



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/10/11
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/04/17
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/04/06
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/052121
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/043961
 (30) Priorité/Priority: 2006/10/11 (FR0654200)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08G 14/06* (2006.01),
C08L 61/34 (2006.01), *C09J 161/34* (2006.01)
 (71) Demandeur/Applicant:
SAINT-GOBAIN ISOVER, FR
 (72) Inventeurs/Inventors:
GIGNOUX, VINCENT, FR;
TETART, SERGE, FR;
PONS Y MOLL, OLIVIER, FR
 (74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : RESINE PHENOLIQUE, PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES MINERALES ET PRODUITS RESULTANTS
 (54) Title: PHENOLIC RESIN, PREPARATION METHOD, SIZING COMPOSITION FOR MINERAL FIBRES AND RESULTING PRODUCTS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention se rapporte à une résine phénolique liquide destinée à entrer dans la constitution d'une composition d'encollage pour fibres minérales, qui est constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol-formaldéhyde-amine, présente une diluabilité à l'eau, à 20°C, au moins égale à 1000 %, et présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,3 % et un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 20 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide. Elle a également pour objet un procédé de fabrication de ladite résine, la composition d'encollage renfermant la résine et les produits isolants à base de fibres minérales encollées au moyen de la composition d'encollage précitée.

(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
17 avril 2008 (17.04.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/043961 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08G 14/06 (2006.01) C09J 161/34 (2006.01)
C08L 61/34 (2006.01)(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/052121(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(22) Date de dépôt international :
11 octobre 2007 (11.10.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0654200 11 octobre 2006 (11.10.2006) FR(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18 Avenue
d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GIG-
NOUX, Vincent [FR/FR]; 16 Cours Boutteville, F-60300
Senlis (FR). TETART, Serge [FR/FR]; 2 bis, Rue du
11 Novembre, F-60740 Saint-maximin (FR). PONS
Y MOLL, Olivier [FR/FR]; 256 Rue de Crèveceur,
Hameau de RONQUEROLLES, F-60600 Agnetz (FR).

Publiée :

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

(54) Title: PHENOLIC RESIN, PREPARATION METHOD, SIZING COMPOSITION FOR MINERAL FIBRES AND RESULT-
ING PRODUCTS(54) Titre : RESINE PHENOLIQUE, PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES MI-
NERALES ET PRODUITS RESULTANTS(57) Abstract: The present invention relates to a liquid phenolic resin intended to be incorporated into the constitution of a sizing
composition for mineral fibres, which is mainly composed of phenol/formaldehyde and phenol/formaldehyde/amine condensates,
has a dilutability in water, at 20°C, at least equal to 1000%, and has a free formaldehyde content less than or equal to 0.3% and a free
phenol content less than or equal to 0.520%, the contents being expressed by total weight of liquid. Another subject of the invention
is a process for manufacturing said resin, the sizing composition containing the resin and the insulating products based on mineral
fibres sized by means of the aforementioned sizing composition.(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à une résine phénolique liquide destinée à entrer dans la constitution d'une compo-
sition d'encollage pour fibres minérales, qui est constituée essentiellement de condensats de phénol- formaldéhyde et de phénol-for-
maldéhyde-amine, présente une diluabilité à l'eau, à 20°C, au moins égale à 1000 %, et présente un taux de formaldéhyde libre
inférieur ou égal à 0,3 % et un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 20 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide.
Elle a également pour objet un procédé de fabrication de ladite résine, la composition d'encollage renfermant la résine et les produits
isolants à base de fibres minérales encollées au moyen de la composition d'encollage précitée.

WO 2008/043961 A1

RESINE PHENOLIQUE, PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR FIBRES MINERALES ET PRODUITS RESULTANTS

5 L'invention se rapporte à une résine phénolique destinée à entrer dans la constitution d'une composition d'encollage pour fibres minérales. Cette résine est obtenue par condensation de phénol, de formaldéhyde et d'amine en présence d'un catalyseur basique, et elle se caractérise par un taux réduit en formaldéhyde et en phénol libres.

10 L'invention concerne un procédé de préparation de cette résine, la composition d'encollage des fibres minérales contenant ladite résine et les produits isolants qui en résultent.

Les produits d'isolation à base de fibres minérales peuvent être formés à partir de fibres obtenues par différents procédés, par exemple selon la
15 technique connue du fibrage centrifuge interne ou externe. La centrifugation consiste à introduire la matière en fusion (en général du verre ou une roche) dans un dispositif centrifuge comprenant une multitude de petits orifices, la matière étant projetée vers la paroi périphérique du dispositif sous l'action de la force centrifuge et s'en échappant sous la forme de filaments. A la sortie du
20 dispositif centrifuge, les filaments sont étirés et entraînés par un courant gazeux ayant une température et une vitesse élevées, vers un organe récepteur pour former une nappe de fibres.

Pour assurer l'assemblage des fibres entre elles et permettre à la nappe d'avoir de la cohésion, on projette sur les fibres, à la sortie du dispositif
25 centrifuge, une composition d'encollage contenant une résine thermodurcissable. La nappe de fibres revêtues de l'encollage est soumise à un traitement thermique (à une température supérieure à 100°C) afin d'effectuer la polycondensation de la résine et obtenir ainsi un produit d'isolation thermique et/ou acoustique ayant des propriétés spécifiques, notamment une stabilité
30 dimensionnelle, une résistance à la traction, une reprise d'épaisseur après compression et une couleur homogène.

La composition d'encollage se compose de la résine qui se présente en général sous la forme d'une solution aqueuse et d'additifs tels que urée,

silanes, huiles minérales, l'ammoniaque et sulfate d'ammonium, et de l'eau. La composition d'encollage est le plus souvent pulvérisée sur les fibres.

Les propriétés de la composition d'encollage dépendent en grande partie des caractéristiques de la résine. Du point de vue de l'application, il est
5 nécessaire que la composition d'encollage présente une bonne aptitude à la pulvérisation et puisse se déposer à la surface des fibres afin de les lier efficacement. L'aptitude à la pulvérisation est directement liée à la capacité que possède la résine à pouvoir être diluée dans une grande quantité d'eau et à rester stable dans le temps.

10 On caractérise l'aptitude à la dilution par la « diluabilité » que l'on définit comme étant le volume d'eau déionisée qu'il est possible, à une température donnée, d'ajouter à une unité de volume de la solution aqueuse de résine avant l'apparition d'un trouble permanent. On considère généralement qu'une résine est apte à être utilisée en tant qu'encollage lorsque sa diluabilité est égale ou
15 supérieure à 1000 %, à 20°C.

La résine doit encore être stable pendant un laps de temps donné avant d'être utilisée pour former la composition d'encollage, laquelle composition est généralement préparée au moment de l'emploi en mélangeant la résine et les additifs mentionnés précédemment. Notamment, la résine doit être stable
20 pendant au moins 8 jours à une température de l'ordre de 12 à 18°C.

La résine apte à être utilisée dans une composition d'encollage pulvérisable doit présenter une diluabilité supérieure ou égale à 1000 %, à 20°C, pendant au moins 8 jours, de préférence supérieure ou égale à 2000 % (diluabilité infinie).

25 Sur un plan réglementaire, il est nécessaire que la résine soit considérée comme non polluante, c'est-à-dire qu'elle contienne -et qu'elle génère lors de l'encollage ou ultérieurement- le moins possible de composés considérés comme pouvant nuire à la santé humaine ou à l'environnement.

Les résines thermodurcissables les plus couramment utilisées sont des
30 résines phénoliques appartenant à la famille des résols. Outre leur bonne aptitude à réticuler dans les conditions thermiques précitées, ces résines sont très solubles dans l'eau, possèdent une bonne affinité pour les fibres minérales, notamment en verre, et sont relativement peu coûteuses.

Ces résines sont obtenues par condensation de phénol et de formaldéhyde, en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol généralement supérieur à 1 de manière à favoriser la réaction entre le phénol et le formaldéhyde et à diminuer le taux de phénol résiduel dans la résine. La teneur résiduelle en formaldéhyde et en phénol dans la résine demeure élevée.

Pour réduire la quantité de formaldéhyde résiduel, il est connu d'ajouter dans la résine une quantité suffisante d'urée qui réagit avec le formaldéhyde libre en formant des condensats urée-formaldéhyde (voir EP 0 148 050 A1). La résine obtenue renferme des condensats de phénol-formaldéhyde et d'urée-formaldéhyde, présente un taux de formaldéhyde libre et de phénol libre, exprimé en poids total de liquide, inférieur ou égal à 3 % et 0,5 %, respectivement, et a une diluabilité à l'eau au moins égale à 1000 %.

Si la quantité de phénol résiduel est acceptable, en revanche la quantité de formaldéhyde résiduel est trop élevée pour satisfaire les contraintes réglementaires actuelles.

Par ailleurs, il a été constaté que la résine n'est pas stable dans les conditions qui sont appliquées lors du traitement des fibres encollées en vue d'obtenir la réticulation de la résine pour former les produits isolants finals. A la température du traitement, en général supérieure à 100°C dans l'étuve, les condensats urée-formaldéhyde sont dégradés et libèrent du formaldéhyde qui augmente les émissions de gaz indésirables dans l'atmosphère. Du formaldéhyde peut aussi être libéré à partir du produit final, lors de son utilisation en tant qu'isolant thermique et/ou acoustique.

Dans EP 0 480 778 A1, il a été proposé de substituer une partie de l'urée par une amine qui réagit avec le phénol et le formaldéhyde libres selon la réaction de Mannich pour former un produit de condensation ayant une stabilité thermique améliorée. Le taux de phénol et de formaldéhyde libres de cette résine est inférieur ou égal à 0,20 % et inférieur ou égal à 3 %, respectivement.

La présente invention a pour objet une résine phénolique qui présente des caractéristiques suffisantes pour pouvoir être utilisée dans une composition d'encollage pulvérisable et qui a une capacité faible à produire des émissions

indésirables, notamment qui présente un faible taux de formaldéhyde et de phénol libres et génère peu de formaldéhyde au cours de son utilisation.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication de la résine qui ne fait pas intervenir d'urée pour diminuer le taux de formaldéhyde libre.

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

10 La résine liquide conforme à l'invention, destinée à être utilisée dans une composition d'encollage pour fibres minérales, contient essentiellement des condensats de phénol-formaldéhyde (P-F) et de phénol-formaldéhyde-amine (P-F-A). Celle-ci présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,3 % et un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 %, ces taux étant exprimés en poids total de liquide.

15 De préférence, la résine présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,2 % du poids total de liquide, avantageusement inférieur ou égal 0,1 %.

De préférence encore, le taux de phénol libre de la résine est inférieur ou égal à 0,4 %.

20 La résine présente une diluabilité, mesurée à 20°C, au moins égale à 1000 %.

25 La résine est en outre stable thermiquement car elle est exempte de condensats urée-formaldéhyde (U-F) connus pour leur aptitude à se dégrader sous l'effet de la température. Les condensats P-F-A sont quant à eux stables dans les conditions précitées, notamment ils génèrent peu de formaldéhyde, en particulier lors du vieillissement du produit isolant final.

L'amine est choisie parmi les amines primaires qui peuvent réagir avec un aldéhyde, par exemple le formaldéhyde, et un composé organique comprenant des atomes d'hydrogène actifs, par exemple le phénol, pour former
30 une base de Mannich. Cette amine répond à la formule générale suivante :



dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique renfermant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 6 atomes de carbone.

De manière particulièrement préférée, le groupe hydrocarboné R porte
5 au moins un radical hydroxyle.

L'amine primaire préférée est la monoéthanolamine.

Selon l'invention, on fait suivre la réaction de condensation du phénol et du formaldéhyde par une réaction qui consiste à condenser le phénol libre et le formaldéhyde libre avec une amine primaire.

10 Pour obtenir la résine telle que définie ci-dessus, l'invention propose un procédé qui consiste à faire réagir du phénol et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1, à refroidir le mélange réactionnel et à introduire dans ledit mélange réactionnel, au cours du refroidissement, une amine primaire qui réagit
15 avec le formaldéhyde et le phénol libres selon la réaction de Mannich. L'invention se caractérise en ce que l'amine primaire est introduite dès le début du refroidissement, et que l'on maintient le mélange réactionnel à la température d'introduction pendant une durée qui varie de 10 à 120 minutes,

De préférence, on fait réagir le phénol et le formaldéhyde dans un
20 rapport molaire formaldéhyde/phénol compris entre 2 et 4, et avantageusement inférieur ou égal à 3, jusqu'à un taux de conversion du phénol supérieur ou égal à 93 %, et on commence à refroidir le mélange réactionnel. Le refroidissement intervient à un stade de la condensation qui correspond à une résine pouvant encore être diluée par de l'eau (diluabilité supérieure à 1000 %).

25 Par « taux de conversion du phénol », on entend le pourcentage de phénol ayant participé à la réaction de condensation avec le formaldéhyde par rapport au phénol de départ.

Conformément à l'invention, l'amine primaire est ajoutée au cours du refroidissement, de manière progressive car la réaction avec le phénol et le
30 formaldéhyde est exothermique, et la température au moment de l'ajout de l'amine est maintenue pendant la durée mentionnée plus haut, tout en veillant à ce que la diluabilité de la résine reste au moins égale à 1000 %.

L'introduction de l'amine primaire est effectuée dès le début du refroidissement, à une température qui peut varier de 50 à 65°C, de préférence de l'ordre de 60°C.

La phase de maintien de la température permet de faire réagir l'amine
5 primaire avec la quasi-totalité du formaldéhyde présent dans le milieu
réactionnel et par conséquent d'abaisser le taux de formaldéhyde libre dans la
résine finale jusqu'à une valeur inférieure ou égale à 0,3 %, avantageusement
inférieure ou égal à 0,1 %. Le maintien à cette température permet aussi
10 d'abaisser le taux de phénol libre dans la résine à une valeur inférieure ou
égale à 0,5 %, ce qui est particulièrement avantageux lorsque le rapport molaire
formaldéhyde/phénol est inférieur à 3.

La préparation de la résine a lieu selon un cycle de température qui
comprend trois phases : une phase de chauffage, un premier palier de
température et une phase de refroidissement.

15 Dans la première phase, on fait réagir du formaldéhyde et du phénol en
présence d'un catalyseur basique en chauffant progressivement à une
température comprise entre 60 et 75°C, de préférence à environ 70°C. Le
rapport molaire formaldéhyde/phénol est supérieur à 1, de préférence varie de
2 à 4, et avantageusement inférieur ou égal à 3.

20 Le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs connus de l'homme
du métier, par exemple la triéthylamine, la chaux CaO et les hydroxydes de
métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple les hydroxydes de sodium, de
potassium, de calcium ou de baryum. L'hydroxyde de sodium est préféré.

La quantité de catalyseur varie de 2 à 15 % en poids par rapport au
25 poids de phénol de départ, de préférence de 5 à 9 %, et avantageusement de 6
à 8 %.

Dans la deuxième phase, la température du mélange réactionnel qui
est atteinte après le chauffage du mélange réactionnel (fin de première phase)
est maintenue jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit au moins
30 égal à 93 %.

La troisième phase est une phase de refroidissement au cours de
laquelle on introduit l'amine primaire dans le mélange réactionnel afin de

commencer la réaction avec le formaldéhyde et le phénol résiduels et former ainsi les condensats P-F-A.

L'addition de l'amine primaire a lieu progressivement à cause du caractère exothermique de la réaction comme indiqué précédemment, et peut
5 par exemple être effectuée à raison de 1 à 5 % en poids par minute de la quantité totale d'amine, de préférence 2 à 4 %.

La quantité d'amine primaire, en particulier de monoéthanolamine, est ajoutée à raison de 0,2 à 0,7 mole d'amine par mole de phénol de départ, de préférence 0,25 à 0,5 mole.

10 La durée de l'ajout de l'amine primaire peut varier de 10 à 120 minutes, de préférence de 20 à 100 minutes, et avantageusement de 25 à 50 minutes.

De préférence, l'ajout de l'amine primaire s'effectue à une température comprise entre 50 et 65°C, et avantageusement de l'ordre de 60°C.

Après l'ajout de l'amine primaire, on effectue un palier de température
15 en maintenant la température de fin d'introduction pendant 10 à 120 minutes, de préférence au moins 15 minutes, de manière à poursuivre la réaction de condensation du formaldéhyde et du phénol avec l'amine primaire jusqu'à un stade plus avancé et réduire encore la quantité de formaldéhyde et de phénol
libres, la diluabilité de la résine, mesurée à 20°C, devant être maintenue au
20 moins égale à 1000 %.

Après la formation des condensats P-F-A, on refroidit le mélange réactionnel pour que sa température atteigne 20 à 25°C environ et on le neutralise afin d'arrêter les réactions de condensation.

Généralement, on neutralise le mélange réactionnel en ajoutant un
25 acide en quantité suffisante pour que le pH du mélange soit inférieur à 8,5, de préférence inférieur à 7,0 et avantageusement compris entre 4,0 et 6,0. L'acide peut être choisi parmi les acides sulfurique, sulfamique, phosphorique et borique. L'acide sulfurique et l'acide sulfamique sont préférés.

L'invention concerne aussi une composition d'encollage applicable sur
30 des fibres minérales, notamment des fibres de verre ou de roches, ainsi que les produits isolants obtenus à partir de ces fibres encollées.

La composition d'encollage comprend la résine phénolique selon la présente invention et des additifs d'encollage.

Etant donné que, comme indiqué précédemment, la résine conforme à l'invention présente un taux de formaldéhyde libre très faible, inférieur à 0,3 %, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'urée dans la composition d'encollage, sauf à vouloir contrôler le temps de gel de l'encollage afin d'éviter d'éventuels problèmes de prégélification.

D'une manière générale, la composition d'encollage conforme à l'invention comprend les additifs suivants, pour 100 parts de matières solides de résine et d'urée, le cas échéant :

- 0 à 5 parts de sulfate d'ammonium, généralement moins de 3 parts,
- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, généralement 6 à 15 parts,
- 0 à 20 parts d'ammoniaque (solution à 20 % en poids), généralement moins de 12 parts.

Le rôle des additifs est connu et brièvement rappelé : le sulfate d'ammonium sert de catalyseur de polycondensation (dans l'étuve à chaud) après la pulvérisation de la composition d'encollage sur les fibres ; le silane est un agent de couplage entre les fibres et la résine, et joue également le rôle d'agent anti-vieillessement ; les huiles sont des agents anti-poussières et hydrophobes ; l'ammoniaque joue, à froid, le rôle de retardateur de polycondensation ; l'urée, comme déjà mentionné, agit sur la prégélification de l'encollage.

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

Dans les exemples, on utilise les méthodes d'analyse suivantes :

- la quantité de phénol libre est mesurée par chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne remplie (phase stationnaire : Carbowax 20 M) et un détecteur à ionisation de flamme (FID),
- la quantité de formaldéhyde libre est mesurée par chromatographie haute performance (HPLC) et réaction post-colonne dans les conditions de la norme ASTM D 5910-96 modifiées en ce que la phase mobile est de l'eau tamponnée à pH 6,8, que la température du four est égale à 90°C et que la détection est effectuée à 420 nm.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 2 litres surmonté d'un condenseur et équipé d'un système d'agitation, on introduit 378 g de phénol (4 moles) et 809 g de formaldéhyde (10 moles) en solution aqueuse à 37% (rapport molaire formaldéhyde/phénol égal à 2,5) et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 52,7 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 7 % en poids par rapport au phénol), puis on élève la température progressivement à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant 80 minutes de manière à atteindre un taux de conversion du phénol égal à 93 %.

Ensuite, on diminue la température à 60 °C en 30 minutes et simultanément on introduit dans le mélange réactionnel, de manière régulière, 75,3 g de monoéthanolamine (1,2 mole). On maintient la température à 60°C pendant 15 minutes, on refroidit le mélange jusqu'à 25°C environ en 30 minutes et on ajoute de l'acide sulfamique en solution à 15 %, en 60 minutes, jusqu'à ce que le pH soit égal à 5,0.

La résine a l'aspect d'une composition aqueuse limpide ayant une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 1000 % après 8 jours de stockage à 14°C et après 21 jours à 8°C.

La résine présente un taux de formaldéhyde libre égal à 0,06 % et un taux de phénol libre égal à 0,2 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide.

EXEMPLE 2 (COMPARATIF)

Préparation d'une résine phénolique selon l'exemple 4 de EP 0 480 778 A2 faisant intervenir une amine secondaire.

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 564,66 g de phénol (6 moles) et 1217,43 g de formaldéhyde (15 moles) en solution aqueuse à 37% (rapport molaire formaldéhyde/phénol égal à 2,3) et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 56,47 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 5 % en poids par rapport au phénol), puis on élève la température progressivement à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant

90 minutes de manière à atteindre un taux de conversion du phénol égal à 93 %. Ensuite, on diminue la température à 60 °C en 30 minutes et simultanément on introduit dans le mélange réactionnel, de manière régulière, 124,22 g de diéthanolamine (1,2 mole). On maintient la température à 60°C pendant 15 minutes, on refroidit le mélange jusqu'à 25°C environ en 30 minutes et on ajoute de l'acide sulfurique en solution à 25 %, en 60 minutes, jusqu'à ce que le pH soit égal à 8,0-8,1.

La résine présente un taux de formaldéhyde libre égal à 1,0 % et un taux de phénol libre égal à 1,3 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide.

EXEMPLE 3 (COMPARATIF)

Préparation d'une résine phénolique traditionnelle exempte d'urée.

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 378 g de phénol (4 moles) et 857,7 g de formaldéhyde (12,8 moles) en solution aqueuse à 45 % (rapport molaire formaldéhyde/phénol égal à 3,2) et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation.

On ajoute régulièrement en 30 minutes 45,36 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 6 % en poids par rapport au phénol), puis on élève la température progressivement à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant 90 minutes de manière à atteindre un taux de conversion du phénol égal à 98 %.

On refroidit le mélange jusqu'à 25°C environ en 45 minutes et on ajoute de l'acide sulfamique solide, en 60 minutes, jusqu'à ce que le pH soit égal à 7,3.

La résine présente une diluabilité à l'eau, à 20°C, supérieure à 1000% après 21 jours de stockage à 14°C.

La résine présente un taux de formaldéhyde libre égal à 5,3 % et un taux de phénol libre égal à 0,41 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide.

REVENDICATIONS

1. Résine liquide, destinée à entrer dans la constitution d'une composition d'encollage pour fibres minérales, constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol-formaldéhyde-amine et présentant une diluabilité à l'eau, à 20°C, au moins égale à 1000 %, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,3 % et un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide.

2. Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,2 % en poids total de liquide, de préférence inférieur ou égal à 0,1 %.

3. Résine selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que l'amine est une amine primaire de formule



dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique renfermant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 6 atomes de carbone.

4. Résine selon la revendication 3, caractérisée en ce que le groupe hydrocarboné R porte au moins un radical hydroxyle.

5. Résine selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'amine est la monoéthanolamine.

6. Résine selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de formaldéhyde libre inférieur à 0,2 %, un taux de phénol inférieur à 0,4 % et une diluabilité à l'eau supérieure ou égale à 2000 %.

7. Procédé de préparation d'une résine constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol-formaldéhyde-amine, présentant une diluabilité à l'eau, à 20°C, au moins égale à 1000 %, un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,3 % et un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide, consistant à faire réagir du phénol et du formaldéhyde dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1, en présence d'un catalyseur basique, à refroidir le mélange réactionnel et à introduire dans ledit mélange réactionnel,

au cours du refroidissement, une amine qui réagit avec le formaldéhyde et le phénol libres selon la réaction de Mannich, caractérisé en ce que l'on utilise une amine primaire introduite dès le début du refroidissement et que l'on maintient le mélange réactionnel à la température d'introduction pendant une durée
5 variant de 10 à 120 minutes.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la durée d'introduction de l'amine varie de 20 à 100 minutes, de préférence de 25 à 50 minutes.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'on fait
10 réagir le formaldéhyde et le phénol dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol compris entre 2 et 4, de préférence inférieur à 3, et jusqu'à un taux de conversion du phénol supérieur ou égal à 93 %.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'introduction de l'amine primaire est effectuée à une température comprise
15 entre 50 et 65°C, de préférence de l'ordre de 60°C.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'amine primaire répond à la formule générale



dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé,
20 linéaire, ramifié ou cyclique renfermant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 6 atomes de carbone.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le groupe hydrocarboné R porte au moins un radical hydroxyle.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'amine
25 est la monoéthanolamine.

14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que l'amine primaire est ajoutée à raison de 0,2 à 0,7 mole par mole de phénol de départ, de préférence de 0,25 à 0,50 mole.

15. Procédé selon l'une des revendications 7 à 14, caractérisé en ce
30 qu'après le refroidissement, on neutralise le mélange réactionnel avec un acide en quantité suffisante pour que le pH soit inférieur à 8,5, de préférence inférieur à 7,0 et mieux encore compris entre 4,0 et 6,0.

16. Procédé selon l'une des revendications 7 à 15, caractérisé en ce que l'acide est choisi parmi les acides sulfurique, sulfamique, phosphorique et borique.

5 17. Composition d'encollage pour fibres minérales, comprenant une résine phénolique selon l'une des revendications 1 à 6, et éventuellement de l'urée et des additifs d'encollage.

18. Produit d'isolation, notamment thermique et/ou acoustique, comprenant des fibres minérales encollées à l'aide de la composition d'encollage selon la revendication 17.

10 19. Utilisation d'une composition d'encollage selon la revendication 17 pour la fabrication de produits isolant à base de fibres minérales, notamment de fibres de verre ou de roche.