

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 940 648**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **08 59129**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 03 C 25/00** (2006.01), C 03 C 25/42, 25/24, G 10 K  
11/162, F 16 L 59/04

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.12.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 02.07.10 Bulletin 10/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN ISOVER — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DIDIER BENOIT.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT GOBAIN ISOVER.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 **PRODUIT D'ISOLATION A BASE DE LAINE MINERALE RESISTANT AU FEU, PROCEDE DE FABRICATION ET  
COMPOSITION D'ENCOLLAGE ADAPTEE.**

⑤7 La présente invention se rapporte à un produit d'isolation thermique et/ou acoustique apte à résister au feu, à base de laine minérale et d'un liant organique, caractérisé en ce qu'il renferme en tant qu'agent retardateur de feu un sel métallique d'acide carboxylique, en particulier un carboxylate de métal choisi parmi le groupe constitué par l'aluminium, le zinc, le calcium et le magnésium.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication du produit d'isolation résistant au feu et la composition d'encollage adaptée à la réalisation dudit produit.

FR 2 940 648 - A1



5           **PRODUIT D'ISOLATION A BASE DE LAINE MINERALE RESISTANT AU  
FEU, PROCEDE DE FABRICATION ET COMPOSITION D'ENCOLLAGE  
ADAPTEE**

La présente invention se rapporte au domaine des produits d'isolation, thermiques et/ou acoustiques aptes à résister au feu, à base de laine minérale, notamment de verre ou de roche, et un liant organique. Plus précisément, l'invention concerne des produits d'isolation qui renferment en tant qu'agent retardateur de feu un sel métallique d'acide carboxylique.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication desdits produits d'isolation ainsi que la composition d'encollage adaptée à leur fabrication.

15           Les produits à base de fibres de verre sont largement utilisés, en particulier pour la fabrication de produits isolants thermiques et/ou acoustiques dans lesquels les fibres sont sous la forme de laine minérale.

Dans ces produits isolants, les fibres sont liées par une résine thermodurcissable, le plus souvent une résine phénolique appartenant à la famille des résols, qui présente une bonne aptitude à réticuler thermiquement, est soluble dans l'eau, a une affinité importante pour les fibres minérales et est relativement peu coûteuse. Cette résine confère au produit isolant les propriétés requises telles qu'une stabilité dimensionnelle, une résistance à la traction, une reprise d'épaisseur après la compression et une couleur homogène.

25           Dans certaines applications où le produit d'isolation est exposé à des températures élevées, (appareils ménagers, conduits de chauffage, ...) ou doit satisfaire à des réglementations strictes (navires, bâtiments publics, ...), il est impératif que celui-ci possède en outre une bonne résistance au feu. En d'autres termes, il s'avère essentiel que la propagation de flamme soit empêchée ou au moins retardée quand la résine réticulée qui lie les fibres est soit soumise à des températures importantes provoquant sa combustion, soit exposée directement aux flammes.

30

Des solutions ont été proposées pour améliorer la résistance au feu de produits renfermant des fibres minérales qui consistent à ajouter un agent retardateur de feu, par exemple un composé phosphoré (voir US 4 159 139), un composé halogéné, notamment chloré ou bromé, un composé azoté (voir US 5 840 413) ou un hydroxyde de métal (voir US 6 368 991 et US 2007/0105467).

Néanmoins, ces solutions ne donnent pas entièrement satisfaction :

- les composés renfermant du phosphore sont coûteux,
- les composés halogénés ne sont pas souhaités à cause des risques qu'ils peuvent présenter au regard des opérateurs (décomposition partielle avec émissions gaz halogénés toxiques) et de la ligne de fabrication (corrosion). Les composés halogénés génèrent de surcroît d'importantes fumées contenant des gaz toxiques lorsqu'ils sont exposés directement aux flammes, et

- les hydroxydes de métal sont difficiles à mettre en œuvre. Du fait de leur insolubilité dans l'eau, les hydroxydes de métal sont employés sous la forme d'une dispersion aqueuse, de surcroît en quantité importante pour que l'effet retardateur de feu soit obtenu. Les inconvénients liés à l'application de la dispersion aqueuse, qui est généralement pulvérisée sur la laine minérale, sont des risques de bouchage des buses de pulvérisation et une distribution non homogène des particules d'hydroxyde de métal dans le produit final.

La présente invention a pour but de proposer un produit d'isolation thermique et/ou acoustique résistant au feu qui contient un agent retardateur de feu hydrosoluble et distribué de manière uniforme au sein dudit produit.

Pour atteindre ce but, l'invention utilise en tant qu'agent retardateur de feu un sel métallique d'acide carboxylique, en particulier un carboxylate de métal choisi parmi l'aluminium, le zinc et le magnésium, de préférence le magnésium.

Selon une première variante de réalisation de l'invention, le sel métallique d'acide carboxylique est un sel métallique d'acide organique non polymérique, par exemple d'acide monocarboxylique tel qu'un acétate, d'acide dicarboxylique tel qu'un succinate, un adipate, un citraconate ou un phtalate, d'acide tricarboxylique tel qu'un citrate ou un trimellitate, ou d'acide tétracarboxylique tel qu'un 1,2,3,4-butane-tétracarboxylate.

Avantageusement, le sel métallique d'acide carboxylique est un sel métallique d'acide alicyclique, ramifié ou non, saturé ou insaturé, d'acide cyclique ou d'acide aromatique.

Avantageusement, le sel métallique d'acide carboxylique est l'acétate d'aluminium, l'acétate de zinc, le succinate de magnésium, l'adipate d'aluminium, l'adipate de magnésium, le citraconate de magnésium, le phtalate d'aluminium, le phtalate de magnésium, le citrate d'aluminium, le citrate de zinc, le citrate de magnésium, le trimellitate de magnésium et le 1,2,3,4-butane-tétracarboxylate de magnésium. On préfère tout particulièrement le phtalate de magnésium et le citrate de magnésium.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le sel métallique d'acide carboxylique est un sel d'acide organique polymérique, par exemple d'un homopolymère ou d'un copolymère d'acide (méth)acrylique. De préférence, le sel métallique est un sel d'un polymère renfermant 20 à 30 résidus d'acide (méth)acrylique.

Le sel métallique d'acide carboxylique conforme à l'invention peut être obtenu par une réaction de salification de l'acide carboxylique par l'hydroxyde de métal correspondant, à savoir l'hydroxyde d'aluminium, de magnésium ou de zinc.

Comme indiqué précédemment, l'acide carboxylique est un acide organique non polymérique monocarboxylique, dicarboxylique, tricarboxylique ou tétracarboxylique, ou un polymère d'acide (méth)acrylique. Avantageusement, l'acide carboxylique non polymérique est un acide alicyclique, ramifié ou non, saturé ou insaturé, un acide cyclique ou un acide aromatique, et l'acide carboxylique polymérique est un poly(acide acrylique).

De manière particulièrement avantageuse, l'acide carboxylique est l'acide phtalique, l'acide citrique ou un copolymère acide acrylique-hydroxyéthylacrylate, et l'hydroxyde de métal est l'hydroxyde de magnésium.

La réaction de salification est effectuée par simple mélange de l'acide carboxylique, en solution dans l'eau, et de l'hydroxyde de métal à la température ambiante, de l'ordre de 25 à 30°C, ou à une température plus élevée mais qui n'excède cependant pas 100°C.

L'acide organique et l'hydroxyde de métal sont mis à réagir dans des conditions stœchiométriques, voire en présence d'un faible excès d'acide

carboxylique. Par « faible excès », on entend une quantité d'acide carboxylique qui conduit à pH modérément acide, par exemple de l'ordre de 6, et qui peut aller jusqu'à 7. Un tel pH prévient les risques de corrosion dans la ligne de fabrication du produit d'isolation et une précipitation de la résine quand l'agent retardateur de feu est introduit dans la composition d'encollage comme cela est expliqué plus loin.

Le sel métallique d'acide carboxylique non polymérique peut encore être obtenu en faisant réagir un sel d'ammonium de l'acide carboxylique et le sulfate de métal correspondant, de préférence le phtalate ou le citrate d'ammonium et le sulfate de magnésium.

La réaction est effectuée par simple mélange des composés précités dans de l'eau à une température de l'ordre de 25 à 30°C, de préférence dans des conditions stœchiométriques. Le cas échéant, une étape supplémentaire de purification du produit de réaction est effectuée afin d'éliminer le sulfate d'ammonium formé.

La solution d'agent retardateur de feu ainsi obtenue peut contenir jusqu'à 50 % en poids de matières solides, de préférence jusqu'à 30 % et avantageusement de 10 à 20 %.

La quantité d'agent retardateur de feu représente 0,05 à 5 % du poids total du produit d'isolation, de préférence 0,1 à 2 %.

Le liant organique qui assure le maintien de la laine minérale dans le produit d'isolation final est le produit de réticulation thermique d'une résine phénolique, urée-formaldéhyde, poly(acide (méth)acrylique), par exemple renfermant un homopolymère d'acide (méth)acrylique ou un copolymère acide (méth)acrylique-hydroxyéthylacrylate, polyuréthane ou alkyde, ou le produit de réaction thermique d'un mélange contenant au moins un saccharide et/ou au moins une protéine. De préférence, la résine est une résine phénolique ou poly(acide (méth)acrylique).

De préférence, la résine est une résine phénolique, avantageusement un résol obtenu par condensation d'un composé phénolique, de préférence le phénol, et d'un aldéhyde, de préférence le formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique, dans un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1. Le résol peut avoir été préalablement modifié par réaction avec de l'urée.

Le produit d'isolation qui combine un résol ayant une faible teneur en formaldéhyde libre, inférieure à 0,05 % et le phtalate de magnésium s'avère particulièrement avantageux en termes de résistance au feu.

La laine minérale peut être constituée de fibres de verre ou de roche.

- 5 Les fibres de verre peuvent être constituées d'un verre de quelque nature que ce soit, en particulier un verre à teneur élevée en alumine tel que décrit dans WO 00/17117, qui comprend les constituants ci-après dans les proportions suivantes, exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO <sub>2</sub>	39-55 %, de préférence 40-52 %
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-27 %, de préférence 16-25 %
	CaO	3-35 %, de préférence 10-25 %
	MgO	0-15 %, de préférence 0-10 %
	Na <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 6-12 %
	K <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 3-12 %
15	R <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-17 %, de préférence 12-17 %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3 %, de préférence 0-2 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-15 %,
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8 %, de préférence 0-4 %
	TiO <sub>2</sub>	0-3 %,

- 20 la teneur en MgO étant comprise entre 0 et 5 % lorsque la teneur en R<sub>2</sub>O est inférieure ou égale à 13,0 %.

Avantageusement, le verre a la composition décrite dans WO 2005/033022 qui comprend les constituants ci-après dans les proportions suivantes (en % pondéral) :

25	SiO <sub>2</sub>	39-44 %, de préférence 40-43 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-27 %, de préférence 16-26 %
	CaO	6-20 %, de préférence 8-18 %
	MgO	1-5 %, de préférence 1-4,9 %
	Na <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 2-12 %
30	K <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 2-12 %
	R <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-14,7 %, de préférence 10-13,5 %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3 %, notamment 0-2 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5-15 %, notamment 3,2-8 %
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-2 %, de préférence 0-1 %

TiO<sub>2</sub>

0-2 %, de préférence 0,4-1 %.

L'invention a aussi pour objet le procédé de fabrication du produit d'isolation résistant au feu précédemment décrit.

5 La fabrication de produits d'isolation à base de laine minérale est bien connue : elle comprend une étape de fabrication de la laine elle-même, une étape d'encollage de la laine minérale et une étape de traitement thermique en vue de lier la laine minérale.

10 La première étape de fabrication de la laine minérale peut être mise en œuvre par différents procédés, par exemple selon la technique connue du fibrage par centrifugation interne ou externe.

15 La centrifugation interne consiste à introduire la matière minérale en fusion (verre ou roche) dans un dispositif centrifuge comprenant une multitude de petits orifices, la matière étant projetée vers la paroi périphérique du dispositif sous l'action de la force centrifuge et s'en échappant sous la forme de filaments. A la sortie du dispositif centrifuge, les filaments sont étirés et entraînés vers un organe récepteur par un courant gazeux ayant une température et une vitesse élevées, pour y former une nappe de fibres (ou laine minérale).

20 La centrifugation externe consiste, elle, à déverser la matière en fusion à la surface périphérique externe d'organes rotatifs appelés rotors, d'où la fusion est éjectée sous l'action de la force centrifuge. Des moyens d'étirage par courant gazeux et de collecte sur un organe de réception sont également prévus.

25 Dans la deuxième étape, on projette sur les fibres, sur le trajet allant de la sortie du dispositif centrifuge vers l'organe récepteur, une composition d'encollage contenant une résine thermodurcissable dont le rôle est d'assurer l'assemblage des fibres entre elles et de permettre à la laine minérale d'avoir de la cohésion.

30 Dans la troisième étape, les fibres revêtues de l'encollage rassemblées en une nappe sont soumises à un traitement thermique, à une température généralement supérieure à 100°C, afin d'effectuer la polycondensation de la résine et obtenir ainsi une liaison des fibres par un liant infusible et insoluble dans l'eau.

A la sortie du dispositif de traitement thermique, le produit d'isolation est collecté sous forme d'enroulements ou de panneaux découpés aux dimensions souhaitées, puis emballé.

5 Le procédé conforme à la présente invention comprend aussi une étape consistant à appliquer le sel métallique d'acide carboxylique sur la laine minérale.

Selon un mode de réalisation préféré, le sel métallique d'acide carboxylique est incorporé dans la composition d'encollage, ce qui permet son application en une seule étape. L'ajout du sel métallique d'acide carboxylique  
10 peut se faire de manière extemporanée pour une application immédiate de la composition d'encollage ou dans la résine (ou « premix ») qui est conservée pendant une durée variable à une température de l'ordre de 10 à 20°C avant d'être utilisée dans la composition d'encollage.

Selon un autre mode de réalisation, le sel métallique d'acide  
15 carboxylique est appliqué séparément de la composition d'encollage.

Une telle application peut se faire de différentes manières en utilisant le sel métallique d'acide carboxylique en solution dans l'eau.

Selon une première variante, on applique la solution aqueuse de sel métallique d'acide carboxylique sur les fibres minérales immédiatement après  
20 qu'elles ont été formées, de préférence avant l'application de la composition d'encollage.

Selon une deuxième variante, on applique la solution aqueuse de sel métallique d'acide carboxylique sur la laine minérale avant son entrée dans le dispositif assurant la cuisson de la résine, ce qui permet d'éliminer l'eau  
25 contenue à la fois dans la solution dudit sel et dans la composition d'encollage.

Selon une troisième variante, la solution aqueuse de sel métallique d'acide carboxylique est appliquée sur le produit d'isolation traité thermiquement, de préférence avant sa collecte. Dans ce cas, il est préférable de placer un dispositif supplémentaire de séchage en aval du dispositif  
30 d'application du sel métallique d'acide carboxylique et en amont de la collecte.

L'application de la composition de sel métallique d'acide carboxylique est généralement effectuée par pulvérisation. Le fait que ledit sel est soluble dans l'eau aide à une bonne application : on évite ainsi les dépôts de matières solides pouvant colmater les orifices des pulvérisateurs et on obtient une



répartition uniforme dudit agent sur la laine minérale. En outre, la quantité de sel métallique d'acide carboxylique dans la solution peut être importante ce qui permet de limiter la quantité d'eau et par conséquent de réduire le coût de traitement des eaux résiduaires.

5            Quel que soit le mode de réalisation, le sel métallique d'acide carboxylique est utilisé à raison de 5 à 50 parts en poids pour 100 parts en poids de résine, et éventuellement d'urée et de glycérol comme explicité plus loin, de préférence 8 à 20 parts.

10           L'invention a encore pour objet une composition d'encollage adaptée à la fabrication du produit d'isolation résistant au feu décrit plus haut.

La composition d'encollage pour produits isolant à base de laine minérale, notamment de verre ou de roche, comprend :

15           - au moins un sel métallique d'acide carboxylique, de préférence un carboxylate de métal choisi parmi le groupe constitué par l'aluminium, le zinc et le magnésium,

             - au moins une résine thermodurcissable, de préférence une résine phénolique, notamment appartenant à la famille des résols, ou une résine poly(acide (méth)acrylique),

             - éventuellement de l'urée ou du glycérol.

20           De préférence, la composition d'encollage contient 8 à 20 parts en poids de sel métallique d'acide carboxylique pour 100 parts en poids de résine thermodurcissable et le cas échéant d'urée lorsque la résine est un résol, ou de glycérol lorsque la résine est une résine poly(acide (méth)acrylique).

25           La composition d'encollage conforme à l'invention peut comprendre en outre les additifs conventionnels ci-après dans les proportions suivantes calculées sur la base de 100 parts en poids de résine thermodurcissable et d'urée ou de glycérol :

- 30           - 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,  
             - 0 à 20 parts d'huile, de préférence 4 à 15 parts,  
             - 0 à 10 parts d'un catalyseur de polycondensation, par exemple le sulfate d'ammonium, de préférence moins de 7 parts  
             - 0 à 20 parts d'ammoniaque (solution à 20 % en poids), de préférence moins de 12 parts  
             - 0 à 50 parts d'un organophosphate

- 0 à 20 parts d'un silicone.

Le rôle des additifs est connu et brièvement rappelé : le silane est un agent de couplage entre les fibres et le liant, et joue également le rôle d'agent anti-vieillessement ; les huiles sont des agents anti-poussières et hydrophobes ; 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 ; l'ammoniaque joue, à froid, le rôle de retardateur de polycondensation ; l'organophosphate prévient le frittage des fibres minérales à haute température ; le silicone joue le rôle d'agent hydrophobe.

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

### **EXEMPLES 1 A 6**

a) préparation de solutions aqueuses de sels métalliques d'acides carboxyliques.

- 15 On mélange les acides carboxyliques et les hydroxydes de métal suivants en quantités stœchiométriques, sous agitation, à 25 °C pendant 1 heure :

	Acide carboxylique	Hydroxyde de métal	Sel obtenu
A	Acide phtalique	Mg(OH) <sub>2</sub>	Phtalate de magnésium
B	Acide adipique	Mg(OH) <sub>2</sub>	Adipate de magnésium
C	Acide citrique	Mg(OH) <sub>2</sub>	Citrate de magnésium

Les solutions aqueuses de sels métalliques d'acide carboxylique obtenues présentent une teneur en matières solides égale à 45 %.

- 20 b) préparation des compositions d'encollage

On prépare les compositions d'encollage données dans le tableau 1 contenant 20 parts en poids sec de solution aqueuse de sel métallique d'acide carboxylique obtenue sous a) et 100 parts en poids d'une résine thermodurcissable suivante :

- 25 G : résine phénolique préparée par réaction de formaldéhyde et de phénol (rapport molaire formaldéhyde/phénol égal à 3,2) en présence de catalyseur (NaOH ; 6 % en poids par rapport au phénol) dans les conditions de température décrites ci-avant jusqu'à un taux de conversion du phénol supérieur à 97 %. La résine est ensuite neutralisée à pH 7,3 par de l'acide

sulfamique. A 60 parts de la résine phénolique, on ajoute 40 parts en poids d'urée.

H : résine préparée selon l'exemple 1 de WO2008/043960,

I : résine poly(acide acrylique) : copolymère acide acrylique-  
5 hydroxyéthylacrylate commercialisée sous la référence Q\_RXP 1736 par Rohm  
et Haas

Les compositions d'encollage sont disposées dans une coupelle et chauffées dans une étuve à 110°C pendant 60 minutes pour éliminer l'eau, puis à 180°C pendant 20 minutes pour cuire la résine.

10 Le résidu restant dans la coupelle après cuisson est soumis à une analyse thermogravimétrique (« TGA » en anglais) dans les conditions suivantes : 10 mg du résidu sont prélevés et déposés dans un creuset en alumine qui est ensuite placé dans un appareil mesurant en continu la perte de  
15 10°C/minute. Sur la courbe enregistrée, on détermine la température correspondant à une perte de la masse organique initiale de 50 %.

Les valeurs de températures des compositions d'encollage selon l'invention sont données dans le tableau 1 comparativement à des compositions d'encollage de référence ne contenant pas de sel métallique d'acide  
20 carboxylique ou contenant l'hydroxyde métallique correspondant.

L'ajout d'un carboxylate de magnésium dans les compositions d'encollage selon les exemples 1 à 6 permet d'améliorer la tenue en température : la température correspondant à une perte de 50 % de la matière organique initiale est plus élevée que celle des compositions d'encollage de  
25 référence 1, 3 et 5 contenant uniquement la résine thermodurcissable.

Les compositions d'encollage des exemples 1 à 3 possèdent une tenue en température supérieure à celle de la référence 2 contenant de l'hydroxyde de magnésium.

La composition d'encollage de l'exemple 4 présente une tenue en  
30 température très proche de celle de la référence 4 qui contient de l'hydroxyde de magnésium.

### **EXEMPLE 7**

On fabrique de la laine de verre par la technique de la centrifugation interne dans laquelle la composition de verre fondu est transformée en fibres au

moyen d'un outil dénommé assiette de centrifugation, comprenant un panier formant chambre de réception de la composition fondue et une bande périphérique percée d'une multitude d'orifices : l'assiette est mue en rotation autour de son axe de symétrie disposé verticalement, la composition est éjectée à travers les orifices sous l'effet de la force centrifuge et la matière s'échappant des orifices est étirée en fibres avec l'assistance d'un courant de gaz d'étirage.

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

La laine minérale ainsi encollée est collectée sur un convoyeur à bande équipé de caissons d'aspiration internes qui retiennent la laine minérale sous forme d'un feutre ou d'une nappe à la surface du convoyeur. Le convoyeur circule ensuite dans une étuve maintenue à 250°C où les constituants de l'encollage polymérisent pour former un liant.

Deux produits d'isolation ont été fabriqués : le premier en utilisant la composition d'encollage selon l'exemple 3 (exemple 7) et le deuxième en utilisant la composition d'encollage selon la référence 1.

Les produits d'isolation présentent une densité de 66 kg/m<sup>3</sup> et une épaisseur de 60 mm.

Le produit d'isolation selon l'exemple 7 contient 0,2 % en poids de citrate de magnésium (calculé en poids sec par rapport au poids total du produit d'isolation).

On soumet les produits d'isolation à des tests de résistance au feu dans les conditions de la norme décrite dans la Resolution A754(18) du code FTP (International Code for Application of Fire Test Procedures) rédigé par l'International Maritime Organization (IMO).

La température maximale atteinte par le produit d'isolation (correspondant au maximum du pic exothermique) est égale à 190°C pour le produit selon l'exemple 7 et à 202°C pour le produit de référence. Ces températures sont atteintes 20 minutes après le démarrage du test.

Le produit d'isolation selon l'exemple 7 qui contient du citrate de magnésium présente une meilleure résistance au feu car la température

maximale atteinte est inférieure de 22°C à celle du produit de référence sans citrate de magnésium.

TABLEAU 1

Exemple	Sel métallique	Résine	Hydroxyde métallique	Température (°C)
1	A	G	-	540
2	B	G	-	517
3	C	G	-	521
Réf. 1	-	G	-	471
Réf. 2	-	G	Magnésium	484
4	B	H	-	580
5	C	H	-	534
Réf. 3	-	H	-	484
Réf. 4	-	H	Magnésium	589
6	C	I	-	442
Réf. 5	-	I	-	377
Réf. 6	-	I	Magnésium	470

## REVENDICATIONS

1. Produit d'isolation thermique et/ou acoustique apte à résister au feu, à base de laine minérale, notamment de roche ou de verre, et d'un liant  
5 organique, **caractérisé en ce qu'il** contient un sel métallique d'acide carboxylique en tant qu'agent retardateur de feu.

2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est un carboxylate de métal choisi parmi l'aluminium, le zinc et le magnésium.

10 3. Produit selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le métal est le magnésium.

4. Produit selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est un sel métallique d'acide organique non polymérique monocarboxylique, dicarboxylique, tricarboxylique ou  
15 tétracarboxylique, ou d'acide organique polymérique.

5. Produit selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique non polymérique est un sel métallique d'acide alicyclique, ramifié ou non, saturé ou insaturé, d'acide cyclique ou d'acide aromatique et en ce que le sel métallique d'acide organique polymérique est un  
20 sel d'un homopolymère ou d'un copolymère d'acide (méth)acrylique.

6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est l'acétate d'aluminium, l'acétate de zinc, le succinate de magnésium, l'adipate d'aluminium, l'adipate de magnésium, le citraconate de magnésium, le phtalate d'aluminium, le phtalate  
25 de magnésium, le citrate d'aluminium, le citrate de zinc, le citrate de magnésium, le trimellitate de magnésium, le 1,2,3,4-butanetétracarboxylate de magnésium et un polymère renfermant 20 à 30 résidus d'acide (méth)acrylique.

7. Produit selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est le phtalate de magnésium et citrate de  
30 magnésium.

8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la quantité de sel métallique d'acide carboxylique représente 0,05 à 5 % du poids total du produit d'isolation, de préférence 0,1 à 2 %.

9. Produit selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le liant organique est le produit de réticulation thermique d'une résine phénolique, urée-formaldéhyde, poly(acide (méth)acrylique), polyuréthane ou alkyde, ou le produit de réaction thermique d'un mélange contenant au moins un saccharide et/ou au moins une protéine.

10. Produit selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la laine minérale est constituée de fibres de verre qui comprend les constituants ci-après dans les proportions suivantes, exprimées en pourcentages pondéraux :

10	SiO <sub>2</sub>	39-55 %, de préférence 40-52 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-27 %, de préférence 16-25 %
	CaO	3-35 %, de préférence 10-25 %
	MgO	0-15 %, de préférence 0-10 %
	Na <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 6-12 %
15	K <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 3-12 %
	R <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-17 %, de préférence 12-17 %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3 %, de préférence 0-2 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-15 %,
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8 %, de préférence 0-4 %
20	TiO <sub>2</sub>	0-3 %,

la teneur en MgO étant comprise entre 0 et 5 % lorsque la teneur en R<sub>2</sub>O est inférieure ou égale à 13,0 %.

11. Produit selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le verre comprend les constituants ci-après dans les proportions suivantes (en % pondéral) :

	SiO <sub>2</sub>	39-44 %, de préférence 40-43 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-27 %, de préférence 16-26 %
	CaO	6-20 %, de préférence 8-18 %
	MgO	1-5 %, de préférence 1-4,9 %
30	Na <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 2-12 %
	K <sub>2</sub> O	0-15 %, de préférence 2-12 %
	R <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-14,7 %, de préférence 10-13,5 %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3 %, notamment 0-2 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5-15 %, notamment 3,2-8 %



B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-2 %, de préférence 0-1 %
TiO <sub>2</sub>	0-2 %, de préférence 0,4-1 %.

12. Procédé de fabrication d'un produit d'isolation selon l'une des revendications 1 à 11 qui comprend une étape de fabrication de la laine elle-même, un étape d'encollage de la laine minérale et une étape de traitement thermique en vue de lier la laine minérale, ledit procédé comprenant en outre une étape consistant à appliquer un sel métallique d'acide carboxylique sur la laine minérale.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est incorporé dans la composition d'encollage.

14. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est appliqué séparément de la composition d'encollage.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est appliqué sur les fibres minérales immédiatement après qu'elles ont été formées, de préférence avant l'application de la composition d'encollage.

16. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est appliqué sur la laine minérale avant son entrée dans le dispositif assurant la cuisson de la résine.

17. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est appliqué sur le produit d'isolation traité thermiquement, de préférence avant sa collecte.

18. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le sel métallique d'acide carboxylique est utilisé à raison de 5 à 50 parts en poids pour 100 parts en poids de résine et éventuellement d'urée ou de glycérol, de préférence 8 à 20 parts.

19. Composition d'encollage destiné à la fabrication d'un produit d'isolation selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

- au moins un sel métallique d'acide carboxylique, de préférence un carboxylate de métal choisi parmi le groupe constitué par l'aluminium, le zinc et le magnésium,

- au moins une résine thermodurcissable, de préférence une résine phénolique, notamment appartenant à la famille des résols, ou une résine poly(acide (méth)acrylique),

- éventuellement de l'urée ou du glycérol.

5           20. Composition d'encollage selon la revendication 19, **caractérisée en ce qu'elle** contient 8 à 20 parts en poids de sel métallique d'acide carboxylique pour 100 parts en poids de résine thermodurcissable et le cas échéant d'urée ou de glycérol.

10           21. Composition d'encollage selon la revendication 19 ou 20, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre les additifs ci-après dans les proportions suivantes calculées sur la base de 100 parts en poids de résine thermodurcissable et d'urée ou de glycérol :

- 0 à 2 parts de silane, en particulier un aminosilane,
- 0 à 20 parts d'huile, de préférence 4 à 15 parts,
- 15           - 0 à 10 parts d'un catalyseur de polycondensation, par exemple le sulfate d'ammonium, de préférence moins de 7 parts
- 0 à 20 parts d'ammoniaque (solution à 20 % en poids), de préférence moins de 12 parts
- 0 à 50 parts d'un organophosphate
- 20           - 0 à 20 parts d'un silicone.


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
national
 établi sur la base des dernières revendications  
dépôtées avant le commencement de la recherche

 FA 717204  
FR 0859129

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 1 105 653 A (CAPE INSULATION LTD) 13 mars 1968 (1968-03-13) * page 1, ligne 32 - page 2, ligne 72; exemples 1-7 *	1-6,8,9, 12-19	C03C25/00 C03C25/42 C03C25/24 G10K11/162 F16L59/04  DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C03C C08K D04H
Y	* revendications 1-13 *	1-21	
Y	US 2007/105467 A1 (BENNETT GLENDA B [US]) 10 mai 2007 (2007-05-10) * page 1, alinéa 1 - page 2, alinéa 26; revendications 1-21; exemples 1,2 *	1-21	
Y	FR 2 783 516 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 24 mars 2000 (2000-03-24) * page 2, ligne 30 - page 4, ligne 34; revendications 1-10; exemples 1,3-5 *	1-21	
Y	DE 196 04 238 A1 (GRUENZWEIG & HARTMANN [DE]) 7 août 1997 (1997-08-07) * colonne 1, ligne 30 - colonne 2, ligne 64; revendications 1-3; exemple 1 *	1-21	
Y	EP 1 522 640 A (SAINT GOBAIN ISOVER G & H AG [DE]) 13 avril 2005 (2005-04-13) * page 3, ligne 34 - page 4, ligne 31; revendications 1-13; tableaux 1,2 *	1-21	
Y	US 5 340 868 A (STRAUSS CARL R [US] ET AL) 23 août 1994 (1994-08-23) * colonne 2, ligne 15 - colonne 3, ligne 67; revendications 1-11 *	1-21	
Y	WO 2005/033032 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; BERNARD JEAN-LUC [FR]; BOCQUET ERIC [FR]) 14 avril 2005 (2005-04-14) * page 3, ligne 13 - page 6, ligne 25 * * revendications 1-11; tableau 1 *	1-21	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 août 2009		Maurer, Renate	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0859129 FA 717204**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-08-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1105653	A	13-03-1968	AUCUN	
-----				
US 2007105467	A1	10-05-2007	AUCUN	
-----				
FR 2783516	A	24-03-2000	AT 275103 T	15-09-2004
			AU 771722 B2	01-04-2004
			AU 5629399 A	10-04-2000
			BR 9906953 A	03-10-2000
			CA 2310119 A1	30-03-2000
			CN 1288449 A	21-03-2001
			CZ 20001826 A3	15-08-2001
			DE 69919835 D1	07-10-2004
			DE 69919835 T2	22-09-2005
			EP 1032542 A1	06-09-2000
			ES 2224692 T3	01-03-2005
			WO 0017117 A1	30-03-2000
			HR 20000305 A2	30-04-2001
			HU 0100226 A2	28-05-2001
			IS 5495 A	12-05-2000
			JP 2002526364 T	20-08-2002
			NO 20002515 A	16-05-2000
			NZ 504682 A	25-10-2002
			PL 340588 A1	12-02-2001
			PT 1032542 E	30-11-2004
			SK 7352000 A3	18-01-2001
			TR 200001408 T1	21-11-2000
			UA 72450 C2	15-11-2000
			US 6284684 B1	04-09-2001
-----				
DE 19604238	A1	07-08-1997	AT 179404 T	15-05-1999
			AU 721117 B2	22-06-2000
			AU 1601997 A	28-08-1997
			CA 2217562 A1	14-08-1997
			CZ 9703053 A3	17-06-1998
			DK 819102 T3	25-10-1999
			WO 9729057 A1	14-08-1997
			EP 0819102 A1	21-01-1998
			ES 2133011 T3	16-08-1999
			HR 970068 A2	30-04-1998
			HU 9901622 A2	28-09-1999
			NO 974604 A	06-10-1997
			PL 322856 A1	02-03-1998
			SK 134697 A3	06-05-1998
			TR 9701118 T1	22-06-1998
-----				
EP 1522640	A	13-04-2005	AUCUN	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0859129 FA 717204**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-08-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5340868	A	23-08-1994	CA 2141865 A1	05-01-1995
			DE 69408108 D1	26-02-1998
			DE 69408108 T2	03-09-1998
			EP 0655988 A1	07-06-1995
			JP 2608396 B2	07-05-1997
			JP 7507607 T	24-08-1995
			WO 9500452 A1	05-01-1995
-----				
WO 2005033032	A	14-04-2005	AT 368012 T	15-08-2007
			AU 2004277445 A1	14-04-2005
			BR PI0414967 A	07-11-2006
			CA 2553132 A1	14-04-2005
			DE 602004007810 T2	20-03-2008
			DK 1667939 T3	12-11-2007
			ES 2291971 T3	01-03-2008
			HR 20070470 T3	30-11-2007
			JP 2007507413 T	29-03-2007
			KR 20060117309 A	16-11-2006
			PT 1667939 E	29-10-2007
			US 2007135291 A1	14-06-2007
-----				