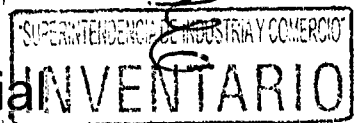




Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD DE

PCT

**PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL**

09-36771

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: RESINA FENOLICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACION,
COMPUESTO DE ENCOLADO PARA FIBRAS MINERALES
Y PRODUCTOS RESULTANTES

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C08G 14/06, C08L 61/34,
C09J 161/34

71. SOLICITANTE: SAINT-GOBAIN ISOVER

DOMICILIO: 18, Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie,
FRANCIA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C.,

13 ABR. 2009

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

**REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION
DEL TRÁMITE**

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ()	(X)	(/)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	(X)	(/)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	(/)
- Descripción de la invención	(X)	(/)
- Dibujos de ser estos pertinentes	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	(X)	(/)

COMPLETA (X) INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

EZQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica del Esquema de Trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma responsable: _____

Fecha: _____

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I

☒ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: SAINT-GOBAIN ISOVER

Dirección: 18, Avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie
FRANCIA

Nacionalidad o Domicilio: Courbevoie
FRANCIA
Lugar de Constitución: FRANCIA

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 610 7420 Fax: 610 0706

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐
Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

VINCENT GIGNOUX
16 Cours Boutteville
60300 Senlis
FRANCIA

OLIVIER PONS Y MOLL
256 Rue de Crevecoeur
Hameau de Ronquerolles
60600 Agnetz
FRANCIA

SERGE TETART
2 bis, Rue du 11 Novembre
60740 Saint-Maximin
FRANCIA

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/FR2007/052121

Fecha 11/10/2007

Publicación Internacional No. WO 2008/043961 A1

Fecha 17/04/2008

⑥

Título (54)

RESINA FENOLICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACION, COMPUESTO DE
ENCOLADO PARA FIBRAS MINERALES Y PRODUCTOS RESULTANTES

⑦

Clasificación Internacional (51)

C08G 14/06, C08L 61/34, C09J 161/34

⑧

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

FR

(32) Fecha

11/10/2006

(31) Número de Solicitud

0654200

⑨

Comprobantes de pago Nos.

09-27,261 Y 09-27,263

Fecha

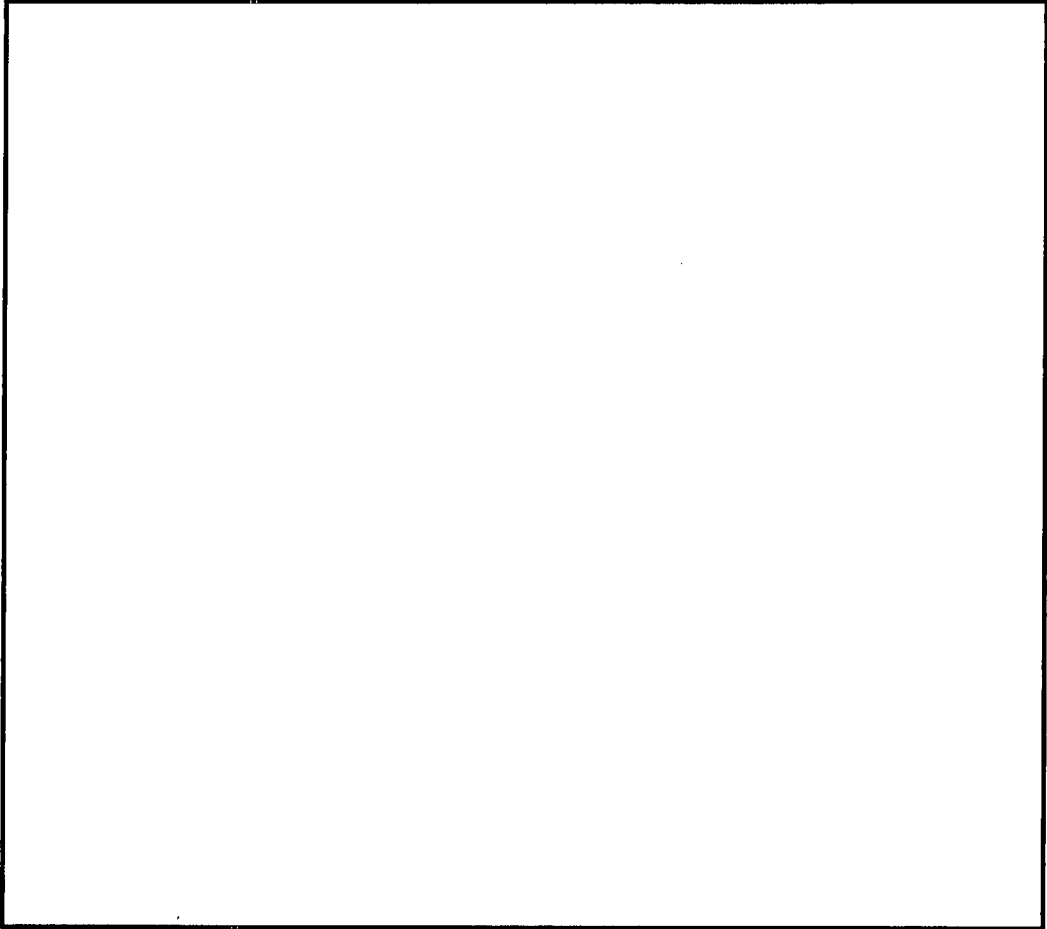
ABRIL 8 DE 2009

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10 Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA: *Margarita Castellanos*
C.C. No. 39'779.654 Usaquéen - TPA 70.819 C.S.J.

13 ABR. 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 27,261
FECHA : ABRIL 8 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-036771- -00000-0000

Fecha: 2009-04-13 14:53:56 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105793763	08/04/2009	3,588,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

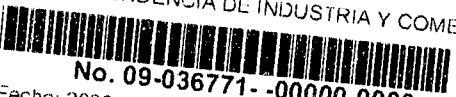
RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 27,263
FECHA : ABRIL 8 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 09-036771- -00000-0000
Fecha: 2009-04-13 14:53:56 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Evg: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 50

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105793763	08/04/2009	3,588,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	100,000.00
		TOTAL :	\$ 100,000.00

SON: CIENTO MIL PESOS

RESPONSABLE :  _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 avril 2008 (17.04.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/043961 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 14/06 (2006.01) C09J 161/34 (2006.01)
C08L 61/34 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/052121

(22) Date de dépôt international :
11 octobre 2007 (11.10.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0654200 11 octobre 2006 (11.10.2006) FR

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

(72) Inventeurs; et

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

(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 :

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

(54) Title: PHENOLIC RESIN, PREPARATION METHOD, SIZING COMPOSITION FOR MINERAL FIBRES AND RESULT-
ING PRODUCTS

(54) Titre : RESINE PHENOLIQUE, PROCEDE DE PREPARATION, COMPOSITION D'ENCOLLAGES POUR FIBRES MI-
NÉRALES ET PRODUITS RESULTANTS

(57) Abstract: The present invention relates to a liquid phenolic resin intended to be incorporated into the constitution of a sizing
composition for mineral fibres, which is mainly composed of phenol/formaldehyde and phenol/formaldehyde/amine condensates,
has a dilutability in water, at 20°C, at least equal to 1000%, and has a free formaldehyde content less than or equal to 0.3% and a free
phenol content less than or equal to 0.520%, the contents being expressed by total weight of liquid. Another subject of the invention
is a process for manufacturing said resin, the sizing composition containing the resin and the insulating products based on mineral
fibres sized by means of the aforementioned sizing composition.

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

WO 2008/043961 A1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

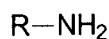
15 De préférence, la résine présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,2 % du poids total de liquide, avantageusement inférieur ou égal 0,1 %.

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

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

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

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



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

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

L'amine primaire préférée est la monoéthanolamine.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

EXEMPLE 1

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

On ajoute régulièrement en 30 minutes 52,7 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 7 % en poids par rapport au phénol), puis on élève la température progressivement à 70°C en 30 minutes et on la maintient pendant 10 80 minutes de manière à atteindre un taux de conversion du phénol égal à 93 %.

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

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

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

EXEMPLE 2 (COMPARATIF)

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

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 564,66 g de phénol (6 moles) et 1217,43 g de formaldéhyde (15 moles) en solution aqueuse à 37% (rapport molaire formaldéhyde/phénol égal à 2,3) et on chauffe le mélange à 30 45°C sous agitation.

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

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

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

EXEMPLE 3 (COMPARATIF)

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

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

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

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

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

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

30

REVENDICATIONS

1. Résine liquide, destinée à entrer dans la constitution d'une composition d'encollage pour fibres minérales, constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol-formaldéhyde-amine et présentant une diluabilité à l'eau, à 20°C, au moins égale à 1000 %, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,3 % et un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide.
2. Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,2 % en poids total de liquide, de préférence inférieur ou égal à 0,1 %.
3. Résine selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que l'amine est une amine primaire de formule
- $$R-NH_2$$
- dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique renfermant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 6 atomes de carbone.
4. Résine selon la revendication 3, caractérisée en ce que le groupe hydrocarboné R porte au moins un radical hydroxyle.
5. Résine selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'amine est la monoéthanolamine.
6. Résine selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de formaldéhyde libre inférieur à 0,2 %, un taux de phénol inférieur à 0,4 % et une diluabilité à l'eau supérieure ou égale à 2000 %.
7. Procédé de préparation d'une résine constituée essentiellement de condensats de phénol-formaldéhyde et de phénol-formaldéhyde-amine, présentant une diluabilité à l'eau, à 20°C, au moins égale à 1000 %, un taux de formaldéhyde libre inférieur ou égal à 0,3 % et un taux de phénol libre inférieur ou égal à 0,5 %, les taux étant exprimés en poids total de liquide, consistant à faire réagir du phénol et du formaldéhyde dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1, en présence d'un catalyseur basique, à refroidir le mélange réactionnel et à introduire dans ledit mélange réactionnel,

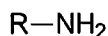
au cours du refroidissement, une amine qui réagit avec le formaldéhyde et le phénol libres selon la réaction de Mannich, caractérisé en ce que l'on utilise une amine primaire introduite dès le début du refroidissement et que l'on maintient le mélange réactionnel à la température d'introduction pendant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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

19

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G14/06 C08L61/34 C09J161/34		International application No PCT/FR2007/052121
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) C08G C08L 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 480 778 A2 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 15 April 1992 (1992-04-15) cited in the application page 5, line 20 - line 24; claims 1-29; example 2	1-19
A	FR 2 842 815 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 30 January 2004 (2004-01-30) claims 1-21; examples 1,2	1-19
☐ 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 document 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 12 mars 2008		Date of mailing of the international search report 20/03/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Glanddier, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/052121

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0480778	A2	15-04-1992	AT 150039 T 15-03-1997
			AU 638859 B2 08-07-1993
			AU 8164691 A 16-04-1992
			BR 9104285 A 02-06-1992
			CA 2053030 A1 13-04-1992
			CS 9103097 A3 15-04-1992
			DE 69125087 D1 17-04-1997
			DE 69125087 T2 16-10-1997
			DK 480778 T3 22-09-1997
			DZ 1529 A1 13-09-2004
			ES 2101732 T3 16-07-1997
			FI 914806 A 13-04-1992
			FR 2667865 A1 17-04-1992
			GR 3023707 T3 30-09-1997
			HU 61787 A2 01-03-1993
			IE 912578 A1 22-04-1992
			JP 4234452 A 24-08-1992
			MX 9101505 A2 04-05-1992
			NO 912944 A 13-04-1992
			NZ 239307 A 26-08-1992
			PL 292005 A1 01-06-1992
			PT 99214 A 30-09-1992
			SK 279681 B6 11-02-1999
			TR 26094 A 15-12-1994
			ZA 9106336 A 29-04-1992
FR 2842815	A	30-01-2004	AT 336530 T 15-09-2006
			AU 2003281682 A1 16-02-2004
			DE 60307661 T2 09-08-2007
			EP 1551892 A1 13-07-2005
			ES 2271635 T3 16-04-2007
			WO 2004011519 A1 05-02-2004
			US 2006128888 A1 15-06-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/052121

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08G14/06 C08L61/34 C09J161/34

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)

C08G C08L 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 480 778 A2 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 15 avril 1992 (1992-04-15) cité dans la demande page 5, ligne 20 - ligne 24; revendications 1-29; exemple 2	1-19
A	FR 2 842 815 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 30 janvier 2004 (2004-01-30) revendications 1-21; exemples 1,2	1-19

☐ 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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mars 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/03/2008

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glanddier, Anne

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2007/052121

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0480778	A2	15-04-1992	AT 150039 T	15-03-1997
			AU 638859 B2	08-07-1993
			AU 8164691 A	16-04-1992
			BR 9104285 A	02-06-1992
			CA 2053030 A1	13-04-1992
			CS 9103097 A3	15-04-1992
			DE 69125087 D1	17-04-1997
			DE 69125087 T2	16-10-1997
			DK 480778 T3	22-09-1997
			DZ 1529 A1	13-09-2004
			ES 2101732 T3	16-07-1997
			FI 914806 A	13-04-1992
			FR 2667865 A1	17-04-1992
			GR 3023707 T3	30-09-1997
			HU 61787 A2	01-03-1993
			IE 912578 A1	22-04-1992
			JP 4234452 A	24-08-1992
			MX 9101505 A2	04-05-1992
			NO 912944 A	13-04-1992
			NZ 239307 A	26-08-1992
			PL 292005 A1	01-06-1992
			PT 99214 A	30-09-1992
			SK 279681 B6	11-02-1999
			TR 26094 A	15-12-1994
			ZA 9106336 A	29-04-1992
FR 2842815	A	30-01-2004	AT 336530 T	15-09-2006
			AU 2003281682 A1	16-02-2004
			DE 60307661 T2	09-08-2007
			EP 1551892 A1	13-07-2005
			ES 2271635 T3	16-04-2007
			WO 2004011519 A1	05-02-2004
			US 2006128888 A1	15-06-2006

**(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE
COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**

**(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional**

**(43) Fecha de la publicación internacional
17 de abril de 2008 (17-04-2008)**

**(10) Número de publicación internacional
WO 2008/0439061 A1**

(51) Clasificación internacional de las patentes:

C08G 14/06 (2006.01)

C08L 61/34 (2006.01)

C09J 161/34 (2006.01)

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

(21) Número de solicitud internacional:
PCT/FR2007/052121

(22) Fecha del registro internacional:
11 de octubre de 2007 (11.10.2007)

(25) Idioma de registro:
Francés

(26) Idioma de publicación:
Francés

(30) Datos relativos a la prioridad:
0654200 11 de octubre de 2006 FR

(71) Depositante (para todos los Estados designados salvo US)
SAINT GOBAIN ISOVER (FR/FR);
Avenida de Alsace 18, F-92400 Courbevoie
(FR).

(72) Inventores, e

(75) Inventores / Depositantes (para US solamente):

GIGNOUX, Vincent (FR/FR); 16 Cours
Boutteville, F-60300 Senlis (FR)

TETART, Serge (FR/FR); 2 bis, calle 11
Novembre, F-60740 Saint-Maximin (FR)

PONS Y MOLL, Olivier (FR/FR); 256 calle de
Crèvecoeur, Hameau de Ronquerolles, F60600
Agnetz (FR)

(81) Estados designados (salvo indicación contraria, para todo título de protección nacional 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, FL, 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, YM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (salvo indicación contraria, para todo título de protección regional disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KF, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurásicos (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeos (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FL, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SL, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NF, SN, TD, TG)

Publicada:

- Con informe de búsqueda internacional
- Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada si se reciben modificaciones.

(54) Título: RESINA FENÓLICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN, COMPUESTO DE ENCOLADO PARA FIBRAS MINERALES Y PRODUCTOS RESULTANTES

(57) Resumen: La presente invención tiene por objeto una resina fenólica líquida destinada a entrar en la constitución de un compuesto de encolado para fibras minerales, que está constituida esencialmente por condensados de fenol-formaldehído y de fenol-formaldehído-amina, presenta una capacidad de dilución en agua, a 20°C, al menos igual al 1000%, y presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual al 0,3% y una tasa de fenol libre inferior o igual a 0,520%, estando las tasas expresadas en peso total de líquido. La misma tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación de dicha resina, el compuesto de encolado que contiene la resina, y los productos aislantes a base de fibras minerales encoladas por medio del compuesto de encolado mencionado.

RESINA FENÓLICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN, COMPUESTO DE ENCOLADO PARA FIBRAS MINERALES Y PRODUCTOS RESULTANTES

La invención se refiere a una resina fenólica destinada a entrar en la constitución de un compuesto de encolado para fibras minerales. Esta resina es obtenida por condensación de fenol, de formaldehído y de amina en presencia de un catalizador básico, y está caracterizada por una tasa reducida de formaldehído y de fenol libres.

La invención abarca un procedimiento de preparación de esta resina, el compuesto de encolado de las fibras minerales que contienen dicha resina, y los productos aislantes que de ella resulten.

Los productos de aislamiento a base de fibras minerales pueden estar formados a partir de fibras obtenidas por diferentes procedimientos, por ejemplo según la técnica conocida del hilado centrífugo externo o interno. El centrifugado consiste en introducir la materia en fusión (en general vidrio o una roca) en un dispositivo centrífugo que comprende una multitud de pequeños orificios, siendo la materia proyectada hacia la pared periférica del dispositivo bajo la acción de la fuerza centrífuga, y escapando en forma de filamentos. A la salida del dispositivo de centrifugado, los filamentos son estirados y arrastrados por una corriente gaseosa que tiene

una temperatura y una velocidad elevadas, hacia un órgano receptor para formar una capa de fibras.

Para garantizar el ensamblado de las fibras entre sí y permitir a la capa tener cohesión, se proyecta sobre las fibras, a la salida del dispositivo de centrifugado, un compuesto de encolado que contiene una resina termo endurecedora. La capa de fibras revestidas por el encolado es sometida a un tratamiento térmico (a una temperatura superior a los 100°C) a fin de efectuar la poli condensación de la resina, y obtener así un producto de aislamiento térmico y/o acústico que tenga propiedades específicas, en particular una estabilidad dimensional, una resistencia a la tracción, una recuperación de su espesor luego de la compresión, y un color homogéneo.

El compuesto de encolado está compuesto por la resina que se presenta en general bajo la forma de una solución acuosa y de aditivos tales como urea, silanos, aceites minerales, amoníaco y sulfato de amonio, y agua. El compuesto de encolado es, por lo general, pulverizado sobre las fibras.

Las propiedades del compuesto de encolado dependen en gran parte de las características de la resina. Desde el punto de vista de la aplicación, es necesario que el compuesto de encolado presente una buena aptitud a la pulverización, y pueda depositarse en la superficie de las fibras a fin de ligarlas eficazmente. La aptitud a la

pulverización está directamente ligada a la capacidad que posea la resina para ser diluida en una gran cantidad de agua y para permanecer estable a través del tiempo.

La aptitud a la dilución está caracterizada por la "dilubilidad", que se define como el volumen de agua desionizada que es posible, a una temperatura dada, agregar a una unidad de volumen de la solución acuosa de resina, antes de la aparición de una turbulencia permanente. Se considera por lo general que una resina es apta para ser utilizada como encolado cuando su capacidad de dilución es igual o superior al 1000%, a 20°C.

La resina debe además ser estable durante un lapso de tiempo dado, antes de ser utilizada para formar el compuesto de encolado, dicha composición es generalmente preparada en el momento del empleo, mezclando la resina y los aditivos antes mencionados. En particular, la resina debe estar estable durante al menos 8 días a una temperatura del orden de 12 a 18 °C.

La resina apta para ser utilizable en un compuesto de encolado pulverizable debe presentar una capacidad de dilución superior o igual a 1000%, a 20°C, durante al menos 8 días, preferentemente superior o igual a 2000% (capacidad de dilución infinita).

En un plano reglamentario, es necesario que la resina sea considerada como no contaminante, es decir que contenga - y que genere en el encolado o posteriormente- la menor

cantidad posible de componentes considerados como nocivos a la salud humana o al medio ambiente.

Las resinas termo endurecedoras más corrientemente utilizadas son resinas fenólicas pertenecientes a la familia de los resoles. Además de su buena aptitud para reticular en las condiciones térmicas mencionadas, estas resinas son muy solubles en el agua, poseen una buena afinidad para las fibras minerales, en particular el vidrio, y son relativamente poco costosas.

Estas resinas son obtenidas por condensación de fenol y de formaldehído, en presencia de un catalizador básico, en una proporción molar formaldehído/fenol por lo general superior a 1 de manera que favorezca la reacción entre el fenol y el formaldehído y que disminuya la tasa de fenol residual en la resina. El tenor residual de formaldehído y de fenol en la resina se mantiene elevado.

Para reducir la cantidad de formaldehído residual, normalmente se añade a la resina una cantidad suficiente de urea que reacciona con el formaldehído libre formando condensados de urea-formaldehído (ver EP 0 148 050 A1). La resina obtenida encierra condensados de fenol-formaldehído y de urea-formaldehído, presenta una tasa de formaldehído libre y de fenol libre, expresada en peso total de líquido, inferior o igual a 3% y 0,5% respectivamente, y posee una capacidad de dilución en el agua al menos igual al 1000%.

Si la cantidad de fenol residual es aceptable, por el contrario la cantidad de formaldehído residual es demasiado elevada para satisfacer las exigencias reglamentarias actuales.

Por otra parte, se ha constatado que la resina no es estable en las condiciones que son aplicadas en el tratamiento de fibras encoladas con el objeto de obtener el reticulado de la resina para obtener los productos aislantes finales. A la temperatura del tratamiento, en general superior a 100°C en la estufa, los condensados de urea-formaldehído son degradados y liberan formaldehído que aumenta las emisiones de gas indeseables en la atmósfera. El formaldehído puede también ser liberado a partir del producto final, en el momento de su utilización como aislante térmico y/o acústico.

En EP 0 480 778 A1, fue propuesta la substitución de una parte de la urea por una amina que reaccione con el fenol y el formaldehído libres según la reacción de Mannich para formar un producto de condensación que posea una estabilidad térmica mejorada. La tasa de fenol y de formaldehído libres de esta resina es inferior o igual al 0,20% e inferior o igual al 3%, respectivamente.

La presente invención tiene por objeto una resina fenólica que presenta características suficientes para poder ser utilizada en un compuesto de encolado pulverizable y que tiene una baja tendencia a producir

emisiones indeseables, en particular que presenta una baja tasa de formaldehído y de fenol libres y genera poco formaldehído en el curso de su utilización.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento de fabricación de la resina que no requiera la intervención de urea para disminuir la tasa de formaldehído libre.

La invención tiene asimismo por objeto un compuesto de encolado que comprende dicha resina, su utilización para el encolado de fibras minerales destinadas a formar productos de aislamiento térmico y/o acústico, y los productos así obtenidos.

La resina líquida conforme a la invención, destinada a ser utilizada en un compuesto de encolado para fibras minerales, contiene esencialmente condensados de fenol-formaldehído (P-F) y de fenol-formaldehído-amina (P-F-A). La misma presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,3% y una tasa de fenol libre inferior o igual a 0,5%, estando estas tasas expresadas en peso total de líquido.

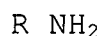
Preferentemente, la resina presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,2% del peso total de líquido, convenientemente inferior o igual a 0,1%.

Preferentemente aún, la tasa de fenol libre de la resina es inferior o igual a 0,4%.

La resina presenta una capacidad de dilución medida a 20°C al menos igual a 1000%.

La resina es, además, térmicamente estable, puesto que está exenta de condensados urea-formaldehído (U-F), conocidos por su aptitud a degradarse bajo el efecto de la temperatura. Los condensados P-F-A son, por su parte, estables en las condiciones mencionadas, en particular generan poco formaldehído, sobre todo al envejecer el producto aislante final.

La amina es seleccionada entre las aminas capaces de reaccionar con un aldehído, por ejemplo el formaldehído, y un compuesto orgánico que comprende átomos de hidrógeno activos, por ejemplo el fenol, para formar una base de Mannich. Esta amina responde a la fórmula general siguiente:



en la cual R representa un grupo hidrocarbonato saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que encierra de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono.

De modo particularmente preferido, el grupo hidrocarbonato R lleva al menos un radical hidroxilo.

La amina primaria preferida es la monoetanolamina.

Según la invención, se hace seguir la reacción de condensación del fenol y del formaldehído por una reacción que consiste en condensar el fenol libre y el formaldehído libre con una amina primaria.

Para obtener la resina tal como se la definió anteriormente, la invención propone un procedimiento que consiste en hacer reaccionar fenol y formaldehído en presencia de un catalizador básico, en una proporción molar formaldehído / fenol superior a 1, enfriar la mezcla de la reacción, e introducir en dicha mezcla, en el curso del enfriado, una amina primaria que reacciona con el formaldehído y el fenol libres según la reacción de Mannich. La invención se caracteriza porque la amina primaria es introducida desde el inicio del enfriado, y porque se mantiene la mezcla de la reacción a la temperatura de introducción durante un período que varía de 10 a 120 minutos,

Preferentemente, se hace reaccionar el fenol y el formaldehído en una proporción molar formaldehído /fenol comprendida entre 2 y 4, y convenientemente inferior o igual a 3, hasta una tasa de conversión del fenol superior o igual a 93%, y se comienza a enfriar la mezcla de la reacción. El enfriado interviene en un estadio de la condensación que corresponde a una resina que puede aún ser diluida por agua (capacidad de dilución superior a 1000%).

Se entiende por "tasa de conversión del fenol", el porcentaje de fenol que ha participado en la reacción de condensación con el formaldehído con respecto al fenol de inicio.

Conforme a la invención, la amina primaria es agregada en el curso del enfriado, de manera progresiva, ya que la reacción con el fenol y el formaldehído es exotérmica, y la temperatura en el momento del añadido de la amina es mantenida durante el tiempo mencionado anteriormente, siempre controlando que la capacidad de dilución de la resina se mantenga al menos igual a 1000%.

La introducción de la amina es efectuada desde el principio del enfriado, a una temperatura que puede variar de 50 a 65°C, preferentemente del orden de 60°C.

La fase de mantenimiento de la temperatura permite hacer reaccionar la amina primaria con la casi-totalidad del formaldehído presente en el medio de reacción, y como consecuencia bajar la tasa de formaldehído libre en la resina final hasta un valor inferior o igual a 0,3%, convenientemente inferior o igual a 0,1%. El mantenimiento a la temperatura mencionada anteriormente permite además reducir la tasa de fenol libre en la resina a un valor inferior o igual a 0,5%, lo cual es particularmente conveniente cuando la proporción molar formaldehído / fenol es inferior a 3.

La preparación de la resina tiene lugar según un ciclo de temperatura que comprende tres fases: una fase de calentamiento, una primera meseta de temperatura y una fase de enfriado.

En la primera fase, se hace reaccionar formaldehído y fenol en presencia de un catalizador básico, calentando progresivamente a una temperatura comprendida entre 60 y 75°C, preferentemente a alrededor de 70°C. La proporción molar formaldehído / fenol es superior a 1, preferentemente varía de 2 a 4, y convenientemente inferior o igual a 3.

El catalizador puede ser seleccionado entre los catalizadores conocidos por el especialista, por ejemplo la trietilamina, la cal CaO y los hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-terrosos, por ejemplo los hidróxidos de sodio, de potasio, de calcio o de bario. Se prefiere el hidróxido de sodio.

La cantidad de catalizador varía de 2 a 15% en peso con respecto al peso de fenol al inicio, preferentemente de 5 a 9%, y convenientemente de 6 a 8%.

En la segunda fase, la temperatura de la mezcla de reacción que se alcanza luego del calentado de la mezcla de reacción (fin de la primera fase), es mantenida hasta que la tasa de conversión del fenol sea al menos igual al 93%.

La tercera fase es una fase de enfriado, en el curso de la cual se introduce la amina primaria en la mezcla de la reacción a fin de comenzar la reacción con el formaldehído y el fenol residuales y formar así los condensados P-F-A.

El añadido de la amina tiene lugar progresivamente a causa del carácter exotérmico de la reacción, como se

indicó anteriormente, y puede por ejemplo ser efectuado a razón del 1 a 5% en peso por minuto de la cantidad total de amina, preferentemente 2 a 4%.

La cantidad de amina primaria, en particular de monoetanolamina, es agregada a razón de 0,2 a 0,7 mol de amina por mol de fenol al inicio, preferentemente 0,25 a 0,5 mol.

La duración del añadido de la amina primaria puede variar de 10 a 120 minutos, preferentemente de 20 a 100 minutos, y convenientemente de 25 a 50 minutos.

Preferentemente, el añadido de la amina se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 65°C, preferentemente del orden de 60°C.

Luego del añadido de la amina primaria, se efectúa una meseta de temperatura, manteniendo la temperatura del fin de introducción durante 10 a 120 minutos, preferentemente al menos 15 minutos, de modo de proseguir la reacción de condensación del formaldehído y del fenol con la amina primaria hasta un estadio más avanzado, y reducir aún más la cantidad de formaldehído y de fenol libres; la capacidad de dilución de la resina, medida a 20°C, debe ser mantenida al menos igual a 1000%.

Luego de la formación de los condensados P - F - A, se enfría la mezcla de reacción para que su temperatura alcance 20 a 25°C aproximadamente, y se lo neutraliza con el fin de detener las reacciones de condensación.

Por lo general, se neutraliza la mezcla de reacción por el añadido de un ácido en cantidad suficiente para que el PH de la mezcla sea inferior a 8,5, preferentemente inferior a 7,0, y convenientemente comprendido entre 4,0 y 6,0. El ácido puede ser seleccionado entre los ácidos sulfúrico, sulfámico, fosfórico y bórico. El ácido sulfúrico y el ácido sulfámico son preferidos.

La invención concierne asimismo un compuesto de encolado aplicable sobre fibras minerales, en particular fibras de vidrio o de rocas, así como los productos aislantes obtenidos a partir de estas fibras encoladas.

El compuesto de encolado comprende la resina fenólica conforme a la presente invención, y aditivos de encolado.

Dado que, como se indicó anteriormente, la resina conforme a la invención presenta una tasa de formaldehído libre muy escasa, inferior a 0,3%, no es necesario el agregado de urea en el compuesto de encolado, salvo que se quiera controlar el tiempo de gel del encolado a fin de evitar eventuales problemas de pre gelificación.

De un modo general, el compuesto de encolado conforme a la invención comprende los siguientes aditivos, para 100 partes de materias sólidas de resina y de urea, dados los casos:

- 0 a 5 partes de sulfato de amonio, por lo general menos de 3 partes.

- 0 a 2 partes de silano, en particular un aminosilano.
- 0 a 20 partes de aceite, por lo general 6 a 15 partes,
- 0 a 20 partes de amoníaco (solución al 20% en peso), por lo general menos de 12 partes.

El rol de los aditivos es conocido y brevemente recordado: el sulfato de amonio sirve como catalizador de poli condensación (en la estufa de calor) luego de la pulverización del compuesto de encolado sobre las fibras; el silano es un agente de acoplado entre las fibras y la resina, y juega asimismo el rol de agente anti envejecimiento; los aceites son agentes anti polvo e hidrófobos; el amoníaco cumple, en frío, el rol de retardador de poli condensación; la urea, como ya se mencionó, actúa sobre la pre gelificación del encolado.

Los ejemplos a continuación permiten ilustrar la invención sin por ello limitarla.

En los ejemplos, se utilizan los métodos de análisis siguientes:

- la cantidad de fenol libre es medida por cromatografía en fase gaseosa utilizando una columna llena (fase estacionaria: Carbowax 20 M) y un detector de ionización de llama (FID),
- la cantidad de formaldehído libre es medida por cromatografía de alto rendimiento (HPLC) y reacción post

columna en las condiciones de la norma ASTM D 5910-96 modificadas en cuanto a que la fase móvil es agua a un PH de 6,8; que la temperatura del horno es igual a 90°C, y que la detección es efectuada a 420 nm.

EJEMPLO 1

En un reactor de 2 litros equipado de un condensador y de un equipo de agitación, se introducen 378g de fenol (4 moles) y 809g de formaldehído (10 moles) en solución acuosa al 37% (proporción molar formaldehído / fenol igual a 2,5), y se calienta la mezcla a 45°C bajo agitación.

Se agrega regularmente en 30 minutos 52,7g de soda en solución acuosa a 50% (es decir 7% en peso con respecto al fenol), luego se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se la mantiene durante 80 minutos de manera de alcanzar una tasa de conversión del fenol igual a 93%.

Luego, se disminuye la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introduce en la mezcla de la reacción, de manera regular, 75,3g de monoetanolamina (1,2 mol). Se mantiene la temperatura a 60°C durante 15 minutos, se enfría la mezcla hasta 25°C aproximadamente en 30 minutos, y se agrega ácido sulfámico en solución a 15%, en 60 minutos, hasta que el PH sea igual a 5,0.

La resina tiene el aspecto de un compuesto acuoso límpido que tiene capacidad de dilución en agua, a 20°C,

superior a 1000% luego de 8 días de ser mantenido a 14°C y luego de 21 días a 8°C.

La resina presenta una tasa de formaldehído libre igual a 0,06% y una tasa de fenol libre igual a 0,2%, estando las tasas expresadas en peso total de líquido.

EJEMPLO 2 (COMPARATIVO)

Preparación de una resina fenólica según el ejemplo 4 de EP 0 4580 778 A2 haciendo intervenir una amina secundaria.

En el reactor del ejemplo 1, se introducen 564,66g de fenol (6 moles) y 1217,43g de formaldehído (15 moles) en solución acuosa a 37% (proporción molar formaldehído / fenol igual a 2,3), y se calienta la mezcla a 45°C bajo agitación.

Se agrega regularmente en 30 minutos 56,47g de soda en solución acuosa a 50% (es decir 5% en peso con respecto al fenol), luego se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se la mantiene durante 90 minutos de manera de alcanzar una tasa de conversión del fenol igual a 93%. Luego, se disminuye la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introduce en la mezcla de la reacción, de manera regular, 124,22g de dietanolamina (1,2 mol). Se mantiene la temperatura a 60°C durante 15 minutos, se enfría la mezcla hasta 25°C aproximadamente en 30 minutos, y se agrega ácido sulfúrico en solución a 25%, en 60 minutos, hasta que el PH sea igual a 8,0 - 8,1.

La resina presenta una tasa de formaldehído libre igual a 1,0% y una tasa de fenol libre igual a 1,3%, estando las tasas expresadas en peso total de líquido.

EJEMPLO 3 (COMPARATIVO)

Preparación de una resina fenólica tradicional exenta de urea.

En el reactor del ejemplo 1, se introducen 378g de fenol (4 moles) y 857,7g de formaldehído (12,8 moles) en solución acuosa a 45% (proporción molar formaldehído / fenol igual a 3,2), y se calienta la mezcla a 45°C bajo agitación.

Se agrega regularmente en 30 minutos 45,36g de soda en solución acuosa a 50% (es decir 6% en peso con respecto al fenol), luego se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se la mantiene durante 90 minutos de manera de alcanzar una tasa de conversión del fenol igual a 98%.

Se enfría la mezcla hasta 25°C aproximadamente en 45 minutos y se agrega ácido sulfámico sólido, en 60 minutos, hasta que el PH sea igual a 7,3.

La resina presenta una capacidad de dilución al agua, a 20°C, superior a 1000%, luego de 21 días de conservación a 14°C.

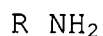
La resina presenta una tasa de formaldehído libre igual a 5,3% y una tasa de fenol libre igual a 0,41%, estando las tasas expresadas en peso total de líquido.

REIVINDICACIONES

1. Resina líquida, destinada a ser utilizada en la constitución de un compuesto de encolado para fibras minerales, que contiene esencialmente condensados de fenol-formaldehído y de fenol-formaldehído-amina, y presenta una capacidad de dilución en agua, a 20°C, al menos igual a 1000%, y se caracteriza por presentar una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,3% y una tasa de fenol libre inferior o igual a 0,5%, estando las tasas expresadas en peso total de líquido.

2. Resina según la reivindicación 1, caracterizada por que presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,2% en peso total de líquido, preferentemente inferior o igual a 0,1%.

3. Resina según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la amina es una amina primaria de fórmula



en la cual R representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que encierra de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono.

4. Resina según la reivindicación 3, caracterizada por que el grupo hidrocarbonato R lleva al menos un radical hidróxilo.

5. Resina según la reivindicación 4, caracterizada por que la amina es la monoetanolamina.

6. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,2%, una tasa de fenol inferior a 0,4% y una capacidad de dilución en agua superior o igual a 2000%.

7. Procedimiento de preparación de una resina constituida esencialmente por condensados de fenol-formaldehído y de fenol-formaldehído-amina, que presenta una capacidad de dilución en agua, a 20°C, al menos igual a 1000%, y una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,3% y una tasa de fenol libre inferior o igual a 0,5%, estando las tasas expresadas en peso total de líquido, que consiste en hacer reaccionar fenol y formaldehído, en una proporción molar formaldehído / fenol superior a 1, en presencia de un catalizador básico, enfriar la mezcla de la reacción, e introducir en dicha mezcla, en el curso del enfriado, una amina que reacciona con el formaldehído y el fenol libres según la reacción de Mannich, caracterizada porque se utiliza una amina primaria introducida a partir del inicio del enfriado, y se mantiene la mezcla de la reacción a la temperatura de introducción durante un período que varía de 10 a 120 minutos.

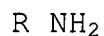
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la duración de la introducción de la

amina varía de 20 a 100 minutos, preferentemente de 25 a 50 minutos.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que se hace reaccionar el fenol y el formaldehído en una proporción molar formaldehído /fenol comprendida entre 2 y 4, preferentemente inferior a 3, y hasta una tasa de conversión del fenol superior o igual a 93%.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la introducción de la amina primaria es efectuada a una temperatura comprendida entre 50 y 65°C, preferentemente del orden de 60°C.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que la amina primaria responde a la fórmula general



en la cual R representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que encierra de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el grupo hidrocarbonado R lleva al menos un radical hidróxilo.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la amina es la monoetanolamina.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado por que la amina primaria es agregada a razón de 0,2 a 0,7 mol por mol de fenol al inicio, preferentemente 0,25 a 0,50 mol.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizado por que luego del enfriado, se neutraliza la mezcla de reacción con un ácido en cantidad suficiente para que el PH sea inferior a 8,5, preferentemente inferior a 7,0, y mejor aún comprendido entre 4,0 y 6,0.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 15, caracterizado por que el ácido es seleccionado entre los ácidos sulfúrico, sulfámico, fosfórico y bórico.

17. Compuesto de encolado para fibras minerales, que comprende una resina fenólica según una de las reivindicaciones 1 a 6, y eventualmente urea y aditivos de encolado.

18. Producto de aislamiento, en particular térmica y/o acústica, que comprende fibras minerales encoladas con el uso del compuesto de encolado según la reivindicación 17.

19. Utilización de un compuesto de encolado según la reivindicación 17 para la fabricación de productos aislantes a base de fibras minerales, en particular fibras de vidrio o de roca.

RESUMEN

La presente invención tiene por objeto una resina fenólica líquida destinada a entrar en la constitución de un compuesto de encolado para fibras minerales, que está constituida esencialmente por condensados de fenol-formaldehído y de fenol-formaldehído-amina, presenta una capacidad de dilución en agua, a 20°C, al menos igual al 1000%, y presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual al 0,3% y una tasa de fenol libre inferior o igual a 0,520%, estando las tasas expresadas en peso total de líquido. La misma tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación de dicha resina, el compuesto de encolado que contiene la resina, y los productos aislantes a base de fibras minerales encoladas por medio del compuesto de encolado mencionado.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

SUPERINTENDENCIA PATENTE DE INVENCION ☐ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s) **SAINT-GOBAIN ISOVER**

(72) Inventor(es) **VINCENT GIGNOUX, SERGE TETART, OLIVIER PONS Y MOLL**

(74) Apoderado: **DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

(30) Prioridad

(31)

No. Prioridad

32)

Fecha

(33)

País

0654200

11/10/2006

FR

(85) Fecha inicio fase nacional:

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **17/04/2008**

Fecha de presentación de la solicitud: **11/10/2007**

N° publicación: **WO 2008/043961 A1**

No. de solicitud **PCT/FR2007/052121**

(54) Título: **RESINA FENOLICA, PROCEDIMIENTO DE PREPARACION, COMPUESTO DE ENCOLADO PARA FIBRAS MINERALES Y PRODUCTOS RESULTANTES**

PaC3 2005214 PCT/CO

COLOMBIA

PODER

El (los)
SAINT-GOBAIN ISOVER

Domiciliados en
Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 Courbevoie - FRANCIA

Nombran por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o
MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en la
Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mí (nuestra) propiedad
Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para
que nos representen ante cualesquiera autoridades o
personas de los órdenes administrativo, contencioso -
administrativo y judicial en todo lo relacionado con los
siguientes actos y gestiones:

- Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos
industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio,
colectivas o defensivas y de denominaciones de origen,
depósito de nombres y enseññas comerciales; su
renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de
nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de
licencias de uso de esos derechos;
- Para la obtención de registros sanitarios;
- Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad,
medidas cautelares y en general los juicios civiles,
penales, administrativos o contencioso - administrativos
que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados
sustituir este mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar,
renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados
judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 27 de Mayo de 2008

en Courbevoie

por SAINT-GOBAIN ISOVER
René Muller (firma ilegible)
(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

Jé soussigné D. WATIN-AUGOUARD

Notaire à Paris, certifie la signature

de M. René MULLER

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 8349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastellanos@impact.net.co

Visé sous le

numéro de traduction 208-1688

NE VARIETUR

Paris, le 27 juillet 2008

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

SAINT-GOBAIN ISOVER

Of Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE - FRANCE

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA
CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS
a. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-
Colombia, to

and to obtain the protection of my (our) Industrial Property, for
which purpose we authorize the said attorneys to represent
us before any authorities, or persons, specially those,
administrative, contentious and judicial, in all matters
concerning the following:

- Obtainment of patents, models and designs, registration of
trademarks, service, collective and defensive marks, and of
designations of origin; the deposit of trade names and
ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments,
change of name or domicile, voluntary cancellation, and the
registration of licenses of use of the above rights;
- For the obtainment of Sanitary registrations;
- Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement,
granting of licenses; and in general the civil, criminal and
administrative suits related to those rights; actions and
suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of
attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce,
accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of
court.

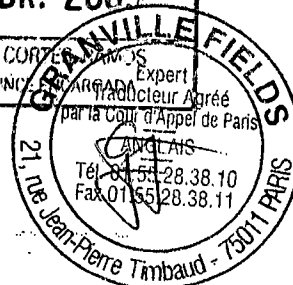
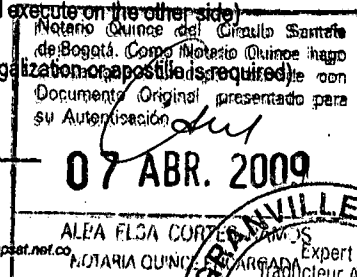
Given and signed this May 27, 2008

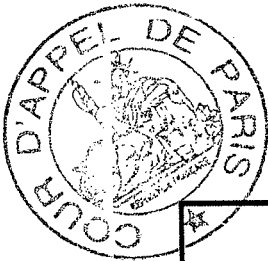
In Courbevoie

by René MULLER
Director of Industrial Property Department

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization or apostilla is required)





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Colombie

Le présent acte public

2. a été signé par... Me Watin-Augouard...

3. agissant en qualité de... Notaire...

4. est revêtu du sceau/timbre de son Étude...

Attesté

5. à Paris

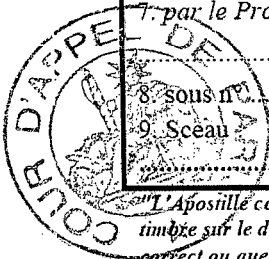
6. le... 08 JUIL. 2008

7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Paris

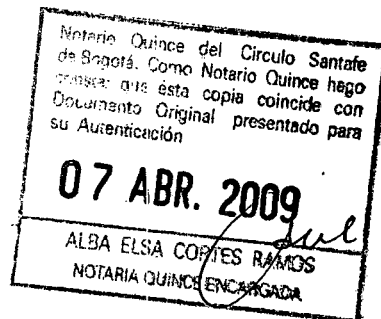
8. sous le... 67104

9. Sceau N. ARNAULD

10. Signé...



"L'Apostille confirme seulement l'authenticité de la signature, du sceau ou timbre sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est correct ou que la République française approuve son contenu"



Visto bajo el numero de traducción 2.8-1688

DEFINITIVO

Paris, Julio 2 de 2008

SELLO DE GRANVILLE FIELDS

Experto Traductor aceptado por la Corte de Apelaciones de Paris- INGLES

Tel. 01.55.28.38.10- Fax. 01.55.28.38.11

21, rue Jean-Pierre Timbaud- 75011 PARIS

El suscrito D. WATIN- AUGOUARD

Notario en Paris, certifica la firma de René Muller

Firma y sello seco de Watin- Augouard

Notario asociado en Paris- Corte de apelaciones

APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Republica Francesa

La presente acta Pública

2. Firmado por: WATIN- AUGOUARD

3. Actuando en calidad de: Notario

4. Lleva el sello de la Notaria

CERTIFICADO

5. En Paris

6. El 8 de julio de 2008

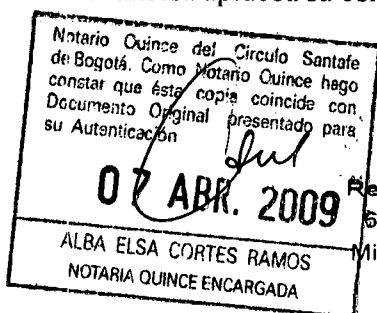
7. Por el Procurador General de la Corte de Apelaciones de Paris

8. Bajo el No. 67604

9. Sello de la Corte de Apelaciones de Paris

10. Firma. N. ARNAULD

La Apostilla únicamente autentica la firma y el sello del documento. No significa que el contenido sea correcto o que la Republica Francesa aprueba su contenido.



Resolución
669478
Minjusticia

Clementina Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 27 de MAYO del año 2008
compareció (eron) personalmente Rene Muller
a quien(es) conozco como la(s) persona (s) que firma (n) este
documento en representación de la Sociedad (Compañía
denominada) SAINT-GOBAIN ISOVER

Certifico:

a) Que SAINT-GOBAIN ISOVER
es una sociedad/Compañía legalmente constituida y
existente de acuerdo con las leyes de Francia

b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE- FRANCIA

c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto social de
la mencionada Sociedad /Compañía.

d) Que el Sr. Rene Muller
esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior esta
probado por medio de los siguientes documentos, que certifico
he visto*

(Ciudad) PARIS
(Estado) FRANCIA

Hoy 27 de Mayo de 2008

(Notario Público)

*Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

CERTIFICAT NOTARIAL (Société)

Ce 27 jour du mois de Mai 2008 devant moi, a
comparu personnellement Rene Muller
Qui signé ces documents en tant que représentant de
la société SAINT-GOBAIN ISOVER

Je certifie: Dont WATIN-AUGUARD

a) Que SAINT-GOBAIN ISOVER
est une société existant et exerçant son activité
conformément aux lois de la République Française

b) que le siège de cette société est
Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE- FRANCE

c) que l'objet ou les objets pour lesquels le présent pouvoir
est accordé sont compris dans l'objet susvisé de la société
mentionnée

d) que Rene Muller
est autorisé à accorder le présent pouvoir. Les
renseignements susvisés sont dûment attestés par les
documents suivants, dont je certifie avoir pris connaissance. *

(Ville) Paris
(PAYS) FRANCE

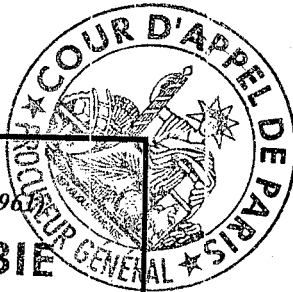
Ce 27 jour de Mai 2008

(Notaire Public)

*Les documents doivent être identifiés avec date et origine.

Notario Quince del Circulo Santafe
de Bogotá. Como Notario Quince hago
constar que esta copia coincide con
Documento Original presentado para
su Autenticación

Jul
07 ABR. 2009
ALBA ELSA CORTES RAMOS
NOTARIA QUINCE ENCARGADA



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

COLOMBIE

Le présent acte public

2. a été signé par... *M. Watin-Ausouard*

3. agissant en qualité de... *notaire*

4. est revêtu du sceau/timbre de... *Son Etude*

Attesté

5. à Paris

15 OCT. 2008

6. le...

7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Paris

8. sous n°

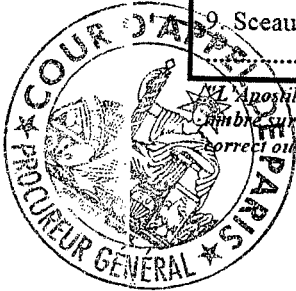
55745

9. Sceau :

C. SIMONIN

adjoint administratif

10. Signature :



NB: Apostille confirme seulement l'authenticité de la signature, du sceau ou du timbre sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est correct ou que la République française approuve son contenu

Notario Quince del Circulo Santafe de Bogotá. Como Notario Quince hago constar que ésta copia coincide con Documento Original presentado para su Autenticación

07 ABR. 2009

ALBA ELSA CORTES RAMOS
NOTARIA QUINCE ENCARGADA

Sello seco de DENIS WATIN- AUGOUARD

Notario Asociado de Paris

Corte de apelaciones

APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Republica Francesa

El presente acto público

2. Ha sido firmado por: WATIN- AUGOUARD

3. Actuando en calidad de: Notario

4. Lleva el sello de la Notaria

RECIBIDO
SECRETARÍA DE JUSTICIA
PARIS
OCT 27 2008
14

CERTIFICADO

5. En Paris

6. El 15 de octubre de 2008

7. Por el Procurador General de la Corte de Apelaciones de Paris

8. Bajo el No. 95745

9. Sello de la Corte de Apelaciones de Paris – Procurador General

10. Firma: C. SIMONIN

Diputado Administración

RECIBIDO
SECRETARÍA DE JUSTICIA
PARIS
OCT 27 2008
14
836020
Clemente Paredes
Diputado Administración

La Apostilla únicamente autentica la firma y el sello del documento. No significa que el contenido sea correcto o que la Republica Francesa aprueba su contenido.

Notario Quince del Circulo Santafe de Bogota. Como Notario Quince hago constar que esta copia coincide con Documento Original presentado para su Autenticación
07 ABR. 2009
ALBA ELSA CORTES RAMOS 694/78
NOTARIA QUINCE ENCARGADA justicia

Clemente Paredes Tejeda
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
Apoderado(a) y/o Representante de
SAINT GOBAIN ISOVER

REFERENCIA	Radicación No.	9 36771
	Solicitud internacional	PCT/FR2007/052121
	Fecha inicio fase nacional	11/05/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	Nº 5899

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. El solicitante debe aclarar si la solicitud corresponde al capítulo I o II del PCT por que la indicación en el petitorio no corresponde a los documentos del expediente, en caso necesario adjuntar los documentos que corresponden.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

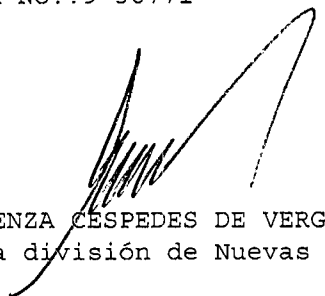
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 9 36771



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha _____.

jfernand

22 MAYO 2009