

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2012 (20.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/172262 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C03C 25/14 (2006.01) **C03C 25/24** (2006.01)
D04H 1/4218 (2012.01) **C03C 25/32** (2006.01)
D04H 1/587 (2012.01) **C08K 7/14** (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01) **C09J 11/06** (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01) **D04H 3/12** (2006.01)
C09J 105/00 (2006.01) **D04H 3/004** (2012.01)
C09J 197/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/051343

(22) Date de dépôt international :

15 juin 2012 (15.06.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1155333 17 juin 2011 (17.06.2011) FR

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

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **RONCUZ-ZI, Claudio** [IT/FR]; 29 rue des Recollets, F-75010 Paris (FR). **JAFFRENNOU, Boris** [FR/FR]; 33 rue des Alouettes, F-75019 Paris (FR).

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

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

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) **Title** : SIZING COMPOSITION FOR MINERAL WOOL BASED ON LIGNOSULFONIC ACID SALT AND OLIGOSACCHARIDE, AND INSULATING PRODUCTS OBTAINED

(54) **Titre** : COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR LAINE MINÉRALE A BASE DE SEL D'ACIDE LIGNOSULFONIQUE ET D'OLIGOSACCHARIDE, ET PRODUITS ISOLANTS OBTENUS.

(57) **Abstract** : The present invention relates to a sizing composition for insulating products based on mineral wool, in particular of glass or of rock, which comprises: - at least one lignosulfonic acid salt, - at least one oligosaccharide, and - at least one crosslinking catalyst. Another subject of the present invention is the insulating products based on mineral fibres obtained and the process for the manufacture thereof.

(57) **Abrégé** : La présente invention se rapporte à pour des produits isolants à base de laine minérale, notamment de verre ou de roche, qui comprend -au moins un lignosulfonique, -au moins un oligosaccharide, et -au moins un catalyseur de réticulation. Elle a également pour objet les produits isolants à base de fibres minérales obtenus et leur procédé de fabrication.



WO 2012/172262 A1

COMPOSITION D'ENCOLLAGE POUR LAINE MINERALE A BASE DE SEL D'ACIDE LIGNOSULFONIQUE ET D'OLIGOSACCHARIDE, ET PRODUITS ISOLANTS OBTENUS

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

L'invention concerne plus particulièrement une composition d'encollage apte à réticuler pour former ledit liant organique qui renferme au moins un sel d'acide lignosulfonique, au moins un oligosaccharide et au moins un catalyseur de réticulation des composés précités, ainsi que les produits d'isolation qui en résultent.

La fabrication de produits d'isolation à base de laine minérale comprend généralement une étape de fabrication de la laine elle-même, qui peut être mise en œuvre par différents procédés, par exemple selon la technique connue du fibrage par centrifugation interne ou externe. Notamment, la centrifugation interne consiste à introduire la matière minérale en fusion (verre ou roche) dans un dispositif centrifuge comprenant une multitude de petits orifices, la matière étant projetée vers la paroi périphérique du dispositif sous l'action de la force centrifuge et s'en échappant sous la forme de filaments. A la sortie du dispositif centrifuge, les filaments sont étirés et entraînés vers un organe récepteur par un courant gazeux ayant une température et une vitesse élevées, pour y former une nappe de fibres (ou laine minérale).

Pour assurer l'assemblage des fibres entre elles et permettre à la nappe d'avoir de la cohésion, on projette sur les fibres, sur le trajet allant de la sortie du dispositif centrifuge vers l'organe récepteur, une composition d'encollage contenant une résine thermodurcissable. La nappe de fibres revêtues de l'encollage est soumise à un traitement thermique, à une température généralement supérieure à 100°C, afin d'effectuer la polycondensation de la résine et obtenir ainsi un produit d'isolation thermique

et/ou acoustique ayant des propriétés spécifiques, notamment une stabilité dimensionnelle, une résistance à la traction, une reprise d'épaisseur après compression et une couleur homogène.

La composition d'encollage à projeter sur la laine minérale se présente généralement sous la forme d'une solution aqueuse renfermant la résine thermodurcissable et des additifs tels qu'un catalyseur de réticulation de la résine, un silane promoteur d'adhérence, une huile minérale anti-poussières, ... La composition d'encollage est le plus souvent appliquée sur les fibres par pulvérisation.

Les propriétés de la composition d'encollage dépendent en grande partie des caractéristiques de la résine. Du point de vue de l'application, il est nécessaire que la composition d'encollage présente une bonne aptitude à la pulvérisation et puisse se déposer à la surface des fibres afin de les lier efficacement.

La résine doit être stable pendant un laps de temps donné avant d'être utilisée pour former la composition d'encollage, laquelle composition est généralement préparée au moment de l'emploi en mélangeant la résine et les additifs mentionnés précédemment.

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

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

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

La réglementation en matière de protection de l'environnement devenant plus contraignante oblige les fabricants de produits d'isolation à

rechercher des solutions permettant d'abaisser encore les niveaux d'émissions indésirables, en particulier de formaldéhyde, que ce soit au niveau de la fabrication des produits d'isolation ou de leur utilisation.

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

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

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

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

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

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

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

Par ailleurs, on connaît une composition adhésive à base de polysaccharides thermoréticulables qui peut être utilisée en tant qu'encollage pour de la laine minérale (US 5 895 804). La composition comprend un polymère polycarboxylique ayant au moins deux groupes fonctionnels acide carboxylique et un poids moléculaire au moins égal à 1000, et un polysaccharide ayant un poids moléculaire au moins égal à 10000.

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

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

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

La présente invention a pour but de proposer une alternative aux compositions d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale ne contenant pas de formaldéhyde.

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

- au moins un sel d'acide lignosulfonique,
- au moins un oligosaccharide, et
- un catalyseur de réticulation.

Le sel d'acide lignosulfonique est généralement un mélange complexe de plusieurs acides lignosulfoniques sous forme salifiée, communément dénommé « lignosulfonate ». Les lignosulfonates sont des sous-produits issus du traitement du bois pour la fabrication de la pâte à papier selon le procédé dit « au sulfite ». Ce procédé, qui met en œuvre un sulfite ou un bisulfite, permet selon la nature du contre-ion employé, d'obtenir des lignosulfonates de sodium, de calcium, de potassium, de magnésium ou d'ammonium. Le sel d'acide lignosulfonique préféré selon l'invention est le lignosulfonate d'ammonium.

Les sels d'acide lignosulfonique permettent en outre de conférer au liant une bonne résistance au feu.

Par « oligosaccharide », on entend tout type de saccharide, réducteur ou non réducteur, contenant au plus 10 motifs d'ose, y compris les monosaccharides.

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

A titre d'exemples, on peut citer les monosaccharides, de préférence renfermant 5 à 7 atomes de carbone, notamment le glucose, le mannose, le galactose et le fructose ; les disaccharides tels que le saccharose, le maltose, le cellobiose, le tréhalose, le lactose, le gentobiose et le mélibiose ; les trisaccharides tels que le raffinose et le gentianose ; les tétrasaccharides tels que le stachyose ; et les polymères de fructose, notamment les fructanes et en particulier l'inuline.

De manière avantageuse, l'oligosaccharide est le glucose, le fructose et le saccharose, de préférence le saccharose.

Dans le liant, le sel d'acide lignosulfonique représente de préférence 10 à 70 % du poids du mélange constitué par le sel d'acide lignosulfonique et l'oligosaccharide, avantageusement 10 à 60 % et mieux encore 10 à 50 %.

Le catalyseur de réticulation a pour fonction d'accélérer la formation de liaisons ester entre le sel d'acide lignosulfonique et l'oligosaccharide sous l'effet de la chaleur qui conduit à l'obtention d'un réseau polymérique dans le liant final. Ledit réseau polymérique permet d'établir des liaisons au niveau des points de jonction des fibres dans la laine minérale. Le catalyseur permet en outre d'ajuster la température de début de réticulation du liant.

Le catalyseur de réticulation est choisi parmi les composés contenant du phosphore et les sulfates.

A titre d'exemples, on peut citer les sels d'hypophosphite de métal alcalin, les phosphites de métal alcalin, les polyphosphates de métal alcalin, les hydrogénophosphates de métal alcalin, les acides phosphoriques et les acides alkylphosphoniques, dans lesquels le métal alcalin est de préférence le sodium

ou le potassium ; les phosphates d'ammonium, notamment le phosphate diammonique ; et le sulfate d'ammonium. On préfère tout particulièrement l'hypophosphite de sodium, le phosphate diammonique et le sulfate d'ammonium.

En général, la quantité de catalyseur de réticulation dans le liant représente 2 à 25 % du poids du sel d'acide lignosulfonique et de l'oligosaccharide, de préférence 3 à 20 %, avantageusement 3 à 15 %.

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

- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 4 à 15 parts,
- 0 à 30 parts d'urée et/ou de glycérol, de préférence 0 à 20 parts,
- 0 à 5 parts d'un silicone,
- 0 à 40 parts d'un phosphate organique ou d'un composé renfermant de l'azote dans une proportion importante, tel qu'une résine mélamine et le dicyandiamide, de préférence 0 à 30 parts.

Le rôle des additifs est connu et brièvement rappelé : le silane est un agent de couplage entre les fibres et le liant, et joue également le rôle d'agent anti-vieillessement ; les huiles sont des agents anti-poussières et hydrophobes ; l'urée et le glycérol jouent le rôle de plastifiants et permettent d'éviter la prégélification de la composition d'encollage ; le silicone est un agent hydrophobe qui a pour fonction de réduire l'absorption d'eau par le produit d'isolation ; le phosphate organique et le composé azoté jouent le rôle d'agent anti-feu.

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

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

température supérieure ou égale à 110°C, de préférence supérieure ou égale à 130°, avantageusement supérieure ou égale à 140°C et mieux encore au plus égale à 300°C.

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

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

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

Dans ces exemples, on mesure :

- l'épaisseur du produit après la fabrication et après une durée variable sous compression avec un taux de compression (défini comme étant le rapport de l'épaisseur nominale à l'épaisseur sous compression) égal à 8 (exemples 1 à 12) ou à 4,8 (exemples 13 à 15). La mesure de l'épaisseur permet d'évaluer la bonne tenue dimensionnelle du produit,
- la résistance en traction selon la norme ASTM C 686-71T sur un échantillon découpé par estampage dans le produit isolant. L'échantillon a la forme d'un tore de 122 mm de longueur, 46 mm de largeur, un rayon de courbure de la découpe du bord extérieur égal à 38 mm et un rayon de courbure de la découpe du bord intérieur égal à 12,5 mm.

L'échantillon est disposé entre deux mandrins cylindriques d'une machine d'essais dont l'un est mobile et se déplace à vitesse constante. On mesure la force de rupture F (en Newton) de l'échantillon et on calcule la résistance en traction RT définie par le rapport de la force de rupture F à la masse de l'échantillon.

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

EXEMPLES 1 A 4

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

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

On fabrique de la laine de verre par la technique de la centrifugation interne dans laquelle la composition de verre fondu est transformée en fibres au moyen d'un outil dénommé assiette de centrifugation : l'assiette est mue en rotation autour de son axe de symétrie disposé verticalement, la composition est éjectée à travers les orifices sous l'effet de la force centrifuge et la matière s'échappant des orifices est étirée en fibres avec l'assistance d'un courant de gaz d'étirage.

De façon classique, une couronne de pulvérisation d'encollage est disposée au-dessous de l'assiette de fibrage de manière à répartir régulièrement la composition d'encollage sur la laine de verre venant d'être formée.

La laine minérale ainsi encollée est collectée sur un convoyeur à bande équipé de caissons d'aspiration internes qui retiennent la laine minérale sous forme d'un feutre à la surface du convoyeur. Le feutre est ensuite découpé puis placé dans une étuve maintenue à 210 ou 230°C où les constituants de l'encollage polymérisent pour former un liant.

On fabrique dans les mêmes conditions un produit d'isolation au moyen d'une composition d'encollage de référence (Référence 1) renfermant (en parts en poids) : 60 parts en poids d'un résol phénol-formaldéhyde, 40 parts d'urée, 0,5 part de silane, 3 parts de sulfate d'ammonium et 6 parts d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 % en poids.

Le résol est obtenu par réaction de phénol et de formaldéhyde, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol égal à 3,2, en présence de catalyseur (NaOH ; 6 % en poids par rapport au phénol), le résol étant neutralisé à pH 7,3 par de l'acide sulfamique.

Le produit d'isolation obtenu présente une densité nominale égale à 10,6 kg/m³ et une épaisseur nominale égale à 80 mm.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

EXEMPLES 5 A 12

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

On fabrique des produits d'isolation dans les conditions des exemples 1 à 4.

On utilise une composition d'encollage de référence différente de la précédente (Référence 2) qui contient 80 parts en poids d'une résine phénol-formaldéhyde-éthanolamine (exemple 1 de WO 2008/043960) et 20 parts en poids d'urée.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

EXEMPLES 13 A 15

Ces exemples illustrent la fabrication de produits isolants sur une ligne industrielle.

On utilise les compositions d'encollage des exemples 13 à 15 dont la composition figure dans le tableau 3, en parts pondérales, ainsi qu'une composition encollage de référence (Réf. 3) pour former des produits à base de laine minérale présentant une densité nominale égale à $17,5 \text{ kg/m}^3$ et une épaisseur nominale égale à 75 mm. La composition d'encollage de référence (Réf. 3) contient 80 parts en poids d'une résine phénol-formaldéhyde-éthanolamine (exemple 1 de WO 2008/043960) et 20 parts en poids d'urée, ainsi que les additifs mentionnés dans le tableau 3 (en parts pondérales).

On fabrique de la laine de verre sur une ligne industrielle par la technique de la centrifugation interne dans laquelle la composition de verre fondu est transformée en fibres au moyen d'un outil dénommé assiette de centrifugation, comprenant un panier formant chambre de réception de la composition fondue et une bande périphérique percée d'une multitude d'orifices : l'assiette est mue en rotation autour de son axe de symétrie disposé verticalement, la composition est éjectée à travers les orifices sous l'effet de la force centrifuge et la matière s'échappant des orifices est étirée en fibres avec l'assistance d'un courant de gaz d'étirage.

De façon classique, une couronne de pulvérisation d'encollage est disposée au-dessous de l'assiette de fibrage de façon à répartir régulièrement la composition d'encollage sur la laine de verre venant d'être formée.

La laine minérale ainsi encollée est collectée sur un convoyeur à bande de 2,4 m de large équipé de caissons d'aspiration internes qui retiennent la laine minérale sous forme d'une nappe à la surface du convoyeur. La nappe

passé en continu dans une étuve maintenue à 270°C où les constituants de l'encollage polymérisent pour former un liant.

Les propriétés des produits d'isolation figurent dans le tableau 3.

Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Réf. 1
Composition d'encollage					
Lignosulfonate d'ammonium ⁽¹⁾	50	50	50	50	-
Oligosaccharide					
Sirop de glucose ⁽²⁾	50	50	50	-	-
Mélange glucose/fructose ⁽³⁾	-	-	-	50	-
Phosphate diammonique	-	-	5	-	-
γ -aminopropyltriéthoxysilane	1	1	1	1	0,5
Température de l'étuve (°C)	210	230	230	230	210
Propriétés du produit					
Epaisseur (mm)					
après 24 heures	n. d.	124	143	n. d.	152
après 30 jours	n. d.	110	118	n. d.	142
Résistance en traction (N/g)					
initiale	1,8	2,1	2,9	2,7	4,1
après vieillissement	1,8	2,2	2,9	2,6	3,8
Perte au feu (%)	6	6	6	6	4,7

⁽¹⁾ Arbo T5 commercialisé par la société Tembec

⁽²⁾ 74/968 commercialisé par la société Roquette (teneur pondérale en glucose : 96 %)

⁽³⁾ ISO-glucose C*TruSweet 01750 commercialisé par la société Cargill
n. d. : non déterminé

Tableau 2

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Réf. 2
Composition d'encollage									
Lignosulfonate d'ammonium ⁽¹⁾	50	50	50	50	50	50	50	50	-
Oligosaccharide									
Sirop de glucose ⁽²⁾	50	50	50	-	-	-	-	-	-
Sucre inverti ⁽⁴⁾	-	-	-	50	-	-	-	-	-
Saccharose	-	-	-	-	50	50	50	50	-
Catalyseur									
Phosphate diammonique	5	-	-	5	5	10	-	-	-
Hypophosphite de sodium	-	5	-	-	-	-	5	-	-
Sulfate d'ammonium	-	-	5	-	-	-	-	5	-
γ -aminopropyltriethoxysilane	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Température de l'étuve (°C)	230	230	230	230	230	230	230	230	210
Propriétés du produit									
Résistance en traction (N/g)	2,3	2,2	2,5	2,5	3,0	2,7	2,8	3,3	3,9
initiale									
après vieillissement	2,4	2,2	2,7	2,6	3,1	2,8	2,8	3,5	3,9
Perte au feu (%)	6	6	6	6	6	6	6	6	4,7

⁽¹⁾ Arbo T5 commercialisé par la société Tembec⁽²⁾ 74/968 commercialisé par la société Roquette (teneur pondérale en glucose : 96 % en poids)⁽⁴⁾ SI9571 commercialisé par la société Tereos Sucre ; (teneur pondérale : glucose : 47,5 % ; fructose : 47,5 % ; saccharose : 5 %)

Tableau 3

	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Réf. 3
Composition d'encollage				
Lignosulfonate d'ammonium ⁽¹⁾	37,5	25,0	25,0	-
Oligosaccharide				
Saccharose	62,5	75,0	-	-
Sirop de glucose ⁽²⁾	-	-	75,0	-
Phosphate diammonique	11	-	13	-
Sulfate d'ammonium	-	13	-	-
Huile minérale	8	8	8	8
γ -aminopropyltriethoxysilane	1	1	1	0,5
Propriétés du produit				
Epaisseur (mm)				
après 24 heures	77,25	78,00	78,00	78,75
après 12 jours	75,25	75,75	76,50	77,25
après 30 jours	76,50	75,75	76,50	76,50
après 90 jours	75,00	73,50	74,25	75,75
Résistance en traction (N/g)				
initiale	3,79	3,58	3,45	4,76
après vieillissement	3,83	3,60	3,77	4,39
Perte au feu (%)	6	6	6	4,7

⁽¹⁾ Arbo T5 commercialisé par la société Tembec

⁽²⁾ 74/968 commercialisé par la société Roquette (teneur pondérale en glucose : 96 % en poids)

REVENDICATIONS

1. Composition d'encollage pour des produits isolants à base de laine minérale, notamment de roche ou de verre, **caractérisée en ce qu'elle**
5 comprend
- au moins un sel d'acide lignosulfonique,
 - au moins un oligosaccharide, et
 - au moins un catalyseur de réticulation.
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le sel
10 d'acide lignosulfonique est choisi parmi les lignosulfonates de sodium, de calcium, de potassium, de magnésium ou d'ammonium, de préférence d'ammonium.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'oligosaccharide renferme au plus 10 motifs saccharidiques.
- 15 4. Composition selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'oligosaccharide est un monosaccharide, de préférence renfermant 5 à 7 atomes de carbone, un disaccharide, un trisaccharide, un tétrasaccharide ou un polymère de fructose tel qu'un fructane.
5. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce que**
20 l'oligosaccharide est choisi parmi le glucose, le mannose, le galactose, le fructose, le saccharose, le maltose, le cellobiose, le tréhalose, le lactose, le gentobiose, le mélibiose, le raffinose, le gentianose, le stachyose et l'inuline.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le sel d'acide lignosulfonique représente 10 à 70 du poids du mélange
25 constitué par le sel d'acide lignosulfonique et l'oligosaccharide, de préférence 10 à 60 %, et avantageusement 10 à 50 %.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le catalyseur de réticulation est un sel d'hypophosphite de métal alcalin, un phosphite de métal alcalin, un polyphosphate de métal alcalin, un
30 hydrogénophosphate de métal alcalin, un acide phosphorique ou un acide alkylphosphonique, un phosphate d'ammonium et le sulfate d'ammonium.
8. Composition selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** le métal alcalin du catalyseur de réticulation est le sodium ou le potassium.

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, **caractérisée en ce que** le catalyseur de réticulation est l'hypophosphite de sodium, le phosphate diammonique ou le sulfate d'ammonium.

5 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** la quantité de catalyseur de réticulation représente 2 à 25 % du poids du sel d'acide lignosulfonique et de l'oligosaccharide, de préférence 3 à 20 %, avantageusement 3 à 15 % et mieux encore 5 à 10 %.

10 11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre les additifs conventionnels ci-après dans les proportions suivantes calculées sur la base de 100 parts en poids de sel d'acide lignosulfonique et d'oligosaccharide :

- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 4 à 15 parts,
- 0 à 30 parts d'urée et/ou de glycérol, de préférence 0 à 20 parts,
- 15 - 0 à 5 parts d'un silicone,
- 0 à 40 parts d'un phosphate organique ou d'un composé renfermant de l'azote dans une proportion importante, tel qu'une résine mélamine et le dicyandiamide, de préférence 0 à 30 parts.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C25/14 D04H1/4218 D04H1/587 C08L5/00 C08L97/00 C09J105/00 C09J197/00 C03C25/24 C03C25/32 C08K7/14 C09J11/06 D04H3/12 D04H3/004		
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) C03C D04H C08L C09J C08K		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 443 889 A (BRUCE DONALD S ET AL) 22 June 1948 (1948-06-22) lines 7-11, 34-44 - column 2 column 3, lines 25-50 column 4, lines 47-63 column 5, lines 40-50 column 6, lines 5-50 ----- -/--	1-8,10, 11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent 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
31 October 2012		09/11/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lartigue, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/051343

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FREEDMAN ET AL: "Gaseous degradation products from the pyrolysis of insulating materials used in large electricity generators", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, vol. 157, 21 September 1978 (1978-09-21), pages 85-96, XP026509047, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/S0021-9673(00)92324-0 [retrieved on 1978-09-21] Page 95, Paragraph "Lignin sulphonate-based core-plate varnish" -----	1-11
X	US 4 095 010 A (ZELLAR WADE V ET AL) 13 June 1978 (1978-06-13) column 1, lines 1-17 examples 2-3 -----	1-5,7, 9-12
X	DE 10 2005 051350 A1 (SCHWARZ KATRIN U [DE]) 3 May 2007 (2007-05-03) paragraphs [0010] - [0011], [0013] - [0016], [0018] -----	1-12
A	RAMACHANDRAN V S ET AL: "Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement", THERMOCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 195, 17 January 1992 (1992-01-17), pages 373-387, XP026576333, ISSN: 0040-6031, DOI: 10.1016/0040-6031(92)80081-7 [retrieved on 1992-01-17] Page 375, premier paragraphe Page 383, avant dernier paragraphe -----	1-12
A	FR 2 264 845 A1 (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP [US]) 17 October 1975 (1975-10-17) page 3, lines 32-37 example 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2443889	A	22-06-1948	NONE

US 4095010	A	13-06-1978	NONE

DE 102005051350 A1	03-05-2007	DE 102005051350 A1	03-05-2007
		EP 1940987 A2	09-07-2008
		WO 2007048494 A2	03-05-2007

FR 2264845	A1	17-10-1975	CA 1067226 A1
			27-11-1979
		DE 2509151 A1	09-10-1975
		FR 2264845 A1	17-10-1975
		GB 1457216 A	01-12-1976
		JP 50123154 A	27-09-1975

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051343

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C25/14 D04H1/4218 D04H1/587 C08L5/00 C08L97/00 C09J105/00 C09J197/00 C03C25/24 C03C25/32 C08K7/14 C09J11/06 D04H3/12 D04H3/004					
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) C03C D04H C08L C09J C08K					
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	US 2 443 889 A (BRUCE DONALD S ET AL) 22 juin 1948 (1948-06-22) ligne 7-11, 34-44 - colonne 2 colonne 3, ligne 25-50 colonne 4, ligne 47-63 colonne 5, ligne 40-50 colonne 6, ligne 5-50 ----- -/--				1-8,10, 11
☒ 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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention 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		
31 octobre 2012			09/11/2012		
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, Fax: (+31-70) 340-3016			Lartigue, M		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FREEDMAN ET AL: "Gaseous degradation products from the pyrolysis of insulating materials used in large electricity generators", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, vol. 157, 21 septembre 1978 (1978-09-21), pages 85-96, XP026509047, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/S0021-9673(00)92324-0 [extrait le 1978-09-21] Page 95, Paragraph "Lignin sulphonate-based core-plate varnish" -----	1-11
X	US 4 095 010 A (ZELLAR WADE V ET AL) 13 juin 1978 (1978-06-13) colonne 1, ligne 1-17 exemples 2-3 -----	1-5,7, 9-12
X	DE 10 2005 051350 A1 (SCHWARZ KATRIN U [DE]) 3 mai 2007 (2007-05-03) alinéas [0010] - [0011], [0013] - [0016], [0018] -----	1-12
A	RAMACHANDRAN V S ET AL: "Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement", THERMOCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 195, 17 janvier 1992 (1992-01-17), pages 373-387, XP026576333, ISSN: 0040-6031, DOI: 10.1016/0040-6031(92)80081-7 [extrait le 1992-01-17] Page 375, premier paragraphe Page 383, avant dernier paragraphe -----	1-12
A	FR 2 264 845 A1 (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP [US]) 17 octobre 1975 (1975-10-17) page 3, ligne 32-37 exemple 1 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051343

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2443889	A	22-06-1948	AUCUN	

US 4095010	A	13-06-1978	AUCUN	

DE 102005051350	A1	03-05-2007	DE 102005051350 A1	03-05-2007
			EP 1940987 A2	09-07-2008
			WO 2007048494 A2	03-05-2007

FR 2264845	A1	17-10-1975	CA 1067226 A1	27-11-1979
			DE 2509151 A1	09-10-1975
			FR 2264845 A1	17-10-1975
			GB 1457216 A	01-12-1976
			JP 50123154 A	27-09-1975
