

(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
10 janvier 2008 (10.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/003913 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 25/24 (2006.01) E04B 1/74 (2006.01)
C04B 26/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051607

(22) Date de dépôt international : 6 juillet 2007 (06.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0652874 7 juillet 2006 (07.07.2006) 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) : ESPIARD,
Philippe [FR/FR]; 2, rue Primevères, F-60270 Gouvieux
(FR). MAHIEUXE, Bruno [FR/FR]; 16, rue des Tem-
pliers, F-60290 Neuilly Sous Clermont (FR). DOUCE,
Jérôme [FR/FR]; 135, boulevard Magenta, F-75010 Paris
(FR).

(74) Mandataire : TEYSSEDRE, Laurent; SAINT-GOB-
AIN 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, 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.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, 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).

Publiée :

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

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

(54) Title: MINERAL WOOL, INSULATING PRODUCT AND MANUFACTURING PROCESS

(54) Titre : LAINE MINÉRALE, PRODUIT ISOLANT ET PROCÉDE DE FABRICATION

(57) Abstract: One subject of the invention is a process for obtaining mineral wool comprising mineral fibres and an organic binder, in which process said mineral fibres are formed and said organic binder is added on at least part of the surface of said mineral fibres, characterized in that a compound is furthermore added to at least one part of the surface of said mineral fibres, said compound comprising at least one resin acid or resin acid derivative and also a water-repellent agent. The subject of the invention is also a mineral wool that can be obtained by this process.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé d'obtention de laine minérale comprenant des fibres minérales et un liant organique, dans lequel on forme lesdites fibres minérales et l'on ajoute ledit liant organique sur au moins une partie de la surface desdites fibres minérales, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre sur au moins une partie de la surface desdites fibres minérales un composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique, et en outre un agent hydrofugeant. Elle a également pour objet une laine minérale susceptible d'être obtenue selon ce procédé.

WO 2008/003913 A2

LAINES MINÉRALES, PRODUIT ISOLANT ET PROCÉDE DE FABRICATION

5 La présente invention se rapporte au domaine des laines minérales artificielles. Elle concerne plus particulièrement les laines de verre destinées à être incorporées dans des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique.

 Les laines minérales sont susceptibles, lorsque certains critères géométriques en terme de diamètre et/ou longueur sont respectés, de s'introduire
10 par inhalation dans l'organisme et notamment dans les poumons, parfois jusqu'aux alvéoles pulmonaires. Pour éviter tout risque pathogène lié à une éventuelle accumulation de fibres dans l'organisme, il est apparu nécessaire de veiller à ce que les fibres présentent une faible « biopersistance », c'est-à-dire puissent être aisément et rapidement éliminées de l'organisme. La composition
15 chimique des fibres est un paramètre majeur influençant cette capacité à être éliminées rapidement de l'organisme, car elle joue un rôle considérable sur la vitesse de dissolution des fibres en milieu physiologique. Des laines minérales présentant de fortes vitesses de dissolution en milieu physiologique (« biosolubles ») ont donc été formulées et décrites dans l'art antérieur.

20 La principale difficulté consiste toutefois à augmenter la vitesse de dissolution des fibres en milieu physiologique tout en conservant les bonnes propriétés d'usage du produit fini, notamment la résistance mécanique et la constance de cette résistance mécanique lors d'une exposition à l'humidité. Ce dernier point est particulièrement crucial et délicat, car les deux critères de
25 résistance à l'humidité et de biosolubilité sont à de nombreux égards contradictoires puisqu'ils concernent tous les deux la capacité à se dissoudre dans un milieu majoritairement aqueux.

 Les exigences en terme de résistance en milieu humide sont de plus en plus fortes dans de nombreuses applications, en particulier dans le domaine des
30 laines de verre utilisées pour la réalisation d'éléments de construction, notamment de panneaux dits « sandwichs », dans lesquels la laine minérale constitue une âme isolante entre deux parements métalliques (par exemple en

acier ou aluminium). Ces éléments de construction sont principalement utilisés pour les toits et revêtements de toit, les murs et revêtements muraux externes, et les murs, cloisons et plafonds situés à l'intérieur de l'enveloppe du bâtiment. Compte tenu des contraintes mécaniques multiples auxquelles ils peuvent être soumis, de très bonnes propriétés de résistance à la compression, à l'arrachement ou au cisaillement sont exigées. Il importe en outre que la résistance mécanique et notamment la résistance à l'arrachement de ces produits soumis à l'humidité ambiante ne s'affaiblisse pas trop fortement avec le temps : c'est ce que l'on entend dans la suite du texte par « résistance au vieillissement en milieu humide ». Ces différentes exigences sont en particulier spécifiées dans le projet de norme prEN 14509 « Panneaux sandwichs autoportants, isolants, double peau à parements métalliques - Produits manufacturés – Spécifications ».

La résistance au vieillissement en milieu humide est également une exigence forte pour d'autres types de produits, notamment les panneaux de laine minérale utilisés pour l'isolation et l'étanchéité des toitures-terrasses ou l'isolation extérieure des façades.

La présente invention a pour but d'améliorer la résistance au vieillissement en milieu humide des laines minérales susceptibles de se dissoudre en milieu physiologique.

A cet effet, les inventeurs ont mis en évidence que les acides résiniques ou leurs dérivés présentaient l'avantage d'améliorer les propriétés mécaniques après vieillissement en milieu humide des laines minérales.

Il était connu d'ajouter du tallol comme additif aux liants organiques ayant pour fonction d'assurer la cohésion des fibres entre elles. Le brevet US 3,932,334 le cite par exemple dans une liste d'additifs comprenant des silanes, des charges minérales, des agents de contrôle de la viscosité etc.

Le document US 2 584 300 décrit quant à lui un liant pour laine minérale dont le composant principal est un mélange d'esters d'acide carboxylique de tallol et de polyols.

Le tallol, qui est un sous-produit de la fabrication du papier selon le procédé « Kraft », comprend presque pour moitié des acides résiniques, associés à des acides gras.

Le document SU 1470708 décrit la fabrication de revêtements isolants pour tuyaux par insufflation d'un mélange comprenant des flocons de laine minérale et un liant du type formo-phénolique modifié par de la colophane dans du xylène et un solvant organique, ces deux derniers composants étant ensuite éliminés par évaporation pour durcir le revêtement isolant. La colophane est une résine comprenant en majeure partie des acides résiniques.

L'effet technique des acides résiniques ou de leurs dérivés consistant à améliorer les propriétés mécaniques après vieillissement en milieu humide n'est toutefois pas décrit dans l'art antérieur.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'au moins un composé organique choisi parmi les acides résiniques ou leurs dérivés en une teneur suffisante pour améliorer les propriétés mécaniques après vieillissement en milieu humide des laines minérales.

Les inventeurs ont toutefois mis en évidence que les composés comprenant des acides résiniques ou leurs dérivés, notamment lorsqu'ils sont sous forme d'émulsion dans l'eau, présentaient l'inconvénient d'augmenter très fortement l'absorption d'eau par le produit. Ce phénomène est particulièrement surprenant car il était communément considéré jusqu'alors que les propriétés de résistance au vieillissement en milieu humide et de faible absorption d'eau étaient corrélées, les produits absorbant peu d'eau étant de manière intuitive susceptibles d'offrir une meilleure résistance.

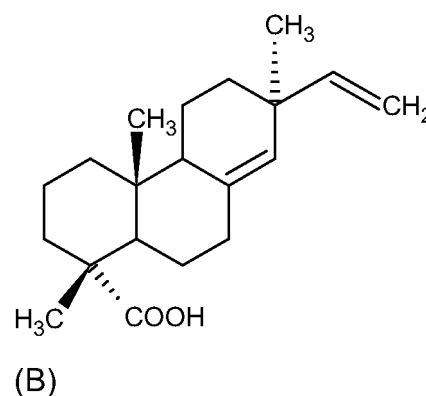
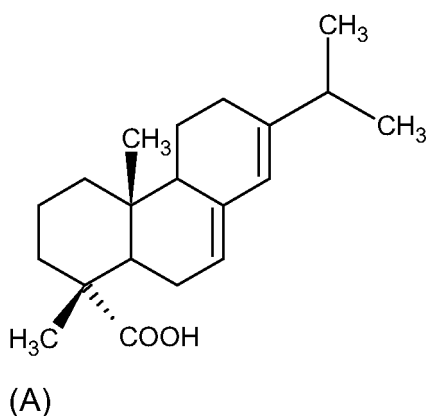
L'invention a donc aussi pour objet un procédé d'obtention de laine minérale comprenant des fibres minérales et un liant organique, dans lequel on forme lesdites fibres minérales et l'on ajoute ledit liant organique et un composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique sur au moins une partie de la surface desdites fibres minérales, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre sur au moins une partie de la surface desdites fibres minérales un agent hydrofugeant.

Les acides résiniques sont des acides monocarboxyliques diterpéniques, en général des isomères de formule générale $C_{20}H_{30}O_2$. Leur nom « résinique » vient du fait qu'ils sont synthétisés par les plantes, en particulier les plantes résineuses. Contenus dans leur résine, ils ont pour fonction de protéger les plantes contre les agressions extérieures (insectes, champignons, blessures...).

Les acides résiniques sont partagés en plusieurs classes en fonction de leur structure chimique de base. On distingue ainsi les structures de type abiétane, pimarane/isopimarane qui possèdent trois cycles à six carbones reliés par un côté, ou encore labdane. Tous possèdent une fonctionnalité acide carboxylique et au moins une double liaison, en général deux ou trois, dont deux doubles liaisons conjuguées pour les acides de structure abiétane.

Les acides résiniques les plus courants sont :

- pour le groupe des abiétanes : l'acide abiétique (n° CAS 514-10-3, structure de formule A ci-après), l'acide néoabiétique (n° CAS 471-77-2), l'acide palustrique (n° CAS 1945-53-5), l'acide lévopimarique (n° CAS 79-54-9), l'acide déhydroabiétique (n° CAS 1740-19-8),
- pour le groupe des pimaranes : l'acide pimarique (n° CAS 127-27-5, structure de formule B ci-après), l'acide isopimarique (n° CAS 5835-26-7), l'acide sandaracopimarique (n° CAS 471-74-9).



Les acides résiniques peuvent être obtenus directement à partir d'oléorésine de pin. Les acides résiniques sont en effet le principal composant non-volatile de la résine de pin. Après évaporation par distillation de ses éléments volatiles (tels que les terpènes, par exemple l'alpha-pinène), la résine solidifiée, ou colophane, est constituée à environ 90% en poids d'acides résiniques, majoritairement d'acide abiétique (40 à 50%).

Les acides résiniques peuvent également être obtenus en tant que sous-produit du procédé « Kraft » de fabrication du papier. Il font alors partie, avec des acides gras, de ce qui est communément appelé tallol ou huile de pin. Différentes distillations permettent d'obtenir un tallol plus ou moins purifié et donc plus moins

riche en acides résiniques. La colophane peut également être obtenue à partir de tallol et comprend alors une proportion plus importante d'acides du type pimarane.

Quelle que soit la méthode d'obtention, un mélange d'acides résiniques est
5 en général obtenu, qui est difficile à séparer compte tenu de la similitude structurelle de ces composés. Pour des raisons économiques, le composé ajouté selon l'invention est de préférence un mélange d'acides résiniques. Le composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique est donc
10 avantageusement choisi parmi le tallol, la colophane, éventuellement chimiquement modifiée comme indiqué *infra*, ou un de leurs mélanges.

La colophane employée peut être produite soit à partir de tallol (« colophane d'huile de pin»), soit directement à partir de la résine de pin (« colophane de gemme de pin »), ou encore à partir de vieilles souches de pin (« colophane de bois »). Dans la suite du texte, le terme générique de colophane
15 comprend ces différentes sortes de colophane.

Le tallol utilisé est de préférence distillé et comprend également des acides gras, principalement du type oléique.

Le composé comprenant au moins un acide résinique comprend de préférence une majorité d'acide abiétique.

Le dérivé d'acide résinique utilisé dans le cadre de la présente invention
20 est de préférence choisi parmi les sels ou les esters d'acides résiniques, les produits d'addition de Diels Alder d'acides résiniques avec des composés diénophiles, les dimères d'acides résiniques, les isomères, les produits d'hydrogénation ou de dismutation ou leur mélange.

Une source préférée de tels dérivés est une colophane ayant subi ces
25 différentes réactions de saponification, estérification, addition, isomérisation, hydrogénation ou dismutation, que l'on désignera sous le terme générique de « colophane chimiquement modifiée ». Dans la suite du texte, la dénomination générique « acide résinique » ou « colophane » couvrira toujours ces dérivés,
30 sauf indication contraire.

Divers contre-ions peuvent remplacer l'hydrogène dans le groupement carboxylique des acides résiniques et ainsi former des sels d'acide carboxyliques : sodium, potassium, zinc, calcium ou encore magnésium. Les sels

d'acides résiniques obtenus sont parfois appelés « savons » de résine et peuvent faire partie de savons de colophane ou de savons de tallol, obtenus par neutralisation de la colophane ou du tallol.

Les esters d'acides résiniques ou de colophane sont obtenus par
5 estérification du groupement carboxylique avec des alcools, souvent des polyols tels que par exemple le glycérol, le pentaérythritol, l'éthylène glycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol. Dans le cas où des polyols sont employés, la réaction d'estérification peut concerner un ou plusieurs groupements alcools.

Les produits d'addition sont obtenus par réaction de Diels-Alder avec des
10 composé diénophiles tels que l'acide maléïque, l'anhydride maléïque, l'acide fumarique ou des esters des acides fumariques, acryliques ou maléïques.

Les acides résiniques peuvent réagir entre eux dans des conditions acides et à température élevée pour former principalement des dimères, plus exceptionnellement des trimères.

15 Sous certaines conditions, les acides résiniques peuvent s'isomériser, en général par modification de la configuration des doubles liaisons. Des acides résiniques qui n'existent pas en conditions naturelles peuvent alors être obtenus.

Les acides résiniques peuvent également subir des réactions
20 d'hydrogénation ayant pour effet de diminuer le nombre de doubles liaisons ou des réactions de dismutation, par transfert d'un atome d'hydrogène d'un acide résinique vers un autre.

Il est essentiel d'ajouter des agents hydrofugeants à ces composés ou avec la composition d'encollage afin de limiter la prise d'eau du produit final au sens de la norme NF EN 1609. Il s'est en effet avéré que les acides résiniques ou
25 leurs dérivés augmentaient cette prise d'eau par phénomène d'absorption capillaire. Comme déjà mentionné, ce phénomène est particulièrement surprenant car il était jusqu'ici imaginé qu'un additif améliorant les propriétés de vieillissement en milieu humide avait nécessairement comme propriété de diminuer la prise d'eau. La réciproque était également considérée comme
30 évidente, à savoir que c'est en diminuant la prise d'eau par le produit qu'on pouvait limiter les effets du vieillissement en milieu humide. Il n'en est en fait rien, comme vont le démontrer les exemples décrits ci-après.

On entend par « agent hydrofugeant » au sens de la présente invention tout additif permettant de diminuer l'absorption capillaire d'eau par le produit, en particulier selon le test préconisé par la norme NF EN 1609 ou plus généralement par tout test consistant à mesurer l'absorption d'eau après immersion partielle ou
5 totale du produit.

L'ajout d'agent hydrofugeant est particulièrement crucial lorsque le composé comprenant des acides résiniques est du tallol, car il semble que la présence d'acides gras augmente considérablement la prise d'eau par le produit fibreux.

10 Les agents hydrofugeants du type silicones (polysiloxanes, notamment poly(diméthylsiloxanes) ou PDMS) ou paraffines sont particulièrement appréciés car ils permettent d'obtenir les meilleurs résultats, notamment les silicones. D'autres agents hydrofugeants utilisables selon la présente invention comprennent les polymères fluorés ou les huiles minérales ou organiques. La
15 teneur ajoutée est de préférence comprise entre 0,01% et 1%, notamment entre 0,05 et 0,5%, voire 0,2% en poids d'extrait sec relativement au poids de laine minérale. Les agents hydrofugeants sont de préférence ajoutés sous forme d'émulsion dans l'eau.

Le composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide
20 résinique est de préférence ajouté par pulvérisation, en particulier avec le liant organique, ledit composé étant éventuellement mélangé avec ledit liant organique avant l'étape d'ajout.

Le composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique est de préférence ajouté sous forme d'émulsion dans l'eau ou dissout
25 dans un solvant majoritairement organique (de préférence totalement organique, mais pouvant aussi comprendre de l'eau). Le solvant majoritairement organique comprend de préférence un alcool tel que le glycérol.

Le composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique est de préférence ajouté en une teneur massique comprise entre 0,1 et
30 5% en extrait sec relativement au poids de laine minérale. Des teneurs comprises entre 0,5 et 4% sont préférées.

Le liant organique comprend de préférence une résine formo-phénolique.

L'invention a également pour objet une laine minérale soluble en milieu physiologique susceptible d'être obtenue selon ce procédé.

Une composition de fibres particulièrement préférée dans le cadre de la présente invention comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-

5 après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	45 à 75
	Al ₂ O ₃	0 à 10
	CaO	0 à 15
	MgO	0 à 15
10	Na ₂ O	12 à 20
	K ₂ O	0 à 10
	B ₂ O ₃	0 à 10
	Fe ₂ O ₃	0 à 5
	P ₂ O ₅	0 à 3.

15 La silice (SiO₂) est un élément formateur du réseau vitreux. Une trop forte teneur rend la viscosité du verre trop élevée pour qu'il puisse être fondu, homogénéisé et affiné convenablement, tandis qu'une trop faible teneur rend le verre instable thermiquement (il dévitrifie trop aisément au refroidissement) et chimiquement (trop attaquable par l'humidité). La teneur en silice est
20 avantageusement supérieure ou égale à 50%, voire 55% et même 60% et inférieure ou égale à 70%.

L'alumine (Al₂O₃) est également un élément formateur de réseau, susceptible d'augmenter significativement la viscosité du verre. Présent en de trop fortes teneurs, il a également un impact négatif sur la solubilité dans le fluide
25 des alvéoles pulmonaires. Lorsque sa teneur est faible, la résistance à l'humidité est fortement diminuée. Pour ces différentes raisons, la teneur en alumine est avantageusement supérieure ou égale à 1% et inférieure ou égale à 5%, notamment 3%.

Les oxydes alcalino-terreux, principalement la chaux (CaO) et la magnésie
30 (MgO) permettent de diminuer la viscosité du verre à haute température et facilitent ainsi les étapes d'élaboration d'un verre exempt d'inclusions gazeuses ou solides. En substitution par rapport aux oxydes alcalins, ils améliorent

nettement la résistance du verre à l'humidité, mais en revanche favorisent la dévitrification, rendant difficile les étapes de fibrage. La teneur en oxyde de calcium est donc avantageusement supérieure ou égale à 5%, notamment 7%, et inférieure ou égale à 10%. La teneur en magnésie est quant à elle de préférence inférieure ou égale à 10% et même à 5%, et supérieure ou égale à 1%, voire 2%. D'autres oxydes alcalino-terreux tels que l'oxyde de baryum (BaO) ou de strontium (SrO) peuvent également être présents dans les laines minérales selon l'invention. Compte tenu de leur coût élevé, ils sont toutefois avantageusement présents en des quantités nulles (à l'exception de traces provenant d'impuretés inévitables des matières premières).

Les oxydes alcalins, principalement les oxydes de sodium (Na_2O) et de potassium (K_2O), sont particulièrement utiles pour diminuer la viscosité du verre à haute température et augmenter la résistance à la dévitrification. Ils se révèlent toutefois néfastes à la résistance au vieillissement en milieu humide. La teneur en oxyde de sodium est par conséquent de préférence inférieure ou égale à 18% et supérieure ou égale à 14%. La teneur en oxyde de potassium est avantageusement inférieure ou égale à 5%, voire 2% et même 1%, principalement pour des raisons liées à la disponibilité des matières premières.

L'oxyde de bore (B_2O_3) est intéressant pour diminuer la viscosité du verre et améliorer la biosolubilité des fibres. Sa présence tend en outre à améliorer les propriétés d'isolation thermique de la laine minérale, notamment en abaissant son coefficient de conductivité thermique dans sa composante radiative. En outre, compte tenu de son coût élevé et de son aptitude à se volatiliser à haute température, engendrant des émanations nocives et obligeant les sites de production à s'équiper en installations de retraitement des fumées, la teneur en oxyde de bore est de préférence inférieure ou égale à 8%, notamment à 6%, et même à 5%. Une teneur nulle est préférée dans certains modes de réalisation.

L'oxyde de fer est limité à une teneur inférieure à 5% du fait de son rôle sur la coloration du verre, mais également sur la faculté du verre à dévitrifier. Une teneur en fer élevée permet de conférer une résistance à très haute température aux laines minérales du type « laine de roche », mais rend le fibrage par la technique de centrifugation interne difficile voire impossible dans certains cas. La teneur en oxyde de fer est de préférence inférieure ou égale à 3% et même à 1%.

L'oxyde de phosphore (P_2O_5) peut être avantageusement utilisé, notamment du fait de son rôle bénéfique sur la biosolubilité.

Les fibres selon l'invention peuvent également contenir d'autres oxydes, en une teneur massique ne dépassant généralement pas 3%, voire 2% et même 1%.
5 Parmi ces oxydes figurent les impuretés communément apportées par les matières premières naturelles ou artificielles (par exemple le verre recyclé, appelé calcin) utilisées dans ce type d'industrie (parmi les plus courantes figurent TiO_2 , MnO , BaO ...). Des impuretés telles que ZrO_2 sont également couramment apportées par la dissolution partielle dans le verre d'éléments chimiques
10 provenant des matériaux réfractaires servant à la construction des fours. Certaines traces proviennent encore des composés employés pour l'affinage du verre : on citera en particulier l'oxyde de soufre SO_3 très couramment employé. Des oxydes alcalino-terreux tels que BaO , SrO , et/ou alcalins tels que Li_2O peuvent être volontairement inclus dans les fibres selon l'invention. Compte tenu
15 de leur coût, il est toutefois préférable que les fibres selon l'invention n'en contiennent pas. Ces divers oxydes, du fait de leur faible teneur, ne jouent en tout état de cause aucun rôle fonctionnel particulier pouvant modifier la manière dont les fibres selon l'invention répondent au problème posé.

L'invention a également pour objet des produits d'isolation thermique et/ou
20 acoustique comprenant au moins une laine minérale selon l'invention.

Il peut s'agir en particulier d'éléments de construction du type «sandwich», dans lesquels la laine minérale constitue une âme isolante entre deux parements métalliques (par exemple en acier ou aluminium), ces éléments éventuellement autoportants servant à la construction de parois internes ou externes, de toits ou
25 de plafonds. Pour ce type d'application, la densité des produits d'isolation selon l'invention est de préférence comprise entre 40 et 150 kg/m^3 , notamment entre 60 et 80 kg/m^3 (cette densité ne prenant en compte que la laine minérale).

Il peut également s'agir de produits d'isolation destinés :

- à l'isolation extérieure des façades, notamment des produits qui
30 présentent des densités comprises entre 60 et 100 kg/m^3 , tel que les produits décrits dans la demande EP 1 283 196,

- à l'isolation des toitures plates, par exemple des toitures-terrasses, notamment sur maçonnerie ou structure métallique type bac acier, en particulier des produits dont la densité est comprise entre 60 et 200 kg/m³, de préférence entre 80 et 150 kg/m³, tel que les produits décrits dans les demandes de brevet
5 EP 109 879, FR 2848582 ou EP 1 620 367, recouverts d'un parement notamment à base de voile de verre imprégné par du bitume.

A l'instar des éléments de type sandwich, ce type de produits dit « lourds » car possédant une densité élevée, supérieure à 40 kg/m³ doivent également présenter une résistance mécanique élevée, selon les cas à l'arrachement, au
10 cisaillement ou en compression.

Les avantages présentés par l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples suivants, illustrant la présente invention sans toutefois la limiter.

Une masse de verre fondu dont la composition chimique (exprimée en pourcentages massiques) est présentée dans le tableau 1, est obtenue par un
15 procédé de fusion de matières premières vitrifiables mettant en œuvre comme source principale d'énergie des électrodes plongées dans le bain de verre.

Tableau 1

Oxyde	% pds
SiO ₂	65
Al ₂ O ₃	2
Na ₂ O	16
K ₂ O	0,8
CaO	8
MgO	2,8
B ₂ O ₃	4,5
Fe ₂ O ₃	0,2
Impuretés	0,7

20 Cette masse de verre fondu est ensuite transformée en fibres par un procédé de centrifugation interne, mettant en œuvre une assiette de centrifugation comprenant un panier formant chambre de réception du verre fondu et une bande périphérique percée d'une multitude d'orifices. L'assiette étant mue d'un mouvement de rotation autour d'un axe vertical, le verre fondu est éjecté

sous l'action d'une force centrifuge et la matière s'échappant des orifices est étirée en filaments avec l'assistance d'un courant de gaz d'étirage.

Une couronne de pulvérisation d'encollage est disposée au-dessous des assiettes de centrifugation de façon à répartir régulièrement la composition d'encollage (le liant organique) sur la laine de verre qui vient d'être formée. La composition d'encollage est principalement à base de résine formo-phénolique et d'urée, diluées dans de l'eau avant pulvérisation sur les fibres. D'autres types de composition d'encollage, en particulier exemptes de formaldéhyde, peuvent être également employées, seules ou en mélange. Il peut s'agir par exemple :

- 10 - de compositions à base de résine époxy du type éther glycidique et d'un durcisseur aminé non volatil (décrites dans la demande EP-A-0 369 848), pouvant également comprendre un accélérateur choisi parmi les imidazoles, les imidazolines et leurs mélanges,
- de compositions comprenant un polyacide carboxylique et un polyol, de préférence associé à un catalyseur du type sel de métal alcalin d'acide organique phosphoré (décrites dans la demande EP-A- 0 990 727),
- de compositions comprenant un ou plusieurs composés renfermant une fonction carboxylique et/ou une fonction β -hydroxyalkylamide (décrites dans la demande WO-A-93/36368),
- 20 - de compositions renfermant soit un acide carboxylique et une alcanolamine, soit une résine préalablement synthétisée à partir d'un acide carboxylique et d'une alcanolamine, et un polymère contenant un groupe carboxylique (décrites dans la demande EP-A-1 164 163),
- de compositions d'encollages préparées en deux étapes consistant à mélanger un anhydride et une amine dans des conditions réactives jusqu'à ce que l'anhydride soit substantiellement solubilisé dans l'amine et/ou ait réagi avec elle, puis à ajouter de l'eau et terminer la réaction (décrites dans la demande EP-A-1 170 265),
- 25 - de compositions contenant une résine qui comprend le produit de réaction non polymérique d'une amine avec un premier anhydride et un deuxième anhydride différent du premier (décrites dans la demande EP-A-1 086 932),
- de compositions contenant au moins un polyacide carboxylique et au moins une polyamine,
- 30

- de compositions comprenant des copolymères d'acide carboxylique et de monomères contenant des fonctions alcool telles que décrites dans la demande US 2005/038193,

- de compositions comprenant des polyols et des polyacides ou polyanhydrides tels que l'acide maléique, décrites par exemple dans la demande
5 WO 2005/87837 ou dans le brevet US 6706808.

Des résines du type aminoplaste (mélamine-formol ou urée-formol) peuvent également être employées dans le cadre de l'invention.

Le composé comprenant des acides résiniques ou leurs dérivés est ajouté
10 à la composition d'encollage (liant organique), mais il peut également être pulvérisé indépendamment, à l'aide par exemple d'une seconde couronne de pulvérisation. Les différents composés employés dans les exemples sont :

- des émulsions aqueuses comprenant des acides résiniques ou des dérivés d'acides résiniques commercialisées par la société DRT sous les dénominations
15 respectives Dermulsene RA405 (composé C1, colophane chimiquement modifiée), HBR70 (composé C2, à base de colophane et de résine pétrolière), DEG (composé C3, à base d'ester de colophane et de polyéthylèneglycol), 222 (composé C4, à base d'ester de colophane et de résine terpénique), RE802 (composé C5, à base d'ester de colophane),

20 - une émulsion aqueuse comprenant des acides gras et des acides résiniques obtenus par distillation du tallol commercialisée sous la dénomination Résinoline BD2 (composé C6) par la société DRT.

Dans les exemples selon l'invention, un agent hydrofugeant est ajouté, en particulier :

25 - des silicones de type DC1581 commercialisées par la société Dow Corning (émulsion aqueuse de poly(diméthylsiloxane)), ou

- des paraffines (sous forme d'émulsion aqueuse) commercialisées sous la marque Pekophob P60 par la société Clariant.

La laine minérale ainsi encollée est collectée sur un convoyeur à bande
30 équipé de caissons d'aspiration internes qui permettent de retenir la laine minérale sous forme d'un feutre ou d'une nappe à la surface du convoyeur. Le convoyeur circule ensuite dans une étuve où a lieu la polycondensation de la

résine de l'encollage. Selon les essais, le produit isolant fabriqué est un panneau d'une densité de l'ordre de 80kg/m^3 (tableau 2) ou 65kg/m^3 (tableau 3).

Des panneaux sandwich comprenant une telle laine minérale ont été soumis au test de résistance à l'arrachement après vieillissement en milieu humide décrit dans le projet de norme prEN 14509 « Panneaux sandwichs autoportants, isolants, double peau à parements métalliques - Produits manufacturés – Spécifications ». Les panneaux sandwich sont placés pendant 28 jours dans un caisson climatique à 65°C et 100% d'humidité relative, la perte de résistance à l'arrachement après vieillissement étant ensuite mesurée. Dans le cadre de la norme, une perte inférieure ou égale à 60% est considérée comme satisfaisante. Les tableaux 2 et 3 décrivent les résultats, exprimés en termes de perte (en pourcents) de la résistance à l'arrachement.

La laine minérale produite est également soumise au test d'absorption d'eau après immersion partielle tel que décrit dans la norme NF EN 1609. Ce test simule l'absorption d'eau provoquée par la pluie pendant 24 heures lors de travaux de construction. L'absorption d'eau, nommée « prise d'eau » dans les tableaux, est exprimée en kg/m^2 . Une valeur de 1kg/m^2 ou moins est considérée comme satisfaisante.

Sont indiqués dans ces tableaux, outre la nature du composé comprenant des acides résiniques ou des dérivés employé, sa teneur pondérale en extrait sec relativement au poids de la laine minérale, et le cas échéant la nature et la teneur pondérale de l'agent hydrofugeant, toujours en extrait sec.

Tableau 2

Ex.	Composé	Teneur	Agent hydrofugeant	Perte après vieillissement (%)	Prise d'eau (kg/m^2)
1	sans			85%	1,0
2	C1	1%		42%	5,0
3	C1	1%	0,1% silicones	43%	1,3
4	C4	1%		54%	6,5
5	C5	1%		64%	5,5
6	C6	1%	0,1% silicones	37%	

Tableau 3

	Composé	Teneur	Agent hydrofugeant	Perte après vieillissement (%)	Prise d'eau (kg/m ²)
1	sans			82%	1,0
7	C1	3%	0,3% silicones	55%	1,1
8	C1	3%	0,3% paraffines	56%	2,5
9	C1	3%	0,6% paraffines	55%	1,7
10	C1	3%	0,9% paraffines	57%	0,8
11	C2	3%	0,3% silicones	59%	1,1
12	C2	3%	0,3% paraffines	60%	3,3
13	C2	3%	0,6% paraffines	60%	
14	C3	3%	0,3% silicones	59%	

L'utilisation d'acides résiniques ou de dérivés de tels acides permet donc
5 d'améliorer considérablement la résistance au vieillissement en milieu humide
des laines minérales, et en particulier pour des applications de type « sandwich »,
de satisfaire dans la plupart des cas aux exigences du projet de norme prEN
14509.

La comparaison entre l'exemple comparatif 1 et les exemples 2, 4 et 5
10 montre que l'ajout d'acides résiniques ou de dérivés d'acides résiniques
augmente toutefois considérablement la prise d'eau par le produit, en la
multipliant par un facteur d'au moins 5.

L'ajout d'agents hydrofugeants, et en particulier de silicones, permet de
rejoindre des valeurs d'absorption d'eau proches de 1 kg/m², voire moins. Cet
15 ajout ne modifie toutefois pas les propriétés de résistance au vieillissement en
milieu humide.

Ces deux résultats sont particulièrement surprenants car ils démontrent
que les deux propriétés, prise d'eau d'une part et résistance au vieillissement en
milieu humide d'autre part, sont totalement décorrélés.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention de laine minérale comprenant des fibres
5 minérales et un liant organique, dans lequel on forme lesdites fibres minérales et
l'on ajoute ledit liant organique et un composé comprenant au moins un acide
résinique ou un dérivé d'acide résinique sur au moins une partie de la surface
desdites fibres minérales, **caractérisé en ce que** l'on ajoute en outre un agent
hydrofugeant sur au moins une partie de la surface desdites fibres minérales.
- 10 2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le
composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique
est ajouté par pulvérisation.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
le composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide
15 résinique est ajouté avec le liant organique, ledit composé étant éventuellement
mêlé avec ledit liant organique avant l'étape d'ajout.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le
composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique
est ajouté sous forme d'émulsion dans l'eau ou dissout dans un solvant
20 majoritairement organique, notamment comprenant un alcool tel que le glycérol.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le
composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique
est choisi parmi le tallol, la colophane ou la colophane chimiquement modifiée ou
un de leurs mélanges.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
le composé ajouté comprend au moins un dérivé d'acide résinique choisi parmi
les sels ou les esters d'acides résiniques, les produits d'addition de Diels Alder
d'acides résiniques avec des composés diénophiles, les dimères d'acides
résiniques, les isomères, les produits d'hydrogénation ou de dismutation.
- 30 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
l'agent hydrofugeant est choisi parmi les silicones, la paraffine, les polymères
fluorés, les huiles minérales ou organiques.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le composé comprenant au moins un acide résinique ou un dérivé d'acide résinique est ajouté en une teneur massique comprise entre 0,1 et 5% en extrait sec relativement au poids de laine minérale.

5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que le liant organique comprend une résine formo-phénolique.

10. Laine minérale susceptible d'être obtenue selon le procédé de l'une des revendications de procédé précédentes.

10 11. Laine minérale selon la revendication précédente, dont les fibres présentent une composition chimique comprenant les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux:

	SiO ₂	35 à 75
	Al ₂ O ₃	0 à 12
	CaO	0 à 30
15	MgO	0 à 20
	Na ₂ O	0 à 20
	K ₂ O	0 à 10
	B ₂ O ₃	0 à 10
	Fe ₂ O ₃	0 à 5
20	P ₂ O ₅	0 à 3.

12. Produit d'isolation thermique et/ou acoustique comprenant au moins une laine minérale selon l'une des revendications de laine minérale précédente.

25 13. Produit d'isolation selon la revendication précédente, destiné à l'isolation extérieure des façades et présentant une densité comprise entre 60 et 100 kg/m³ ou destiné à l'isolation des toitures plates et présentant une densité comprise entre 60 et 200 kg/m³, notamment entre 80 et 150 kg/m³.

30 14. Élément de construction du type « sandwich » comprenant de la laine minérale selon l'une des revendications de laine minérale précédente en tant qu'âme isolante entre deux parements métalliques.