

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034416**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.05

(51) Int. Cl. **C03C 25/34 (2006.01)**
C09J 161/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
201791726

(22) Дата подачи заявки
2016.02.01

(54) ИЗОЛЯЦИОННЫЙ ПРОДУКТ

(31) **1550721; 1550723**

(32) **2015.01.30**

(33) **FR**

(43) **2018.01.31**

(86) **PCT/FR2016/050205**

(87) **WO 2016/120576 2016.08.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СЭН-ГОБЭН ИЗОВЕР; ЭНСТИТЮ
НАСЬОНАЛЬ ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ
АГРОНОМИК (FR)**

(72) Изобретатель:

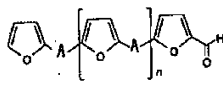
**Алле Флоран, Дюкро Поль-Анри,
Бруссар Орьянн, Пети Морган,
Силиок Кристель (FR)**

(74) Представитель:

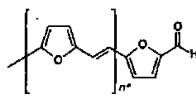
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2010029266**
CN-A-104004479
US-A-4130515

(57) Изобретение относится к области тепло- и/или звукоизоляционных продуктов на основе минеральной ваты, в частности стекловаты или каменной ваты, и органического связующего, не содержащего формальдегида. Более конкретно изобретение относится к звуко- и/или теплоизоляционному продукту на основе минеральной ваты, прошлихтованной с помощью шлихтующей композиции, отличающемуся тем, что указанная шлихтующая композиция содержит по меньшей мере один лигносульфонат аммония или по меньшей мере одну соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты; и по меньшей мере одно карбонильное соединение, выбранное из группы, состоящей из ацетальдегида, пропиональдегида, диметоксиэтаналя, бутиральдегида, н-бутиральдегида, глиоксаля, малонового альдегида, янтарного альдегида, глутарового альдегида, 2-гидроксиглутарового альдегида, 3-метилглутарового альдегида, адипальдегида, суберинового альдегида, себацеинового альдегида, малеинового альдегида, фумаральдегида, полиакролеинов, диальдегида крахмала, фурфурола (2-фуранкарбоксияльдегид), 5-метилфурфурола (2-метил-5-фуранкарбоксияльдегид), гидроксиметилфурфурола (2-гидрокси-5-фуранкарбоксияльдегид), 2,5-фуранкарбоксияльдегида, ванилина и полимеров ванилина, бис-ванилина, коричневого альдегида и полимеров коричневого альдегида, фталевого альдегида, изофталевого альдегида, терефталевого альдегида и олигомеров следующих формул (III) и (IV):



где А означает двухвалентный радикал $-CH_2-$, $-CH(OH)-$ или $-CH_2-O-CH_2-$, n может меняться от 1 до 8,



где n' может меняться от 1 до 9, и в которой лигносульфонат аммония или соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты составляет от 40 до 80% от веса смеси, состоящей из лигносульфоната аммония или соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и упомянутого карбонильного соединения, при этом упомянутая шлихтующая композиция свободна от гидрогенизированного сахара и меламина. Технический результат состоит в обеспечении альтернативных изоляционных продуктов, шлихтующая композиция в которых не содержит формальдегида и проявляет улучшенные физико-химические свойства, в частности смачивание стекловолокна.

B1**034416****034416****B1**

Изобретение относится к области тепло- и/или звукоизоляционных продуктов на основе минеральной ваты, в частности стекловаты или каменной ваты, и органического связующего, не содержащего формальдегида.

Более конкретно, изобретение относится к звуко- и/или теплоизоляционному продукту на основе минеральной ваты, прошлихтованной с помощью шлихтующей композиции, содержащей по меньшей мере один лигносульфонат аммония или по меньшей мере одну соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и по меньшей мере одно карбонильное соединение.

Получение изоляционных продуктов на основе минеральной ваты обычно включает в себя этап получения самой ваты, который может быть осуществлен различными способами, например, известным методом формования волокон внутренним или внешним центрифугированием. В частности, внутреннее центрифугирование состоит во введении расплавленного минерального материала (стекло или порода) в центробежное устройство, содержащее множество маленьких отверстий, при этом материал отбрасывается к периферийной стенке устройства под действием центробежной силы и выходит в виде филаментов. На выходе центробежного устройства филаменты вытягиваются и увлекаются к приемному устройству потоком газа, имеющим повышенные температуру и скорость, чтобы образовать там слой волокон (или минеральной ваты).

Чтобы собрать волокна вместе и придать слою когезию, на волокна на их пути от выхода центробежного устройства к приемному устройству разбрызгивают шлихтующую композицию, содержащую термоотверждаемую смолу. Слой волокон, покрытых шлихтой, подвергают термообработке при температуре обычно выше 100°C, чтобы осуществить поликонденсацию смолы и получить в результате термо- и/или звукоизоляционный продукт, имеющий особые свойства, в частности, стабильность размеров, прочность на растяжение, восстановление толщины после сжатия и однородность окраски.

Шлихтующая композиция для разбрызгивания на минеральную вату обычно находится в виде водного раствора, содержащего термоотверждаемую смолу и добавки, такие как катализатор сшивки смолы, силан, являющийся промотором адгезии, минеральное масло от защиты пыли и т.д. Шлихтующую композицию чаще всего наносят на волокна распылением.

Свойства шлихтующей композиции в большой степени зависят от характеристик смолы. С точки зрения нанесения необходимо, чтобы шлихтующая композиция имела хорошую способность к распылению и могла осаждаться на поверхность волокон, эффективно их связывая.

Смола должна быть стабильной в течение заданного периода времени перед применением для получения шлихтующей композиции, которую готовят, как правило, непосредственно перед применением, смешивая смолу с указанными выше добавками.

В нормативном плане необходимо, чтобы смола могла считаться незагрязняющей, то есть чтобы она содержала (и чтобы создавала на этапе шлихтования или позднее) как можно меньше соединений, которые могут нанести вред здоровью человека или окружающей среде.

Наиболее часто используемыми термоотверждаемыми смолами являются фенольные смолы, относящиеся к семейству резолов. Помимо хорошей способности к сшивке в вышеуказанных термических условиях, эти смолы растворяются в воде, имеют хорошее средство к минеральным волокнам, в частности, стекловолкнам, и относительно недороги.

Резолы обычно получают реакцией фенола и альдегида в основных условиях, при этом некоторая доля этих соединений, которая не прореагировала, остается в конечной смоле. Наиболее широко используемым альдегидом является формальдегид, чье присутствие в форме свободного формальдегида нежелательно из-за его доказанных вредных эффектов.

Поскольку законодательство в области защиты окружающей среды становится все более ограничительным, это заставляет производителей изоляционных продуктов искать решения, позволяющие еще больше снизить выделения нежелательных соединений, в частности, формальдегида, как при производстве изоляционных продуктов, так и при их применении.

Решения по замене резолов в шлихтующих композициях известны, они основаны на использовании полимера карбоновой кислоты и гидроксилированного соединения.

В патенте US 5340868 шлихта содержит поликарбонатовый полимер, Р-гидроксиламид и мономерную карбоновую кислоту, по меньшей мере трифункциональную.

Известны также шлихтующие композиции, которые содержат поликарбонатовый полимер, полиол и катализатор, причем указанный катализатор содержит фосфор (US 5318990, US 5661213, US 6331350, US 2003/0008978), фторборат (US 5977232) или же цианамид, дицианамид или цианогуанидин (US 5932689).

Известны также шлихтующие композиции, содержащие алканоламин, имеющий по меньшей мере две гидроксильные группы, и поликарбонатовый полимер (US 6071994, US 6099773, US 6146746, US 2002/009185) в сочетании с сополимером (US 6299936).

Предлагалось также заменить все или часть гидроксилированного соединения сахаридом.

В заявке US 2005/0215153 описана шлихта, образованная из агента предварительного связывания, содержащего полимер карбоновой кислоты и полиол, и декстрин в качестве со-связующего.

Кроме того, известны адгезионные составы на основе сахаридов, применимые в качестве шлихты для минеральной ваты. В патенте US 5895804 состав содержит поликарбонатовый полимер, содержащий

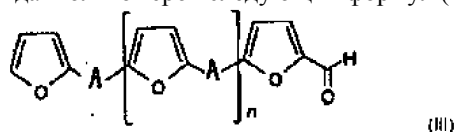
по меньшей мере две функциональные карбоксильные группы и имеющий молекулярный вес не ниже 1000, и полисахарид с молекулярным весом больше или равным 10000. В WO 2009/080938 шликтующая композиция содержит моносахарид и/или полисахарид и органическую поликарбоновую кислоту с молекулярной массой менее 1000, возможно в сочетании с катализатором, позволяющим регулировать температуру начала сшивки.

Известна также водная шликтующая композиция без формальдегида, которая содержит продукт реакции Майяра, в частности, объединяющий восстановительный сахар, карбоновую кислоту и аммиак (WO 2007/014236). В документах WO 2009/019232 и WO 2009/019235 предлагается заменить карбоновую кислоту предшественником кислоты, полученным из неорганической соли, в частности, соли аммония, что дополнительно выгодно возможностью замены всего или части аммиака.

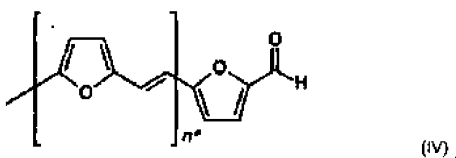
Наконец, WO 2012/172262 описывает шликтующую композицию для минеральной ваты, содержащую соль лигносульфоновой кислоты, олигосахарид и катализатор сшивки.

Целью настоящего изобретения является предложить альтернативу изоляционным продуктам на основе минеральной ваты, которая была бы прошлихтована с помощью шликтующей композиции, которая не содержит формальдегида и которая имеет улучшенные физико-химические свойства по сравнению с композициями, описанными в WO 2012/172262.

Согласно изобретению указанная цель достигается с помощью звуко- и/или теплоизоляционного продукта на основе минеральной ваты, прошлихтованной с помощью шликтующей композиции, отличающегося тем, что указанная шликтующая композиция содержит по меньшей мере один лигносульфонат аммония или по меньшей мере одну соль щелочного или щелочноземельного металла и лигносульфоновой кислоты и по меньшей мере одно карбонильное соединение, выбранное из группы, состоящей из ацетальдегида, пропиональдегида, диметоксиэтанала, бутиральдегида, н-бутиральдегида, глиоксаля, малонового альдегида, янтарного альдегида, глутарового альдегида, 2-гидроксиглутарового альдегида, 3-метилглутарового альдегида, адипальдегида, суберинового альдегида, себацеинового альдегида, малеинового альдегида, фумаральдегида, полиакролеинов, диальдегида крахмала, фурфурола (2-фуранкарбоксияльдегид), 5-метилфурфурола (2-метил-5-фуранкарбоксияльдегид), гидроксиметилфурфурола (2-гидрокси-5-фуранкарбоксияльдегид), 2,5-фуранкарбоксияльдегида, ванилина и полимеров ванилина, бисванилина, коричневого альдегида и полимеров коричневого альдегида, фталевого альдегида, изофталевого альдегида, терефталевого альдегида и олигомеров следующих формул (III) и (IV):



где А означает двухвалентный радикал $-CH_2-$, $-CH(OH)-$ или $-CH_2-O-CH_2-$, n может меняться от 1 до 8,



где n' может меняться от 1 до 9, и в которой лигносульфонат аммония или соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты составляет от 40 до 80% от веса смеси, состоящей из лигносульфоната аммония или соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и упомянутого карбонильного соединения, при этом упомянутая шликтующая композиция свободна от гидрогенизированного сахара и меламина.

Лигносульфонат аммония является побочным продуктом обработки древесины для получения бумажной массы сульфитным способом. Обработка бумажной массы сульфитом аммония или бисульфитом аммония позволяет получить лигносульфонаты аммония.

Лигносульфонат аммония позволяет, кроме того, придать связующему хорошую огнестойкость.

Соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты обычно представляют собой сложные смеси нескольких лигносульфоновых кислот в форме солей, обычно называемые лигносульфонатами. Лигносульфонаты являются побочными продуктами обработки древесины для получения бумажной массы "сульфитным" способом, упоминавшимся выше, в котором используется сульфит или бисульфит. В зависимости от природы противоиона в используемом сульфите или бисульфите получают, в частности, соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты. В настоящем изобретении предпочтительными солями щелочного металла и лигносульфоновой кислоты являются лигносульфонаты натрия или калия, предпочтительно натрия, а предпочтительными солями щелочноземельного металла и лигносульфоновой кислоты являются лигносульфонаты магния или кальция.

В шликтующей композиции лигносульфонат аммония или соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты предпочтительно составляет от 40 до 70%, более предпочти-

тельно от 40 до 60% от веса смеси, состоящей из лигносульфоната аммония или соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и упомянутого карбонильного соединения.

Шлихтующая композиция может также содержать обычные добавки, указанные ниже, в следующих пропорциях, рассчитанных на 100 весовых частей лигносульфоната аммония или соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и упомянутого карбонильного соединения:

до 5 ч. силана, в частности аminosилана,

до 20 ч. масла, предпочтительно 4-15 ч.,

до 30 ч. глицерина, предпочтительно до 20 ч.,

до 5 ч. силикона,

до 40 ч. органического фосфата, предпочтительно до 30 ч.,

до 20 ч. неактивного наполнителя, в частности углеводов, таких как меласса или декстринов, и животных или растительных белков, в частности соевых.

Когда шлихтующая композиция содержит лигносульфонат аммония, она кроме того может в значительном количестве содержать мочевины. Количество мочевины составляет до 30 вес.ч. на 100 вес.ч. лигносульфоната аммония и упомянутого карбонильного соединения, предпочтительно до 20 ч.

Роль добавок известна, напомним вкратце: силан является агентом сочетания между волокнами и связующим, он выполняет также функцию противостарителя; масла являются противопыльными и гидрофобными агентами; мочевины и глицерин играют роль пластификаторов и позволяют избежать преждевременного желатинирования шлихтующей композиции; силикон является гидрофобным агентом, функция которого заключается в снижении поглощения воды изоляционным продуктом; органический фосфат и азотсодержащее соединение выполняют функцию агентов, придающих огнестойкость.

Шлихтующая композиция предназначена для нанесения на минеральные волокна, в частности стекловолокна или каменные волокна.

Минеральная вата может представлять собой стекловату или каменную вату.

Классически, шлихтующую композицию набрызгивают на минеральные волокна на выходе из центробежного устройства и перед их сбором на приемном устройстве в виде слоя волокон, который затем обрабатывают при температуре, позволяющей сшивку шликты и образование неплавящегося связующего. Сшивку шликты согласно изобретению осуществляют при температуре, сравнимой с температурой сшивки классической фенолформальдегидной смолы, т.е. при температуре больше или равной 110°C, предпочтительно больше или равной 130°C, предпочтительно больше или равной 140°C и еще лучше не выше 300°C.

Звуко- и/или термоизоляционные продукты согласно изобретению обычно находятся в виде мата или холста из минеральной ваты (стекловаты или каменной ваты), или же в виде вуали из минеральных волокон, также стекловолокон или каменных волокон, предназначенной, в частности, для образования покрытия поверхности указанного мата или указанного холста.

Следующие примеры позволяют проиллюстрировать изобретение, но не ограничивают его.

В этих примерах измеряли следующие показатели шлихтующих композиций:

pH при содержании твердых веществ 30%,

вязкость в мПа·с, при содержании твердых веществ 30%, с помощью ротационного реометра типа плоскость-плоскость при скорости сдвига 100 с⁻¹ и при температурах 25 и 50°C,

краевой угол на стеклянной пластине CM210 при содержании твердых веществ 30%,

температуру начала сшивки (T_R) и скорость сшивки (V), по методу динамо-механического анализа (Dynamic Mechanical Analysis, DMA), который позволяет охарактеризовать вязкоупругие свойства полимерного материала. Процедура следующая: образец ватманской бумаги пропитывают шлихтующей композицией (содержание твердых веществ порядка 30%), затем закрепляют горизонтально между двумя губками тисков. Колебательный элемент, снабженный устройством измерения напряжения в зависимости от приложенной деформации, помещают на верхней поверхности образца. Устройство позволяет рассчитать модуль упругости E. Образец нагревают до температуры в диапазоне от 20 до 250°C со скоростью 4°C/мин. Исходя из измерений, устанавливают кривую изменения модуля упругости E (в МПа) в зависимости от температуры (в °C). Из кривой определяют значения, соответствующие температуре начала сшивки (T_R, в °C), и наклон, соответствующий скорости сшивки (V, в МПа/°C),

потерю массы по термогравиметрическому анализу (ATG). Шлихтующую композицию помещают в алюминиевую чашку, греют при 110°C в течение 60 мин, затем при 190°C в течение 10 мин. Отбирают 10 мг остатка, оставшегося в чашке, и помещают в тигель из оксида алюминия. Тигель помещают в устройство, которое непрерывно записывает изменение массы в зависимости от времени для одного температурного цикла от 25 до 700°C со скоростью повышения температуры 10°C/мин. Из записанной кривой определяют потерю массы при 200, 300 и 400°C.

Примеры 1-9.

Готовят шлихтующие композиции, содержащие компоненты, указанные в табл. 1 (в весовых частях). Эталонная шлихтующая композиция (называемая сравнительной) представляет уровень техники, описанный в WO 2012/172262.

Шлихтующие композиции готовят, добавляя в резервуар, содержащий воду, лигносульфонат при

перемешивании до полного растворения, затем последовательно вводя другие соединения при интенсивном перемешивании до получения стабильной эмульсии.

Содержание твердых веществ в шлихтующих композициях равно 30%.

Результаты приведены в табл. 1.

Примеры 1-9 согласно изобретению имеют меньший угол краевой угол, чем сравнительный пример, что отражается в лучшем смачивании стекловолокон.

При одинаковом количестве лигносульфоната аммония пример 2 имеет более высокую скорость начала шивки, чем сравнительный пример.

Пример 1, в котором количество лигносульфоната аммония выше, чем в сравнительном примере, имеет более низкую температуру начала шивки, чем сравнительный пример, и идентичную скорость начала шивки.

Примеры 5, 6, 8 и 9 имеют более низкую температуру начала шивки, чем сравнительный пример.

Кроме того, лигносульфонат кальция (примеры 8 и 9) позволяет получить более высокую скорость начала шивки, чем в сравнительном примере.

Таблица 1

	Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6	Пр. 7	Пр. 8	Пр. 9	Ср. пр.
Шлихтующая композиция										
лигносульфонат аммония ⁽¹⁾	80	60	-	-	-	-	-	-	-	60
лигносульфонат натрия ⁽²⁾	-	-	95	-	-	80	-	-	-	-
лигносульфонат магния ⁽³⁾	-	-	-	95	-	-	80	-	-	-
лигносульфонат кальция ⁽⁴⁾	20	40	-	-	95	-	-	80	60	-
гидроксиметилфурфурол	-	-	5	5	5	20	20	20	40	-
глюкоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
диаммонийфосфат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
Свойства										
pH	4,9	4,7	7,8	3,4	4,8	7,1	3,2	4,7	4,8	6,4
вязкость (мПа·с)										
- при 25°C	3,8	3,6	5,4	3,1	3,9	2,9	2,2	2,9	4,1	3,8
- при 50°C	2,4	1,8	2,9	1,7	2,1	1,9	1,4	2,0	2,0	2,3
краевой угол (°)	16	9	19	19	18	18	13	16	11	24
температура начала шивки T _R (°C)	106	108	158	н.д.	128	115	н.д.	108	113	140
скорость начала шивки V (МПа/°C)	8	18	7	н.д.	5,3	8,2	н.д.	11	19	8
потеря массы										
- при 200°C	3	4	3	4	3	3	4	3	4	2
- при 300°C	19	15	16	16	20	15	13	17	15	16
- при 400°C	34	29	30	36	34	30	33	30	25	26

(1) T11N5, производство фирмы Tembec;

(2) Arbo N18, производство фирмы Tembec;

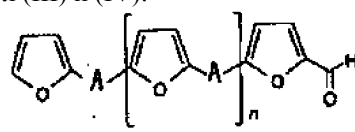
(3) Arbo MGLS, производство фирмы Tembec;

(4) C12, производство фирмы Tembec.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

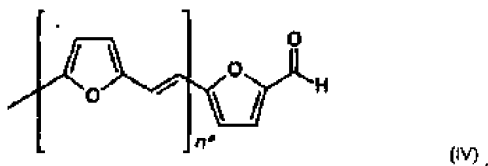
1. Звуко- и/или теплоизоляционный продукт на основе минеральной ваты, прошлихтованной с помощью шлихтующей композиции, отличающийся тем, что указанная шлихтующая композиция содержит по меньшей мере один лигносульфонат аммония или по меньшей мере одну соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты; и

по меньшей мере одно карбонильное соединение, выбранное из группы, состоящей из ацетальдегида, пропиональдегида, диметоксиэтаналя, бутиральдегида, глиоксаля, малонового альдегида, янтарного альдегида, глутарового альдегида, 2-гидроксиглутарового альдегида, 3-метилглутарового альдегида, адипальдегида, суберинового альдегида, себаинового альдегида, малеинового альдегида, фумаральдегида, полиакролеинов, диальдегида крахмала, фурфурола (2-фуранкарбоксияльдегид), 5-метилфурфурола (2-метил-5-фуранкарбоксияльдегид), гидроксиметилфурфурола (2-гидрокси-5-фуранкарбоксияльдегид), 2,5-фуранкарбоксияльдегида, ванилина и полимеров ванилина, бис-ванилина, коричневого альдегида и полимеров коричневого альдегида, фталевого альдегида, изофталевого альдегида, терефталевого альдегида и олигомеров следующих формул (III) и (IV):



(III)

где А означает двухвалентный радикал -CH₂-, -CH(OH)- или -CH₂-O-CH₂-, n может меняться от 1 до 8,



где n' может меняться от 1 до 9,

и в которой лигносульфонат аммония или соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты составляет от 40 до 80% от веса смеси, состоящей из лигносульфоната аммония или соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и упомянутого карбонильного соединения, при этом упомянутая шлихтующая композиция свободна от гидрогенизированного сахара и меламина.

2. Изоляционный продукт по п.1, отличающийся тем, что в шлихтующей композиции лигносульфонат аммония или соль щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты составляет от 40 до 70%, предпочтительно от 40 до 60% от веса смеси, состоящей из лигносульфоната аммония или соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и упомянутого карбонильного соединения.

3. Изоляционный продукт по п.1 или 2, отличающийся тем, что упомянутая шлихтующая композиция дополнительно содержит обычные добавки, указанные ниже, в следующих пропорциях, рассчитанных на 100 вес.ч. лигносульфоната аммония или соли щелочного или щелочно-земельного металла и лигносульфоновой кислоты и упомянутого карбонильного соединения:

до 5 ч. силана, в частности аminosилана,

до 20 ч. масла, предпочтительно 4-15 ч.,

до 30 ч. глицерина, предпочтительно до 20 ч.,

до 5 ч. силикона,

до 40 ч. органического фосфата, предпочтительно до 30 ч.,

до 20 ч. неактивного наполнителя, в частности углеводов, таких как меласса или декстрин, и животных или растительных белков, в частности соевых.

4. Изоляционный продукт по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что упомянутая шлихтующая композиция содержит лигносульфонат аммония и дополнительно содержит мочевины.

5. Изоляционный продукт по п.4, отличающаяся тем, что количество мочевины составляет до 30 вес.ч. на 100 вес.ч. лигносульфоната аммония и упомянутого карбонильного соединения, предпочтительно до 20 ч.

6. Изоляционный продукт по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что минеральная вата представляет собой стекловату или каменную вату.

