

(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
06 janvier 2022 (06.01.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/003289 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C03C 25/34 (2006.01) *D04H 1/64* (2012.01)
C09J 161/34 (2006.01) *C08G 8/10* (2006.01)
D04H 1/4209 (2012.01) *C08G 14/06* (2006.01)
D04H 1/4218 (2012.01)

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2021/051191

(22) Date de dépôt international :

29 juin 2021 (29.06.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2006774 29 juin 2020 (29.06.2020) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR] ; Tour
SAINT-GOBAIN, 12, Place de l'Iris, 92400 COURBE-
VOIE (FR).

(72) Inventeurs : **LEGRAND, Aurélie** ; 35, Villa Curial, 75019
PARIS (FR). **OBERT, Edouard** ; 4 La Raizière, 60700
FLEURINES (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Dépar-
tement Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc,
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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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,

(54) Title: AROMATIC POLYOL-STABILIZED RESOL RESIN

(54) Titre : RÉSINE RÉSOL STABILISÉE PAR UN POLYOL AROMATIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a stabilized resol resin comprising water, a water-soluble amino phenol resin and a water-soluble aromatic polyol, as a solubilizer for the water-soluble amino phenol resin. The invention also relates to a diluted aqueous binder composition containing such a stabilized resol resin and additives, and to a method for producing a fibrous insulation product using such an aqueous binder composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une résine résol stabilisée comprenant de l'eau, une résine phénolique aminée hydrosoluble et un polyol aromatique hydrosoluble, en tant qu'agent solubilisant de la résine phénolique aminée hydrosoluble. Elle concerne également une composition aqueuse de liant diluée contenant une telle résine résol stabilisée et des additifs, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un produit isolant à base de fibres utilisant une telle composition aqueuse de liant.



WO 2022/003289 A1

DESCRIPTION

Titre : Résine résol stabilisée par un polyol aromatique

La présente invention concerne une résine résol aminée, stabilisée par un agent solubilisant choisi parmi les polyols aromatiques hydrosolubles, une composition aqueuse de liant préparée à partir de cette résine, un procédé de fabrication d'un produit d'isolation à base de fibres, en particulier à base de laine minérale, utilisant cette composition aqueuse de liant, ainsi qu'un produit isolant thermique et/ou acoustique obtenu par ce procédé de fabrication. L'utilisation d'un composé aromatique polyhydroxylé soluble dans l'eau en tant qu'agent solubilisant, ou cosolvant, de la résine permet le remplacement partiel ou complet de l'urée couramment utilisée dans ce type de résine.

La fabrication de produits d'isolation à base de laine minérale comprend généralement une étape de fabrication des fibres de verre ou de roche par un procédé de centrifugation (fibrage). Sur leur trajet entre le dispositif de centrifugation et le tapis de collecte des fibres, on vaporise sur les fibres encore chaudes une composition aqueuse de liant, également appelée composition d'encollage, qui subit ensuite une réaction de thermdurcissement à des températures d'environ 200 °C.

On prépare les compositions aqueuses de liant, peu de temps avant leur utilisation, en diluant une résine thermdurcissable concentrée avec de l'eau et en ajoutant différents additifs couramment utilisés (agents de couplage, additifs anti-poussière, agents hydrophobes, catalyseurs).

Les résines thermdurcissables concentrées doivent être stables au stockage, c'est-à-dire elles ne doivent pas précipiter et doivent conserver le plus longtemps possible leur aptitude à être diluées avec de l'eau au moment de la préparation de la composition d'encollage. On considère généralement qu'une résine thermdurcissable concentrée est stable lorsque, après une période de stockage d'au moins 14 jours à une température comprise entre 12 et 18 °C, elle est toujours à l'état de solution exempte de précipité et conserve une diluabilité d'au moins 1000 % (l'ajout de 9 volumes d'eau à 1 volume de résine donnant une solution limpide, exempte de trouble permanent).

Par ailleurs, d'un point de vue 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 son utilisation le moins possible de composés pouvant nuire à la santé humaine ou à l'environnement.

5 Les résines thermodurcissables les plus couramment utilisées sont des résines phénoliques appartenant à la famille des résols. Dans le domaine technique des résines phénol-formaldéhyde on distingue principalement deux familles, à savoir :

- les résines novolaque préparées en milieu acide et
- 10 - les résols obtenus par catalyse basique.

Les résines phénoliques de la présente invention font partie de cette deuxième famille.

Les résines résols sont obtenues en milieu basique par réaction de phénol avec un excès de formaldéhyde, le rapport molaire
15 formaldéhyde/phénol étant typiquement compris entre 2 et 4, chaque molécule de phénol pouvant potentiellement réagir avec trois molécules de formaldéhyde.

Les résines résols ainsi obtenues contiennent de nombreuses fonctions méthylol portées par un noyau aromatique, qui constituent les sites de
20 réticulation par déshydratation/libération de formol. Ces résines sont essentiellement constituées de condensats phénol/formaldéhyde (PF), de phénol résiduel et de formaldéhyde résiduel. En milieu acide elles réagissent, c'est-à-dire polymérisent, très rapidement à température ambiante et précipitent.

25 Pour réduire la quantité de formaldéhyde résiduel et améliorer la stabilité des résines au stockage, il a été proposé d'abord d'ajouter à la résine, après neutralisation du catalyseur, une quantité suffisante d'urée qui réagit avec le formaldéhyde libre résiduel en formant des condensats urée-formaldéhyde (UF). Une telle résine renferme donc des condensats phénol-
30 formaldéhyde (PF) et urée-formaldéhyde (UF). Il s'est toutefois avéré que ces résines libéraient du formaldéhyde au moment de l'étape de réticulation par dégradation thermique des condensats urée-formaldéhyde. Du formaldéhyde

était également libéré à partir du produit final, lors de son utilisation en tant qu'isolant thermique et/ou acoustique. De tels résols traités par de l'urée et leur préparation sont décrits en détails dans la demande internationale WO01/96254.

5 Il y a quelques années, la Demanderesse a proposé des résines résols améliorées, appelées ci-après indifféremment « résols aminés » ou « résines phénoliques aminées », stables au stockage et essentiellement exemptes de condensats urée-formaldéhyde (UF).

10 Ces résines phénoliques aminées sont des résines hydrosolubles stables à pH acide, même à pH très acide compris entre 1 et 2. Cette bonne stabilité est obtenue grâce à une étape réactionnelle supplémentaire qui consiste à faire réagir les résols constitués essentiellement des condensats phénol/formaldéhyde, du phénol et du formaldéhyde avec une amine, de préférence une monoalkanolamine, et en particulier la monoéthanolamine.

15 Cette alkanolamine réagit selon la réaction de Mannich avec les condensats phénol/formaldéhyde (PF) et avec le phénol et le formaldéhyde résiduels pour former des condensats phénol/formaldéhyde/amine (PFA). A la fin de la réaction, le mélange réactionnel peut être acidifié sans que cela ne provoque la polymérisation à température ambiante. Ces résols aminés sont
20 donc considérés comme stables en milieu acide. Leur synthèse est décrite dans les demandes WO2008/043960 et WO2008/043961 de la Demanderesse. Elles se distinguent en outre par le fait d'être exemptes de condensats urée-formaldéhyde. Comme expliqué précédemment, ces condensats UF indésirables sont présents en quantités importantes dans de
25 nombreuses résines phénoliques de l'état de la technique et présentent une stabilité thermique insuffisante, libérant du formaldéhyde par décomposition thermique.

De manière connue on peut ajouter à la résine phénolique aminée, après réaction avec la monoalkanolamine, refroidissement du mélange
30 réactionnel et acidification, jusqu'à 25 % en poids, de préférence entre 10 % et 20 % en poids d'urée, ces quantités étant exprimées par rapport au poids sec total du résol aminé. L'urée sert alors principalement de cosolvant ou

d'agent solubilisant et permet de réduire en outre le coût des compositions d'encollage et produits obtenus. L'urée piège également les traces de formaldéhyde éventuellement encore présentes à la fin de la synthèse (moins de 0,2 %).

5 Des résines phénoliques aminées, en solution aqueuse stabilisée par de l'urée (agent solubilisant), sont ainsi utilisées depuis plus d'une dizaine d'années par la Demanderesse pour la fabrication de produits d'isolation à base de fibres minérales qui libèrent de très faibles quantités de formaldéhyde en cours de production et pendant l'utilisation.

10 Le seul inconvénient de ces résines réside dans le fait que de l'ammoniac (NH_3), un produit de dégradation thermique de l'urée, se forme pendant l'étape de durcissement thermique sur le site de production et également, dans une moindre mesure, en cours d'utilisation.

Le but de la présente invention a été de proposer un agent solubilisant,
15 ou cosolvant, différent de l'urée, qui

- est capable de stabiliser une solution aqueuse de résine phénol-formaldéhyde aminée au moins aussi efficacement que l'urée (absence de cristaux et diluabilité supérieure à 1000 % pendant au moins 14 jours),
- ne libère pas d'ammoniaque, ni d'autres substances nocives, lorsqu'il est
- 20 soumis aux températures de durcissement des résines résols, typiquement comprises entre 180 et 230 °C, et
- n'est de préférence pas classé parmi les agents chimiques cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR).

La Demanderesse a testé un grand nombre de composés organiques,
25 en particulier des acides aminés, (poly)aldéhydes, polyols aromatiques et non aromatiques et hydrates de carbone, mais seuls les polyols aromatiques hydrosolubles se sont avérés suffisamment efficaces pour stabiliser les résines phénoliques aminées en solution concentrée dans l'eau pendant au moins 14 jours.

30 Les inventeurs ont constaté que certains composés aromatiques polyhydroxylés étaient même des agents stabilisants plus efficaces que l'urée ce qui permet d'en utiliser moins et de compenser avantageusement au moins

en partie le coût plus élevé de ces composés en comparaison de celui de l'urée.

La présente invention a par conséquent pour objet une résine résol stabilisée comprenant

- 5 (a) de l'eau,
- (b) une résine phénolique aminée hydrosoluble, constituée de préférence essentiellement de condensats phénol-formaldéhyde (PF) et de condensats phénol-formaldéhyde-amine (PFA), et
- (c) un polyol aromatique hydrosoluble, en tant qu'agent solubilisant de la
- 10 résine phénolique aminée hydrosoluble.

Elle a également pour objet une composition aqueuse de liant, préparée à partir de la résine résol stabilisée par dilution et ajout d'additifs courants. Cette composition aqueuse de liant comprend donc de l'eau (de dilution), la résine résol stabilisée définie ci-dessus, et un ou plusieurs additifs choisis

15 parmi les agents de couplage, les huiles ou émulsions anti-poussières, les agents hydrophobants et les accélérateurs de la réaction de durcissement.

L'invention a enfin pour objet un procédé de fabrication d'un produit isolant à base de fibres organiques ou minérales utilisant la composition aqueuse de liant, ainsi qu'un produit isolant obtenu par ce procédé, dans

20 lequel les fibres organiques ou minérales sont liées entre elles par un liant insoluble et infusible obtenu par durcissement des ingrédients de la composition aqueuse de liant.

Tout au long de la description de la présente invention il convient de faire la différence entre

- 25 - la résine phénolique aminée, obtenue par condensation de phénol, de formaldéhyde et d'amine en milieu basique et qui est exempte de condensats urée-formaldéhyde (UF),
- la résine résol stabilisée qui contient la résine phénolique aminée, de l'eau, et l'agent solubilisant, et
- 30 la composition de liant préparée par dilution de la résine résol stabilisée et ajout des additifs connus tels qu'agents de couplage, agents anti-poussières, agents hydrophobes et catalyseurs ou accélérateurs.

La résine résol stabilisée est donc la résine concentrée, issue de la synthèse, qui sera conservée, transportée, commercialisée et utilisée en tant que composant thermodurcissable pour la préparation de la composition aqueuse de liant, peu de temps avant la mise en œuvre du procédé de fabrication.

Elle contient avantageusement

- de 75 à 99 % en poids, de préférence de 80 à 97 % en poids, en particulier de 85 à 95 % en poids, de résine phénolique aminée hydrosoluble, et
- de 1 à 25 % en poids, de préférence de 3 à 20 % en poids, en particulier 5 à 15 % en poids d'un polyol aromatique hydrosoluble,

ces pourcentages étant rapportés au poids sec total de la résine résol stabilisée.

Sa teneur en eau est généralement comprise entre 30 et 60 %, de préférence entre 35 et 55 % en poids et en particulier entre 40 et 50 % en poids.

L'expression « un polyol aromatique hydrosoluble » utilisée pour décrire l'agent solubilisant englobe aussi bien les composés purs, utilisés seuls, que les mélanges de deux ou plusieurs polyols aromatiques hydrosolubles.

La résine contient également de faibles quantités de sel résultant de la neutralisation du catalyseur (base forte telle que NaOH ou KOH) par un acide, par exemple l'acide sulfamique, à la fin de la synthèse de la résine.

L'adjectif « stabilisé » se rapportant à la résine résol signifie dans la présente invention que la résine reste pendant au moins 14 jours de conservation à une température de 12 à 18 °C sous forme de solution limpide, exempte de précipité, et qu'elle conserve pendant cette période une diluabilité dans l'eau d'au moins 1000 %.

L'agent solubilisant utilisé dans la présente invention pour remplacer au moins partiellement l'urée, utilisée jusqu'ici, est choisi parmi les polyols aromatiques hydrosolubles qui ne font de préférence pas partie des composés chimiques cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). La liste des composés chimiques CMR est celle qui figure en annexe VI, du règlement CE No 1272/2008.

On considère dans la présente demande que les polyols aromatiques

hydrosolubles sont ceux ayant une solubilité dans l'eau à 20 °C supérieure à 20 g/L, de préférence supérieure à 50 g/L.

Le caractère aromatique est un aspect important des agents solubilisants utilisés dans la présente invention. La Demanderesse a en effet
5 testé un certain nombre de composés polyhydroxylés non aromatiques tels que le glycérol, les hydrates de carbone et les sucres hydrogénés (alditols) qui sont bien solubles dans l'eau et non classés CMR, mais sont inefficaces pour stabiliser la résine phénolique, c'est-à-dire pour préserver la diluabilité de la résine pendant au moins 14 jours de conservation à une température de 12 –
10 18 °C et empêcher sa cristallisation en cas de stockage à basse température (3°C). Il est probable que le caractère aromatique des polyols augmente leur affinité pour la résine phénolique, elle-même aromatique, et accroît ainsi la solubilité de celle-ci dans l'eau.

Les agents solubilisants utilisés dans la présente invention comportent
15 au moins deux groupes hydroxyle. Les groupes hydroxyle sont de préférence situés directement sur le noyau aromatique. L'agent solubilisant peut comporter un noyau aromatique monocyclique (benzène) ou polycyclique (naphtalène, anthracène). Il est avantageusement monocyclique ou bicyclique, de préférence monocyclique, et porte au moins deux, de
20 préférence deux ou trois fonctions hydroxyle, situées directement sur le noyau aromatique.

On peut citer à titre d'exemples de composés aromatiques polyhydroxylés utilisables en tant qu'agent solubilisant dans la présente invention les polyphénols non-substitués comme le résorcinol, le
25 phloroglucinol et le pyrocathécol, les polyphénols substitués portant des substituants aldéhyde, acide carboxylique, alkyle et éther, tels que l'acide gallique, l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque, le 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, le 2-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, le 4-methoxybenzene-1,2-diol, le 4-methoxybenzene-1,3-diol et leurs mélanges.

30 Parmi ceux-ci le résorcinol et le phloroglucinol sont particulièrement préférés. En effet, ces composés sont capables à la fois de solubiliser la résine phénolique aminée dans l'eau et de piéger les traces de formaldéhyde libre (moins de 0,2 %) qui pourraient être présentes dans la résine phénolique aminée à la fin de la synthèse. De manière connue, le résorcinol et le
35 phloroglucinol sont en effet capables de réagir avec le formaldéhyde et de

former des composés aromatiques à fonction(s) méthylol capables de réagir avec les condensats PF et PFA de la résine phénolique.

Lorsque le ou les polyol(s) aromatique(s) hydrosoluble(s) utilisé(s) sont capables de réagir avec le formaldéhyde, l'ajout d'urée à la résine résol est en principe superflu et la résine résol stabilisée de la présente invention est alors
5 de préférence exempte d'urée. L'absence totale d'urée garantit en effet l'absence d'émanations d'ammoniac (NH_3) pendant l'étape de durcissement thermique du liant et au cours de l'utilisation du produit d'isolation fabriqué.

Lorsqu'on utilise un agent solubilisant qui, contrairement au résorcinol,
10 n'est pas capable de piéger les traces de formaldéhyde, il peut être utile d'ajouter à la résine résol à stabiliser une faible quantité d'urée. Cet ajout peut se faire avant ou après l'ajout de l'agent solubilisant aromatique polyhydroxylé, mais doit se faire *après* la fin de la synthèse de la résine phénolique aminée constituée essentiellement de condensats PF et PFA, c'est-à-dire après
15 refroidissement et neutralisation de la solution réactionnelle. Il convient en effet d'éviter la formation de condensats urée-formaldéhyde pendant la synthèse de la résine.

Bien que, grâce à la présente invention, il soit techniquement possible de se passer totalement d'urée, l'ajout de cette dernière à la résine résol reste
20 souvent intéressant d'un point de vue économique.

Lorsqu'on utilise à la fois de l'urée et un polyol aromatique hydrosoluble en tant qu'agent solubilisant, la résine contient avantageusement moins de 15 % en poids, par exemple de 0,1 à 15 % en poids, de préférence moins de 10 % en poids, par exemple de 0,5 à 10 % en poids, en particulier moins de 5 %
25 en poids, par exemple 1 à 5 % en poids d'urée, rapporté au poids sec total de la résine résol stabilisée (résine phénolique aminée + polyol aromatique + urée).

Le rapport en poids urée/polyol aromatique est alors généralement compris entre 1/4 et 3/1, de préférence entre 1/3 et 2/1, en particulier entre 1/2
30 et 1.

La résine phénolique utilisée dans la présente invention contient des fonctions amine basiques (protonables) et est stable en milieu acide.

Ces résines phénoliques à fonctions amine sont connues et leur préparation est décrite en détail dans les demandes WO2008/043960 et
35 WO2008/043961 de la Demanderesse. Elles sont essentiellement constituées

de condensats phénol/formaldéhyde (PF) et phénol/formaldéhyde/amine (PFA) et se distinguent notamment par l'absence de condensats urée-formaldéhyde (UF). Comme expliqué en introduction, ces condensats urée-formaldéhyde sont présents en quantités importantes dans de nombreuses autres résines phénoliques de l'état de la technique et présentent une stabilité thermique insuffisante, libérant du formaldéhyde et de l'ammoniac par décomposition thermique.

La résine résol stabilisée de la présente invention présente avantageusement un pH compris entre 1,0 et 6,5, de préférence entre 1,5 et 5,5, plus préférentiellement entre 1,6 et 5,0.

Les compositions aqueuses de liant préparées par dilution de la résine résol stabilisée avec de l'eau présentent généralement un pH moins acide que les résines résol, typiquement compris entre 3 et 7, en particulier entre 3,5 et 6,5, ce qui est avantageux pour prévenir la corrosion des installations de fabrication des produits isolants. L'eau de dilution utilisée pour la préparation des compositions de liant à partir de la résine résol stabilisée peut provenir en partie des eaux de lavage recyclées des installations de fabrication du produit isolant.

La composition de liant de la présente demande contient donc de l'eau, une résine résol stabilisée et un ou plusieurs additifs, utilisés couramment dans le domaine des produits isolants à base de laine minérale.

Ces additifs sont choisis entre autres parmi les agents de couplage, notamment les silanes fonctionnels tels que les aminosilanes ou époxysilanes, les huiles ou émulsions d'huile anti-poussières, en particulier les huiles minérales, les agents hydrophobants tels que les polyorganosiloxanes (silicones) réactifs ou non, et les accélérateurs de la réaction de durcissement.

Au moment de l'application sur les fibres, la composition de liant a de préférence une teneur en matières sèches comprise entre 2 et 25 % en poids, de préférence entre 3 et 15 % en poids. Elle contient donc de 75 à 98 % en poids, en particulier de 85 à 97 % en poids d'eau.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition aqueuse de liant est exempte d'urée.

La composition de liant est appliquée en une quantité telle que la teneur en liant insoluble et infusible du produit final obtenu après durcissement

thermique, soit comprise entre 2 % et 20 % en poids, de préférence entre 3 % et 15 % en poids, en particulier entre 4 et 12 % en poids.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un produit isolant à base de fibres minérales ou organiques. Ce procédé
5 comprend les étapes successives suivantes

- l'application d'une composition aqueuse de liant selon l'invention sur des fibres minérales ou organiques, de préférence des fibres minérales, et
- le chauffage des fibres encollées par la composition aqueuse de liant de manière à évaporer la phase volatile de la composition aqueuse de liant et
10 à réaliser le durcissement thermique du résidu non volatil, ou l'emballage des fibres minérales ou organiques encollées avec la composition aqueuse de liant non-durcie en vue du stockage et/ou transport.

Les fibres minérales sont avantageusement choisies parmi les fibres de laine minérale, notamment de laine de verre ou de roche.

15 Lorsque le produit d'isolation est un produit à base de laine minérale, la composition de liant est projetée par pulvérisation sur les fibres minérales à la sortie du dispositif de centrifugation (fibrage) et avant la collecte des fibres minérales sur l'organe récepteur (formage) sous la forme d'une nappe de fibres qui est ensuite traitée dans une étuve à une température permettant la
20 réticulation de ingrédients réactifs et la formation d'un liant infusible (cuisson). Cette étape de réticulation/durcissement thermique se fait par chauffage à une température supérieure ou égale à 180°C, de préférence comprise entre 190 °C et 220 °C, pendant une durée comprise entre 20 secondes et 300 secondes, de préférence entre 30 et 250 secondes.

25 Lorsque le produit d'isolation est un produit à base de fibres organiques, telles que des fibres d'origine végétale, par exemple des fibres cellulosiques, ou d'origine animale, par exemple de la laine, la température de cuisson est généralement inférieure à celle utilisée pour la cuisson de produits à base de fibres minérales afin de préserver les fibres organiques d'une éventuelle
30 dégradation thermique. Les températures de cuisson sont par exemple comprises entre 150 et 200 °C. La durée de cuisson est généralement

comprise entre plusieurs minutes et plusieurs dizaines de minutes, par exemple entre 5 et 50 minutes, de préférence entre 10 et 30 minutes.

Dans le procédé de la présente invention la cuisson des fibres minérales ou organiques peut se faire immédiatement après application de la composition de liant sur les fibres et collecte des fibres encollées sur un tapis transporteur, par exemple par passage dans une étuve thermostatée à la température de cuisson souhaitée.

Le procédé de la présente demande couvre également un mode de réalisation où le matelas de fibres encollées n'est pas cuit immédiatement mais est conditionné, par exemple partiellement séché, coupé, comprimé, mis en forme et emballé, en vue d'une étape de cuisson séparée de l'étape de fabrication du matelas de fibres encollées.

Le matériau d'emballage doit être choisi de manière à permettre le stockage et/ou le transport de ces produits intermédiaires (fibres encollées d'un liant non-durci) en vue d'une étape de procédé supplémentaire, mise en œuvre ultérieurement ou dans un endroit différent, et comprenant le durcissement thermique du liant, éventuellement après formage du produit intermédiaire, par exemple dans un moule.

Le matériau d'emballage est de préférence un film en matière plastique.

Exemples

Synthèse de résine résol non stabilisée

Dans un réacteur de 2 litres surmonté d'un condenseur et équipé d'un système d'agitation, on introduit 380 g de phénol (4 moles), 313 g de paraformaldéhyde, utilisé en tant que source de formaldéhyde (10 moles), et 367 g d'eau (rapport molaire paraformaldéhyde/phénol égal à 2,5) et on chauffe le mélange à 45°C sous agitation.

On ajoute ensuite régulièrement sur une période de 30 minutes 53,2 g d'une solution de soude à 50% (soit 7% en poids par rapport au phénol), puis on élève progressivement la température à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant 80 minutes.

Ensuite, on diminue progressivement, sur une période de 30 minutes la température à 60°C en ajoutant simultanément au mélange réactionnel, de manière régulière, 71,5 g de monoéthanolamine (1,17 moles). On maintient la température à 60°C pendant 15 minutes, on refroidit le mélange jusqu'à 35°C

environ en 30 minutes et on ajoute de l'acide sulfamique solide, en 60 minutes, jusqu'à ce que le pH soit égal à 5,0. On utilise ensuite de l'acide sulfamique en solution à 15% pour abaisser le pH à 4,5. On ajuste si nécessaire la teneur pondérale en matières solides de la résine liquide à 58% avec de l'eau.

- 5 La résine obtenue a l'aspect d'une composition aqueuse limpide : elle présente un taux de formaldéhyde libre égal à 0,1%, un taux de phénol libre égal à 0,5% (ces taux étant exprimés par rapport au poids total de liquide) et une diluabilité supérieure à 2000%. Elle est appelée résine résol non stabilisée.

10 Préparation des résines résols stabilisées

- On divise la résine résol non stabilisée en plusieurs lots et on ajoute à chaque lot un agent stabilisant à tester en une quantité égale à 20 parts pour 80 parts de poids sec de résine, pour ceux dont la solubilité est suffisante, et en une quantité égale à 10 parts en poids pour 80 parts de poids sec de résine
15 résol non stabilisée pour ceux qui ont une solubilité insuffisante (voir Tableau 1). On agite à température ambiante jusqu'à dissolution complète de manière à obtenir des résines résols dites « stabilisées » dont il s'agit d'évaluer la stabilité.

- On prépare également deux lots de résine résol stabilisée en ajoutant
20 dans les mêmes conditions respectivement 5 parts de résorcinol et 5 parts de phloroglucinol à 80 parts de résine résol non stabilisée.

Diluabilité

- On évalue la diluabilité dans le temps des différentes résines résols préparées de la manière suivante : 10 mL de la résine sont versés dans un
25 flacon erlenmeyer de 250mL. On ajoute 10 mL d'eau, on agite et on vérifie si un trouble apparaît ou non. Lorsque la solution reste limpide on ajoute à nouveau 10 ml d'eau, on agite et on évalue à nouveau la limpidité de la solution. On répète ce cycle jusqu'à ce qu'un trouble permanent apparaît (diluabilité = (nombre d'ajouts + 1) x 100) ou lorsqu'on a ajouté 19 fois 10 mL
30 d'eau sans apparition d'un trouble. Dans ce dernier cas la résine présente une diluabilité de 2000 % et on considère qu'elle est diluable à l'infini.

Stabilité à la cristallisation

- Pour évaluer la stabilité à la cristallisation des résines résols, on verse 20 mL de résine dans un pilulier en verre et on les conserve à 3°C en vérifiant
35 à intervalles réguliers l'apparition ou l'absence de cristaux. La stabilité à la

cristallisation est définie comme le nombre de jours de conservation à 3°C sans apparition de cristaux blancs sur le fond du pilulier.

Taux de formaldéhyde libre

Le taux de formaldéhyde libre des résines résols est également évalué afin de vérifier la capacité de l'agent stabilisant à réagir avec le formol résiduel (fonction d'agent de piégeage du formaldéhyde).

Pour cela on prélève dans une fiole jaugée de 100 mL, environ 1 g de résine résole et on note précisément la masse m prélevée. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le taux de formol est déterminé en utilisant un colorimètre LANGE DR6000 muni d'un kit de quantification formol LCK 325 en suivant les préconisations du fournisseur.

La mesure est effectuée sur 1 mL de l'échantillon prélevé dans la fiole de préparation. Le résultat A obtenu par le colorimètre est donné en mg/L. Le taux de formaldéhyde libre est calculé de la façon suivante :

$$\% \text{ de formaldéhyde libre} = (A \times 0,1)/m \times 100$$

Le taux de formaldéhyde libre est donné en % de l'échantillon, exprimé à $\pm 0,01\%$. Tout résultat inférieur à $0,01\%$ est noté $< 0,01\%$.

Emissions d'ammoniac

Enfin, les émissions d'ammoniac à la cuisson des différentes résines résols sont évaluées en effectuant des simulations de pollution en laboratoire. Une solution de résine résol correspondant à 1g de matières sèches, préalablement diluée jusqu'à un taux de matières sèches de 30%, est introduite dans un flacon à fond plat en verre d'une contenance de 1 L. L'entrée d'un plongeur est branchée sur le flacon à fond plat de manière à balayer la surface de l'échantillon d'un débit d'air de 1 L/min. L'ensemble est placé dans une étuve ventilée préchauffée à 215°C. La sortie du plongeur est reliée à trois barboteurs disposés en série à l'extérieur de l'étuve contenant chacun 100 mL d'une solution d'acide sulfurique 0,02 N. Après une heure de cuisson, le contenu des barboteurs est analysé par chromatographie ionique afin de quantifier la quantité d'ammoniac piégé.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le Tableau 1 ci-après pour l'ensemble des substances testées en tant qu'agent stabilisant, candidats potentiels pour le remplacement de l'urée.

[Table 1]

Substance testée en tant qu'agent stabilisant	Parts de substance testée pour 80 parts de résine	Taux de formaldéhyde libre (%)	Nombre de jours de diluabilité > 1000 %	Nombre de jours sans formation de cristaux	Emission d'ammoniac (mg/m ³)
-	-	0,11	16	<10	< limite détection
résorcinol	20	< 0,01	41	>30	17
résorcinol	5	< 0,01	22	15	12
phloroglucinol	5	< 0,01	24	10	6
urée	20	< 0,01	24	14	310
dextrose	20	0,09	14	<10	< limite détection
sorbitol	20	0,10	16	<10	< limite détection
éthanol	20	0,15	16	-	2,5
phénoxyéthanol	20	< 0,01	17	-	17
glycine	10	0,09	15	6	13
alanine	10	Formation d'un gel après 48 heures			
téréphtaldéhyde	10	0,09	0	5	6

De tous les composés organiques évalués, seuls le résorcinol et le phloroglucinol possèdent un pouvoir stabilisant de la résine résol au moins égal, voire supérieur à celui de l'urée : une diluabilité supérieure à 1000 % et une stabilisation à la cristallisation sur une période équivalente ou plus longue sont en effet observées.

Le résorcinol et le phloroglucinol sont également capables, comme l'urée, de réagir avec le formaldéhyde libre contenu dans la résine résol non stabilisée. Lorsqu'on compare le résorcinol et le phloroglucinol à l'urée, on constate que les émissions d'ammoniac sont fortement réduites (de 310 mg/m³ à moins de 20 mg/m³).

REVENDICATIONS

1. Résine résol stabilisée comprenant
 - de l'eau,
 - une résine phénolique aminée hydrosoluble et
 - 5 - un polyol aromatique hydrosoluble, en tant qu'agent solubilisant de la résine phénolique aminée hydrosoluble.
2. Résine résol stabilisée selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient
 - de 75 à 99 % en poids, de préférence de 80 à 97 % en poids, en particulier
 - 10 de 85 à 95 % en poids, de résine phénolique aminée hydrosoluble,
 - de 1 à 25 % en poids, de préférence de 3 à 20 % en poids, en particulier de 5 à 15 % en poids d'un polyol aromatique hydrosoluble,
 - ces pourcentages étant rapportés au poids sec total de la résine résol stabilisée.
- 15 3. Résine résol stabilisée, selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polyol aromatique hydrosoluble est un composé comportant un noyau aromatique monocyclique ou bicyclique, de préférence monocyclique, portant au moins deux fonctions hydroxyle situées directement sur le noyau aromatique.
- 20 4. Résine résol stabilisée selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le polyol aromatique hydrosoluble est choisi dans le groupe constitué de résorcinol, phloroglucinol, pyrocathécol, acide gallique, acide 3,4-dihydroxybenzoïque, acide 2,4-dihydroxybenzoïque, 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, 4-méthoxybenzene-1,2-diol, 4-méthoxy-
- 25 benzene-1,3-diol et les mélanges de ces composés.
5. Résine résol stabilisée selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le polyol aromatique hydrosoluble est choisi dans le groupe formé par le résorcinol et le phloroglucinol.
6. Résine résol stabilisée selon l'une des revendications précédentes,
- 30 caractérisée par le fait qu'elle contient en outre de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids, en particulier de 1 à 5 % en poids d'urée, rapporté au poids sec total de la résine résol stabilisée.
7. Résine résol stabilisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle est exempte d'urée.

8. Résine résol stabilisée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la résine phénolique aminée hydrosoluble est constituée essentiellement de condensats phénol-formaldéhyde et de condensats phénol-formaldéhyde-amine.

5 9. Résine résol stabilisée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 1,0 et 6,5, de préférence entre 1,5 et 5,5, plus préférentiellement entre 1,6 et 5,0.

10 10. Composition aqueuse de liant comprenant de l'eau, une résine résol stabilisée selon l'une quelconque des revendications précédentes et un ou plusieurs additifs choisis parmi les agents de couplage, les huiles ou émulsions anti-poussières, les agents hydrophobants et les accélérateurs de la réaction de durcissement.

11. Composition aqueuse de liant selon la revendication 10, caractérisée par le fait qu'elle contient de 75 à 98 % en poids d'eau.

15 12. Composition aqueuse de liant selon la revendication 10 ou 11, caractérisée par le fait qu'elle est exempte d'urée.

13. Procédé de fabrication d'un produit isolant à base de fibres minérales ou organiques, comprenant

20 - l'application d'une composition aqueuse de liant selon l'une quelconque des revendications 10 - 12 sur des fibres minérales ou organiques, de préférence des fibres minérales, et

25 - le chauffage des fibres encollées par la composition aqueuse de liant de manière à évaporer la phase volatile de la composition aqueuse de liant et à réaliser le durcissement thermique du résidu non volatil, ou l'emballage des fibres minérales ou organiques encollées avec la composition aqueuse de liant non-durcie en vue du stockage et/ou transport.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les fibres minérales sont choisies parmi les fibres de laine minérale, notamment de laine de verre ou de roche.

30 15. Produit isolant à base de fibres organiques ou minérales, obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 et 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/051191**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C03C 25/34(2006.01)i; *C09J 161/34*(2006.01)i; *D04H 1/4209*(2012.01)i; *D04H 1/4218*(2012.01)i; *D04H 1/64*(2012.01)i;
C08G 8/10(2006.01)n; *C08G 14/06*(2006.01)n

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)

D04H; C03C; C08G; C09J

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015152284 A1 (GIGNOUX VINCENT [FR] ET AL) 04 June 2015 (2015-06-04) cited in the application claim 1 paragraph [0001] - paragraph [0004] example 1	1-15
Y	US 2009304919 A1 (WAGNER EVA [DE] ET AL) 10 December 2009 (2009-12-10) paragraph [0083] table 1 claims examples	1-15



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

21 October 2021

Date of mailing of the international search report

02 November 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Mader, Margarita

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2021/051191

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2015152284	A1	04 June 2015	AU	2007306224	A1	17 April 2008
				BR	PI0719244	A2	16 June 2015
				CA	2665619	A1	17 April 2008
				CN	101553513	A	07 October 2009
				CO	6170365	A2	18 June 2010
				DK	2079770	T3	23 June 2014
				EP	2079770	A1	22 July 2009
				ES	2466668	T3	10 June 2014
				FR	2907122	A1	18 April 2008
				JP	5450070	B2	26 March 2014
				JP	2010506025	A	25 February 2010
				KR	20090077775	A	15 July 2009
				PL	2079770	T3	29 August 2014
				RU	2009117442	A	20 November 2010
				UA	95314	C2	25 July 2011
				US	2010001225	A1	07 January 2010
				US	2015152284	A1	04 June 2015
				WO	2008043960	A1	17 April 2008
				ZA	200903195	B	28 April 2010
US	2009304919	A1	10 December 2009	AU	2006316474	A1	31 May 2007
				BR	PI0619394	A2	04 October 2011
				CA	2632163	A1	31 May 2007
				CN	101316893	A	03 December 2008
				DE	102005056792	A1	31 May 2007
				DE	102005063381	A1	31 May 2007
				EA	200801478	A1	27 February 2009
				EP	1957580	A1	20 August 2008
				JP	5579386	B2	27 August 2014
				JP	2009517514	A	30 April 2009
				KR	20080072008	A	05 August 2008
				UA	93695	C2	10 March 2011
				US	2009304919	A1	10 December 2009
				WO	2007060237	A1	31 May 2007
				ZA	200804533	B	29 April 2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051191

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C25/34 C09J161/34 D04H1/4209 D04H1/4218 D04H1/64 ADD. C08G8/10 C08G14/06		
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) D04H C03C C08G C09J		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2015/152284 A1 (GIGNOUX VINCENT [FR] ET AL) 4 juin 2015 (2015-06-04) cité dans la demande revendication 1 alinéa [0001] - alinéa [0004] exemple 1	1-15
Y	US 2009/304919 A1 (WAGNER EVA [DE] ET AL) 10 décembre 2009 (2009-12-10) alinéa [0083] tableau 1 revendications exemples	1-15
☐ 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 21 octobre 2021		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/11/2021
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mader, Margarita

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051191

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015152284 A1	04-06-2015	AU 2007306224 A1	17-04-2008
		BR PI0719244 A2	16-06-2015
		CA 2665619 A1	17-04-2008
		CN 101553513 A	07-10-2009
		CO 6170365 A2	18-06-2010
		DK 2079770 T3	23-06-2014
		EP 2079770 A1	22-07-2009
		ES 2466668 T3	10-06-2014
		FR 2907122 A1	18-04-2008
		JP 5450070 B2	26-03-2014
		JP 2010506025 A	25-02-2010
		KR 20090077775 A	15-07-2009
		PL 2079770 T3	29-08-2014
		RU 2009117442 A	20-11-2010
		UA 95314 C2	25-07-2011
		US 2010001225 A1	07-01-2010
		US 2015152284 A1	04-06-2015
		WO 2008043960 A1	17-04-2008
		ZA 200903195 B	28-04-2010
US 2009304919 A1	10-12-2009	AU 2006316474 A1	31-05-2007
		BR PI0619394 A2	04-10-2011
		CA 2632163 A1	31-05-2007
		CN 101316893 A	03-12-2008
		DE 102005056792 A1	31-05-2007
		DE 102005063381 A1	31-05-2007
		EA 200801478 A1	27-02-2009
		EP 1957580 A1	20-08-2008
		JP 5579386 B2	27-08-2014
		JP 2009517514 A	30-04-2009
		KR 20080072008 A	05-08-2008
		UA 93695 C2	10-03-2011
		US 2009304919 A1	10-12-2009
		WO 2007060237 A1	31-05-2007
		ZA 200804533 B	29-04-2009