1,4 %, une diluabilité de plus de 2000 %, une teneur en matières solides organiques de 48,9 % et un pH de 8.

d) P/F 1:4

A une résine P/F de 1:3,6 on ajoute du formaldéhyde supplémentaire pour parvenir à un rapport de 1:4. La résine résultante a une teneur en formaldéhyde libre de 10 % et une teneur en matières solides organiques de 43,2 %.

e) P/F 1:4,4

A une résine P/F de 1:3,6 on ajoute du formaldéhyde supplémentaire pour parvenir à un rapport de 1:4,4. La résine résultante a une teneur en formaldéhyde libre de 12,4 % et une teneur en matières solides organiques de 40,9 %.

EXEMPLE 5

Addition d'un composé de type sucre à divers stades de la réaction du phénol avec le formaldéhyde

a) 1456 g de formaldéhyde (21,6 moles, 44 %) et 662 g de sirop de maïs (à 50 %) sont ajoutés à 576 g de phénol (6 moles, 98 %). 39,5 g d'oxyde de calcium sont ajoutés en tant que catalyseur. La réaction est conduite comme dans l'exemple 4a. La résine résultante a une teneur en formaldéhyde libre de 6,2 %, une teneur en phénol libre de 0,21 %, une diluabilité de plus de 2000 %, une teneur en matières solides organiques de 43 % et un pH de 8,6.

b) 1456 g de formaldéhyde (21,6 moles, 44 %) et 39,5 g d'oxyde de calcium sont ajoutés à 576 g de phénol (6 moles, 98%). La réaction est effectuée comme dans l'exemple 4a. Avant d'élever la température du milieu réactionnel à 65,5°C, on ajoute 662 g de sirop de maïs (à 50 %). Après quoi, la réaction est poursuivie comme cela est usuel. La résine résultante a une teneur en phénol libre de 0,15 %, une diluabilité de plus de 2000 %, une teneur en matières solides organiques de 43 % et un pH de 8,7.

10 EXEMPLE 6

Effet de différents taux de glucose sur une résine phénol - formaldéhyde (P/F) 1/3,7

Des échantillons d'une résine phénol-formaldéhyde (P/F) catalysée par du calcium avec un rapport molaire phénol: formaldéhyde de 1:3,7 sont traités par de l'urée pour obtenir des mélanges de matières solides résine-urée (R/U) de 55/45, de 50/50, de 45/55 et de 40/60 parties en poids. Ces mélanges sont ensuite traités par diverses quantités de glucose 43° Baumé dérivé de sirop de maïs pour obtenir un mélange de résine-urée-glucose (R/U/G). Les temps de gel, les résistances à la traction et les pourcentages de matières solides ont été déterminés sur les échantillons. Les résultats sont consignés dans le tableau II. A partir des chiffres du tableau II, il ressort qu'à mesure que le taux de glucose augmente, le temps de gel décroît de façon surprenante indiquant peut être une réactivité entre le glucose et la résine R/U. A mesure que le taux de glucose continue à décroître, les résistances à la traction diminuent. Avec une résistance à la traction à l'état humide d'environ $28 \cdot 10^5$ Pa, les systèmes 55/45/40 R/U/G conviendraient pour la liaison du verre. La résine 50/50 R/U présente un temps de gel excessivement long, ce qui indique qu'un tel système serait difficile à polymériser au cours du processus de fabrication. En ajoutant cependant du glucose, des propriétés de résistance à la traction raisonnables peuvent être maintenues et le temps de gel peut être abaissé jusqu'à 1250 à 1300 secondes, ce qui permet le durcissement. Dans la résine 45/55 R/U, les résistances sont

- suffisantes, mais le temps de gel devient excessivement long, rendant un tel mélange très difficile à transformer. Fait surprenant, même à ce taux de dilution très élevé, le glucose exerce encore un effet positif sur le temps de gel.
- 5 Par exemple, la résine 45/55/30 R/U/G avec un temps de gel de l'ordre de 1.250 secondes est identique à la résine 55/45 R/U sans diluant.

TABLEAU II

Effet de différents taux de glucose sur une résine P/F de 1:3,7 diluée avec des taux d'urée variables

Mélange R/U ou R/U/G	% de matières solides orga- niques	Temps de gel (sec)	Résistances à la traction		
			à sec Pa	humide Pa	% rétention
70/30 R/U	45,73	783	65,5.10 ⁵	71,7.10 ⁵	109,4
60/40 R/U	44,13	1220	76,4.10 ⁵	42.10 ⁵	55,0
55/45 R/U	43,96	1250	73.10 ⁵	39,5.10 ⁵	54,1
55/45 R/U	43,30	1215	57,7.10 ⁵	41,9.10 ⁵	72,6
55/45/10 R/U/G ⁺	44,68*	1217	52,8.10 ⁵	48,2.10 ⁵	80,5
55/45/20 R/U/G	46,03*	1245	39,0.10 ⁵	42,3.10 ⁵	108,4
55/45/30 R/U/G	47,62*	1135	31,0.10 ⁵	39,0.10 ⁵	121,8
55/45/40 R/U/G	48,65*	1055	31,2.10 ⁵	27,5.10 ⁵	88,1
50/50 R/U	43,66	1390	62,2.10 ⁵	42,8.10 ⁵	68,8
50/50 R/U•	43,66	1390	61,6.10 ⁵	50,0.10 ⁵	81,0
50/50/10 R/U/G	44,59*	1355	44,5.10 ⁵	30,2.10 ⁵	67,8
50/50/20 R/U/G	45,66*	1305	29,5.10 ⁵	28,3.10 ⁵	95,7
50/50/30 R/U/G	46,86*	1295	32,0.10 ⁵	29,5.10 ⁵	92,3
45/55 R/U	43,24	1510	32,7.10 ⁵	33,3.10 ⁵	101,9
45/55/10 R/U/G	44,29*	1405	32,3.10 ⁵	35,7.10 ⁵	110,4
45/55/30 R/U/G	-	1250	-	-	-
40/60 R/U	42,92*	1965	27,9.10 ⁵	26,6.10 ⁵	95,5

• Cet échantillon a été soumis à un durcissement supplémentaire pendant une demi-heure à 200°C.

* Signifie utilisation d'une solution de glucose à 80 % - tous les autres utilisent une solution de glucose à 50 %

+ Par convention, on considère, pour simplifier, un mélange 55/45/10 comme représentant une dilution à 10 % avec du glucose. Le pourcentage réel est de 50/40, 91/9,09, R/U/G.

EXEMPLE 7Effet de différents rapports molaires phénol : formaldéhyde sur l'addition des diluants

5 Des résines phénoliques catalysées par du calcium avec des rapports molaires P/F de 1:2,8, 1:3,3, 1:3,6, 1:4 et 1:4,4 sont préparées selon le mode opératoire de l'exemple 4. Ces résines sont ensuite traitées avec de l'urée et du glucose. Les résultats sont indiqués dans les tableaux III, IV, V et VI.

10 Les résultats des tableaux III, IV, V et VI montrent que du glucose peut être utilisé pour diluer ces résines avec différents rapports molaires sans effets nuisibles particuliers pour les propriétés globales. Pour toutes les résines examinées, les résultats semblent indiquer un
15 raccourcissement du temps de gel à mesure qu'augmentent les taux de glucose.

TABEAU III
Effet du glucose sur une résine P/F de 1:2,8 diluée avec de l'urée

Mélange R/U ou R/U/G	% de matières solides organiques	Temps de gel (sec.)	Résistances à la traction			
			sec (Pa)	humide (Pa)	% de rétention	Perte au feu %
70/30 R/U	45,76	755	85,1.10 ⁵	68,3.10 ⁵	80,2	3,68
70/30/10 R/U/G	44,57	685	73,4.10 ⁵	62,2.10 ⁵	84,7	3,56
60/40 R/U	44,46	900	63,6.10 ⁵	46,6.10 ⁵	73,3	3,72
60/40/10 R/U/G	43,36	895	64,3.10 ⁵	46,5.10 ⁵	70,2	3,58

TABLEAU IV

Effet du glucose sur une résine P/F de 1:3,3 diluée avec de l'urée

Mélange R/U ou R/U/G	% de matières solides organiques	Temps de gel (sec.)	Résistances à la traction			
			sec (Pa)	humide (Pa)	% de rétention	Perte au feu %
65/35 R/U	44,53	950	87,2.10 ⁵	53,5.10 ⁵	61,4	3,74
65/35/10 R/U/G	43,51	850	71,6.10 ⁵	52,4.10 ⁵	73,2	3,50
55/45 R/U	43,42	1160	69,8.10 ⁵	47,3.10 ⁵	67,8	3,51
55/45/10 R/U/G	42,38	1115	60,1.10 ⁵	42,3.10 ⁵	70,3	3,61

TABLEAU V
Effet du glucose sur une résine P/F de 1:4,4 diluée avec de l'urée

Mélange R/U ou R/U/G	% de matières solides organiques	Temps de gel (sec.)	Résistances à la traction			
			sec (Pa)	humide (Pa)	% de rétention	Perte au feu %
55/45 R/U	42,63	1280	$66,9 \cdot 10^5$	$47 \cdot 10^5$	70,4	3,56
55/45/20 R/U/G	41,66	1225	$56,9 \cdot 10^5$	$55,6 \cdot 10^5$	91,7	3,52
50/50 R/U	42,16	1460	$52,1 \cdot 10^5$	$40,6 \cdot 10^5$	77,9	3,66
50/50/20 R/U/G	40,66	1410	$38,8 \cdot 10^5$	$39,6 \cdot 10^5$	102,0	3,42
45/55 R/U	42,42	1620	$49,1 \cdot 10^5$	$39,5 \cdot 10^5$	80,6	3,47
45/55/20 R/U/G	40,73	1625	$35,5 \cdot 10^5$	$38,2 \cdot 10^5$	107,5	3,41
40/60 R/U	42,43	1805	$35,8 \cdot 10^5$	$37,8 \cdot 10^5$	105,3	3,35

TABLEAU VI

Effet du glucose sur une résine P/F de 1:4 diluée avec de l'urée

Mélange R/U ou R/U/G	% de matières solides organiques	Temps de gel (sec.)	Résistances à la traction			
			sec (Pa)	humide (Pa)	% de rétention	Perte au feu %
55/45 R/U	42,93	1320	58,7.10 ⁵	46,8.10 ⁵	79,8	3,18
55/45/20 R/U/G	41,89	1315	49,6.10 ⁵	54,4.10 ⁵	109,6	3,26
50/50 R/U	42,80	1400	58,9.10 ⁵	46,8.10 ⁵	79,5	3,41
50/50/20 R/U/G	41,50	1360	40,7.10 ⁵	46,5.10 ⁵	114,5	3,54
45/55 R/U	42,73	1645	38,8.10 ⁵	41,5.10 ⁵	107,0	3,22
45/55/20 R/U/G	41,16	1400	28,6.10 ⁵	36,3.10 ⁵	126,9	3,27
40/60 R/U	42,22	1905	28,1.10 ⁵	32,2.10 ⁵	114,5	3,49

EXEMPLE 8Addition de sucre à divers stades de la formation de la résine

5 Une résine P/F de 1:3,6 est préparée et, au cours de la préparation, du glucose est ajouté soit au début de la réaction de condensation phénol-formaldéhyde, soit le long du cycle de réaction comme décrit dans l'exem -
10 ple 5. Dans un autre essai, on laisse réagir les échantillons de résine P/F de 1:3,6 finie avec de l'urée et ensuite avec du glucose ou avec de l'urée et du glucose en même temps. Les résultats sont indiqués dans le tableau VII. Quelques différences mineures dans les temps de gel et les résistances à la traction ont été notées, mais le glucose peut effec-
15 tivement être ajouté à n'importe quel moment du cycle de réaction utilisé pour la préparation des résines ou à un stade quelconque après leur préparation tout en produisant encore l'effet souhaitable.

TABLEAU VII

Effet de l'addition de glucose au cours de la préparation d'une résine P/F de 1:3,6 et dilution avec de l'urée

Matières	% de matières solides organiques	Temps de gel (sec.)	Résistances à la traction			Perte au feu %
			sec (Pa)	humide (Pa)	% de rétention	
55/45/20 R/U/G						
R + U + G ¹	41,51	1255	54,3.10 ⁵	42,8.10 ⁵	78,9	3,54
(R + G) ² + U	41,68	1135	54,0.10 ⁵	44,3.10 ⁵	81,9	3,48
(R + G) ³ + U	41,75	1195	48,7.10 ⁵	48,2.10 ⁵	99,1	3,65
(R + U) ⁴ + G	41,69	1280	49,2.10 ⁵	59,3.10 ⁵	120,5	3,69
50/50/20 R/U/G						
(R + G) ² + U	41,39	1240	45,2.10 ⁵	48,3.10 ⁵	106,8	3,42
(R + G) ³ + U	41,40	1285	42,5.10 ⁵	45,1.10 ⁵	106,1	3,50
(R + U + G) ¹	41,31	1230	41 .10 ⁵	39,4.10 ⁵	96,1	3,26

1. La résine, l'urée et le glucose sont ajoutés en même temps et on les laisse se mélanger pendant une nuit.
2. Le glucose est ajouté au début de la préparation de la résine P/F de 1:3,6 et avant l'addition du catalyseur.
3. Le glucose est ajouté avant le cycle de 65,5°C de préparation de la résine P/F de 1:3,6
4. On laisse réagir la résine et l'urée pendant une nuit et le glucose est ensuite ajouté peu avant la préparation des éprouvettes de traction.

EXEMPLE 9Composés de type sucre convenant comme diluants

Divers composés de type sucre sont ajoutés à une résine P/F de 1:3,7 diluée avec de l'urée. Les résultats
5 sont indiqués dans le tableau VIII. Des sous-produits contenant des quantités importantes d'hydrates de carbone tels que mélasses, se sont révélés utiles comme diluants. La dextrine, un amidon partiellement hydrolysé, a également
10 donné de bons résultats alors que l'amidon proprement dit n'est pas utile dans la présente invention. Les produits de scission celluloses contenant des fractions d'hydrates de carbone de poids moléculaire plus bas conviennent.

TABLEAU VIII

Effet de différents hydrates de carbone sur une résine P/F de 1:3,7
diluée avec de l'urée

R*/U/C C = hydrate de carbonate 55/45/20	% de matières organiques solides	Temps de gel (sec.)	Résistances à la traction			
			Sec (Pa)	Humide (Pa)	% de rétention	Perte au feu %
(1) 55/45 R/U	43,30	1215	57,7.10 ⁵	41,9.10 ⁵	72,6	3,33
(2) Glucose	43,37	1095	40,9.10 ⁵	48,4.10 ⁵	118,5	3,51
(3) D-Fructose	40,95	1090	50,3.10 ⁵	44,9.10 ⁵	89,3	3,57
(4) Dextrose	41,78	1135	52.10 ⁵	54,7.10 ⁵	105,3	3,44
(5) Mannose	42,68	1095	42,8.10 ⁵	39,6.10 ⁵	92,5	3,58
(6) Galactose	41,93	1085	50,3.10 ⁵	38,4.10 ⁵	76,4	3,44
(7) Mélasse	44,35	1010	37,5.10 ⁵	45,85.10 ⁵	122,2	3,62
(8) Sucre	43,74	1195	41,7.10 ⁵	55.10 ⁵	131,9	3,35
(9) Sucre brut	43,74	1140	40,7.10 ⁵	46,2.10 ⁵	113,4	3,36
(10) D-Lactose	42,32	1095	45,4.10 ⁵	38,2.10 ⁵	84,1	3,81
(11) Maltose	42,45	1160	51,2.10 ⁵	47,95.10 ⁵	93,7	3,49
(12) D-Xylose	41,76	1040	48.10 ⁵	51,1.10 ⁵	106,4	3,67
(13) Méthyl α -D-Glucoside	44,09	1275	50,2.10 ⁵	39,5.10 ⁵	78,8	3,36
(14) Dextrine	43,65	1085	48,3.10 ⁵	44,2.10 ⁵	91,5	3,41
(15) Amidon soluble	42,03	1170	37,4.10 ⁵	15,6.10 ⁵	41,8	3,25

* Le même lot de résine urée est utilisé pour la préparation de tous les échantillons

- Ces matières fournissent des suspensions laiteuses blanches à 50 % en poids dans l'eau. Les suspensions sont clarifiées après dissolution dans les mélanges résine/urée.

EXEMPLE 10Composés convenant comme diluants

5 Au cours de l'exploration relative au choix des
diluants appropriés, une résine P/F de 1:3,7 catalysée par
du calcium, diluée avec de l'urée est traitée avec 20 % en
10 poids de divers composés. Les propriétés physiques de ces
exemples ont été déterminées comme indiqué dans le tableau
IX. On peut noter que les substances de type sucre telles
que celles correspondant aux mélanges 1,2,4,5,17, 18 et 22
15 présentent des résistances à la traction à l'état humide et
des temps de gel satisfaisants. En général, les substances
qui sont des polyols ou de type alcools telles que les
mélanges 3, 7, 10, 19, 23, 24, 25, 26 et 27 manquent de
résistance à l'état humide ou possèdent des temps de gel
20 excessivement longs. Les amino-alcools tels que les mélanges
20 et 21 présentent également des temps de gel excessivement
longs.

TABLEAU IX

Effet des hydrates de carbone et d'autres additifs sur divers mélanges résine (1)/urée.

Mé- lan- ge	Description	(2) résistance à la traction		% de réten- tion	(3) Temps de gel (sec)	(4) % de matières solides
		sec (Pa)	Humide (Pa)			
1	54/46 R/U + 20% sucrose	59,8.10 ⁵	34,5.10 ⁵	57,7	1060	43,63
2	54/46 R/U + 20% fructose	59,7.10 ⁵	42,7.10 ⁵	71,5	1027	40,46
3	54/46 R/U + 20% alcool furfurylique	52,2.10 ⁵	35,35.10 ⁵	67,7	1110	39,20
4	54/46 R/U + 20% glucose	52,5.10 ⁵	37,9.10 ⁵	72,1	1091	41,22
5	54/46 R/U + 20% mélasse	54,6.10 ⁵	36,7.10 ⁵	67,2	950	43,97
6	54/46 R/U + 20% sirop de maïs	62,9.10 ⁵	44,9.10 ⁵	71,3	1061	42,82
7	54/46 R/U + 20% glycérol	26,9.10 ⁵	14,7.10 ⁵	54,7	1050	39,60
8	54/46 R/U + 20% furfural	50,9.10 ⁵	34,7.10 ⁵	68,2	1043	37,85
9	54/46 R/U + 20% α - D. méthyl-glucose	55,8.10 ⁵	37,7.10 ⁵	67,6	1210	42,64
10	54/46 R/U + 20% sorbitol	39,4.10 ⁵	27,4.10 ⁵	69,6	1005	40,60
11	61/39 R/U	61,3.10 ⁵	42,8.10 ⁵	69,7	920	43,60
12	57/43 R/U	65,7.10 ⁵	42.10 ⁵	63,9	1040	42,90
13	54/46 R/U	57,3.10 ⁵	41,2.10 ⁵	71,9	1075	42,50
14	52/48 R/U	61,7.10 ⁵	45,1.10 ⁵	73,1	1100	42,10
15	50/50 R/U	62,9.10 ⁵	49,9.10 ⁵	79,4	1105	41,55
16	47/53 R/U	59,1.10 ⁵	44,45.10 ⁵	75,2	1120	41,40
17	54/46 R/U + 20% sucre brut	52,7.10 ⁵	40,5.10 ⁵	76,9	975	43,10
18	54/46 R/U + 30% sucre brut	46,7.10 ⁵	44,4.10 ⁵	95,1	1015	43,16
19	54/46 R/U + 20% 1,2,5 Hexanetriol	45,4.10 ⁵	26,5.10 ⁵	58,4	1130	39,70
20	54/46 R/U + 20% Diethanolamine	48,9.10 ⁵	28,1.10 ⁵	57,4	1350	39,85
21	54/46 R/U + 20% Triethanolamine	43,5.10 ⁵	27,9.10 ⁵	64,0	1140	39,50
22	54/46 R/U + 20% Lactose	59,6.10 ⁵	40,5.10 ⁵	68,0	1105	41,60
23	54/46 R/U + 20% Hexylèneglycol	51,5.10 ⁵	34,1.10 ⁵	66,2	1105	36,40
24	54/46 R/U + 20% Mannitol	37,7.10 ⁵	20,1.10 ⁵	53,2	935	39,50
25	54/46 R/U + 20% dipropylène glycol	43,8.10 ⁵	36,0.10 ⁵	82,1	1239	36,70
26	54/46 R/U + 20% éthylèneglycol	50,5.10 ⁵	32,3.10 ⁵	63,8	1217	36,10
27	54/46 R/U + 20% polyéthylèneglycol ₄₀₀	40,25.10 ⁵	28.10 ⁵	69,6	1250	39,93

Tableau IX (suite)

- 5
- (1) résine phénol/formaldéhyde (1:3,7) catalysée par du calcium
 - (2) résistances à la traction sur éprouvette en forme d'os utilisant des billes de verre
 - (3) temps de gel en secondes mesuré à 130°C dans une cuvette en laiton.
 - (4) Pourcent de matières solides tel que déterminé après polymérisation pendant 2 heures à 150°C.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un résol thermodurcissable, diluable à l'eau, à faible teneur en phénol, consistant à faire réagir du phénol et du formaldéhyde pour obtenir
5 un produit phénol-formaldéhyde et à faire réagir ledit produit avec un amide ou une amine en tant que diluant pour former une résine phénol-formaldéhyde-amide ou amine qui contient la quantité maximale d'amide ou d'amine tolérable dans des conditions opératoires données, caractérisé par
10 l'addition d'un sucre au phénol et au formaldéhyde ou à la résine phénol-formaldéhyde ou à la résine phénol-formaldéhyde-amide ou amine dans un milieu basique aqueux pour obtenir un résol avec un rapport molaire phénol : formaldéhyde compris entre 1:2,3 et 1:5, un rapport phénol-formaldéhyde
15 :amide ou amine entre 70:30 et 40:60 parties en poids et un rapport phénol-formaldéhyde : amide ou amine plus sucre atteignant 35:65 parties en poids, le composé d'amide ou d'amine étant choisi dans le groupe comprenant l'urée, le dicyandiamide, la mélamine et leurs mélanges et le sucre
20 étant choisi dans le groupe comprenant les mono- et oligosaccharides et les polysaccharides solubles dans l'eau.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'amide ou d'amine est présent en une quantité supérieure à la quantité maximale tolérable en
25 l'absence de sucre.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir le phénol avec du formaldéhyde et en ce qu'on ajoute ultérieurement l'amide ou l'amine et les composants de sucre en vue de la réaction.

30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir le phénol et le formaldéhyde en présence d'un sucre et en ce qu'on ajoute ultérieurement un amide ou une amine.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir le phénol avec du
35 formaldéhyde en vue de l'obtention d'une résine, on fait

réagir l'excès de formaldéhyde dans la résine avec un amide ou une amine et en ce qu'on ajoute ultérieurement un sucre à la résine phénol-formaldéhyde-amide ou amine.

5 6. Procédé de préparation d'un résol thermodurcissable, diluable à l'eau, à faible teneur en phénol, consistant à faire réagir du phénol et du formaldéhyde pour obtenir un produit phénol-formaldéhyde et à faire réagir ledit produit avec de l'urée en tant que diluant pour former une résine phénol-formaldéhyde-urée qui contient la quantité maximale
10 d'urée tolérable dans des conditions opératoires données, selon la revendication 1, caractérisé par l'addition d'un sucre au phénol et au formaldéhyde ou à la résine phénol-formaldéhyde ou à la résine phénol-formaldéhyde-urée dans un milieu basique aqueux pour obtenir un résol avec un rapport
15 molaire phénol : formaldéhyde compris entre 1:2,3 et 1:5, un rapport phénol-formaldéhyde : urée entre 70:30 et 40:60 parties en poids et un rapport phénol-formaldéhyde : urée plus sucre atteignant 35:65 parties en poids, le sucre étant choisi dans le groupe comprenant les mono- et oligo-
20 saccharides et les polysaccharides solubles dans l'eau.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'urée est présente en une quantité supérieure à la quantité maximale tolérable en l'absence du sucre.

25 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on fait réagir le phénol avec du formaldéhyde et en ce qu'on ajoute ultérieurement l'urée et les constituants du sucre en vue de la réaction.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que l'on fait réagir le phénol avec du formaldéhyde en présence de sucre pour former une résine et
30 en ce qu'on ajoute ultérieurement de l'urée.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on fait réagir le phénol avec du formaldéhyde pour former une résine, on fait réagir l'excès de
35 formaldéhyde dans la résine avec de l'urée et en ce qu'on ajoute ultérieurement du sucre à la résine phénol-formaldéhyde-urée.

11. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le rapport molaire phénol : formaldéhyde est compris entre 1:2,8 et 1:4,5.

5 12. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le rapport molaire phénol : formaldéhyde est compris entre 1:3,2 et 1:4,4.

13. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le rapport molaire phénol : formaldéhyde est compris entre 1:3,6 et 1:3,8.

10 14. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport molaire phénol : formaldéhyde est de 1:3,7.

15 15. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le rapport phénol-formaldéhyde : urée est compris entre 60:40 et 45:55 parties en poids.

16. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le sucre et l'urée en tant que diluants sont ajoutés à concurrence d'un rapport de résine phénol-formaldéhyde : diluant total de 38:62 parties en poids.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le sucre et l'urée en tant que diluants sont ajoutés à concurrence d'un rapport de résine phénol-formaldéhyde : diluant total de 40:60 parties en poids.

25 18. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le rapport de résine phénol-formaldéhyde : diluant total est de 42:58 parties en poids.

19. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le rapport de résine phénol-formaldéhyde : diluant total est de 45:55 parties en poids.

30 20. Résol thermodurcissable, diluable à l'eau, à faible teneur en phénol, constitué par un produit de condensation de phénol, de formaldéhyde, d'un composé d'amide ou d'amine choisi dans le groupe de l'urée, du dicyandiamide, de la mélamine et de leurs mélanges et un composé de sucre
35 choisi dans le groupe des mono- et oligosaccharides et des polysaccharides solubles dans l'eau, le rapport molaire phénol : formaldéhyde se situant entre 1:2,3 et 1:5, le

rapport en parties en poids phénol-formaldéhyde : amide ou amine se situant entre 70:30 et 40:60, la quantité d'amide ou d'amine contenue dans le résol étant au moins la quantité maximale tolérable dans des conditions opératoires données et la quantité de sucre plus diluant à base d'amide ou d'amine ajoutée atteignant un rapport phénol-formaldéhyde : diluant total de 35:65 parties en poids.

21. Résol selon la revendication 20, caractérisé en ce que la quantité d'amide ou d'amine contenue dans le résol est supérieure à la quantité maximale tolérable en l'absence de sucre dans des conditions opératoires données.

22. Résol thermodurcissable, diluable à l'eau, à faible teneur en phénol selon la revendication 20, convenant comme liant pour assurer la liaison de produits à base de fibres minérales, ledit résol comprenant un produit de condensation de phénol, de formaldéhyde, d'urée et un composé de sucre choisi dans le groupe comprenant les mono- et oligo-saccharides et les polysaccharides solubles dans l'eau, le rapport molaire phénol : formaldéhyde se situant entre 1:2,3 et 1:5, le rapport en parties en poids phénol-formaldéhyde : urée étant compris entre 70:30 et 40:60, la quantité d'urée contenue dans le résol étant au moins la quantité maximale tolérable dans des conditions opératoires données et la quantité de sucre plus diluant à base d'urée ajoutée atteignant un rapport phénol-formaldéhyde : diluant^{total} de 35:65 parties en poids.

23. Résol selon la revendication 22, caractérisé en ce que la quantité d'urée contenue dans le résol est supérieure à la quantité maximale tolérable en l'absence de sucre dans des conditions opératoires données.