

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035420**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.06.11**

(21) Номер заявки  
**201891705**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.12.14**

(51) Int. Cl. **B27N 3/04** (2006.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 5/092** (2006.01)

---

(54) **УЛУЧШЕННАЯ ОТВЕРЖДАЕМАЯ СМОЛА ДЛЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ**

---

(31) **16153179.3**

(32) **2016.01.28**

(33) **EP**

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/EP2016/081040**

(87) **WO 2017/129311 2017.08.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**УРСА ИНСАЛЕЙШН, С.А. (ES)**

(72) Изобретатель:  
**Кастро Кабадо Мария Мерседес, Сан  
Роман Дель Баррио Хулио, Касадо  
Домингес Артуро Луис (ES)**

(74) Представитель:  
**Фелицына С.Б. (RU)**

(56) **US-A1-2011166275  
WO-A1-2016009062**

(57) Отверждаемая смола, предпочтительно не содержащая формальдегид, для производства продуктов из минерального волокна, таких как изолирующие продукты из минеральной ваты. Отверждаемая смола содержит компоненты а), б) и с), где а) представляет собой сахарид, б) представляет собой поликарбоксильный сшивающий агент и с) представляет собой ускоритель отверждения - оксид поливалентного металла.

**B1**

**035420**

**035420**

**B1**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Изобретение относится к отверждаемым смолам, предпочтительно не содержащим формальдегид, для производства продуктов из минерального волокна, таких как изолирующие продукты из минеральной ваты. Отверждаемая смола содержит сахарид, сшивающий агент и ускоритель отверждения.

### **Уровень техники**

Продукты из минеральной ваты широко используются для термической и акустической изоляции различных частей зданий, транспорта или других устройств, а также для противопожарной защиты. Материалы из минеральной ваты представляют собой, главным образом, хаотически переплетенные массы минеральных волокон, имеющих различную длину, и обычно связанных связующим на основе смолы. Наиболее широко используются три типа минеральных материалов: стекло, камень или шлак. Минеральная вата образуется как перепутанная сеть волокон, которые могут быть связаны в точках их пересечения различными средствами, например, с использованием отвержденного связующего. Способы получения продуктов из минеральной ваты хорошо известны из уровня техники, и обычно включают стадии плавления минерального материала при соответствующей температуре, превращение расплавленной смеси в тонкие волокна, нанесение (например, распылением) композиции связующего на отдельные волокна, сбор волокон с образованием первичного полотна с густым ворсом на перфорированном конвейере, уплотнение полотна с густым ворсом, и отверждение связующего при повышенной температуре. Затем отвержденный мат разрезают на куски желаемого размера с помощью поперечных и кромкообрезных ножниц и необязательно свертывают перед его упаковкой для транспорта.

Тип и количество связующего, используемого для связывания волокон в минеральной вате, играют важную роль в конечных характеристиках полученной минеральной ваты. В уровне техники описано множество систем связующих, в том числе связующие на основе меламин-мочевина-формальдегидных смол, смол на основе фурана, и других, однако связующие на основе фенолформальдегидной смолы были предпочтительными в течение длительного времени, благодаря их хорошей реакционной способности, отличным эксплуатационным свойствам и привлекательно низкой цене.

Однако экологические и токсикологические проблемы, связанные с выделением формальдегида из продуктов, произведенных со связующими на основе фенолформальдегидной смолы, привели к изменениям в промышленности минеральной ваты, для того чтобы уменьшить или полностью исключить использование таких смол, или снизить количество избыточного формальдегида, содержащегося в смолах. С другой стороны, наблюдается возрастающий интерес к связующим с повышенным содержанием возобновляемых компонентов на биологической основе.

Не содержащие формальдегид связующие, содержащие сахариды, такие как моносахариды, олигосахариды, полисахариды, и т.д., или как таковые, или после модификации (например, гидрирования, окисления, функционализации), были обширно исследованы, и некоторые примеры пользовались промышленным успехом. В большинстве случаев, сахарид сшивается многофункциональным сшивающим агентом, для того чтобы получить термопласт. Описаны различные сшивающие агенты, причем, сшивание поликарбокисильными соединениями, как мономерными, так и полимерными, находится среди наиболее часто описанных термореактивных реакций. Некоторые примеры связующих указанного типа можно найти в патентных публикациях WO 2012118939 A1, WO 2008053332 A1, WO 2009080938 A2, US 2009275699 A1.

Одним из недостатков связующих на основе сахаридов и поликарбокисильных соединений, описанных для производства минеральной ваты, является относительно медленное протекание термореактивной реакции, по сравнению с фенол-формальдегидными или акриловыми смолами. Установлено, что это медленное взаимодействие является недостатком при производстве минеральной ваты в непрерывных промышленных процессах. С целью получения достаточного отверждения, необходимо повышать энергию, подведенную для отверждения, путем увеличения времени пребывания связующего в печи отверждения и/или путем повышения температуры в печи отверждения. В некоторых случаях, повышенная подведенная энергия даже может привести к нежелательному разложению связующего. Описаны катализаторы отверждения, такие как фосфорсодержащие кислоты и соли, чтобы увеличить скорость отверждения связующих, содержащих сахариды и поликарбокисильные сшивающие агенты.

В US 20110166275 A1 описаны не содержащие формальдегид связующие, содержащие поликарбокисильное соединение и органический сшивающий агент, такой как полиол, и соединение поливалентного металла. Добавление соединения поливалентного металла приводит к связующим с повышенной механической прочностью и/или улучшенной водостойкостью.

Однако по-прежнему существует потребность в альтернативных отверждаемых не содержащих формальдегид композициях смолы для производства продуктов из минеральной ваты, которые содержат сахариды и поликарбокисильные сшивающие агенты, которые демонстрируют улучшенный профиль сшивания, и которые могут эффективно отверждаться в ходе промышленного производства минеральной ваты. Кроме того, существует потребность в ускорителе отверждения для термореактивного взаимодействия сахаридов и поликарбокисильных сшивающих агентов, которые легко доступны и экономически привлекательны.

### Раскрытие изобретения

Принимая во внимание упомянутое выше, изобретение относится к отверждаемой смоле, предпочтительно не содержащей формальдегид, согласно формуле изобретения. Смола в соответствии с изобретением демонстрирует улучшенный профиль отверждения, с меньшим временем гелеобразования, причем смола является весьма подходящей для получения связующего для производства минеральной ваты. Кроме того, изобретение относится к способу получения улучшенной отверждаемой смолы и к минеральной вате, произведенной с использованием отверждаемой смолы изобретения. Более того, изобретение также относится к применению оксида поливалентного металла в качестве ускорителя отверждения связующего в производстве материалов из минеральной ваты, в которых связующее содержит сахарид и поликарбоксильный сшивающий агент.

В первом варианте осуществления разработана отверждаемая смола для производства минеральной ваты, содержащая, или альтернативно состоящая, из компонентов а), b) и c), где а) представляет собой сахарид, b) представляет собой поликарбоксильный сшивающий агент и c) представляет собой ускоритель отверждения -оксид поливалентного металла.

В определенных вариантах осуществления ускоритель отверждения - оксид поливалентного металла выбран из оксидов металлов групп 2 или 12 периодической таблицы элементов ИЮПАК. Особенно предпочтительно, когда оксид поливалентного металла выбран из двухвалентного металла, и более предпочтительно выбран из группы оксид кальция, оксид цинка (II) и их смесей.

Предпочтительно, в смоле из любого варианта осуществления количество ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла находится в диапазоне 0.5-10 мас.% относительно суммарной массы компонентов а), b) и c).

В определенных вариантах осуществления, поликарбоксильный сшивающий агент представляет собой поликарбоксильное соединение, имеющее среднemasсовую молекулярную массу <5000 г/моль. Среднemasсовая молекулярная масса поликарбоксильного сшивающего агента предпочтительно составляет по меньшей мере 90 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 100 г/моль.

В предпочтительных вариантах осуществления поликарбоксильный сшивающий агент выбран из группы: лимонная кислота, янтарная кислота, винная кислота, малеиновая кислота, их соответствующие ангидриды, соли и их смеси. Более предпочтительно, поликарбоксильный сшивающий агент выбран из группы лимонной кислоты, цитратных солей (например, металлических или аммонийных цитратных солей), и их смесей.

Смола из любого предыдущего варианта осуществления, необязательно дополнительно содержит полиол, отличающийся от сахараида, предпочтительно с молекулярной массой <400 г/моль, предпочтительно выбранный из группы алкенгликоля, сахароспирта, и их смесей. В дополнительных предпочтительных вариантах осуществления полиол представляет собой сахароспирт, выбранный из глицерина, сорбита, малтитола и их смесей.

Сахарид, содержащийся в отверждаемой смоле вариантов осуществления, предпочтительно выбран из моносахарида, дисахарида, олигосахарида, полисахарида, или их смесей. Более предпочтительно, сахарид представляет собой олигосахарид или полисахарид, имеющий среднemasсовую молекулярную массу по меньшей мере 1000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 10000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 100000 г/моль. Предпочтительные сахараиды имеют декстрозный эквивалент меньше чем 100, предпочтительно меньше чем или равный 50, более предпочтительно меньше чем или равный 15. Примеры предпочтительных олигосахаридов включают сироп глюкозы, сироп фруктозы, и мелассы. Примеры предпочтительных полисахаридов включают пектин, декстрин, мальтодекстрин и крахмал. В конкретном случае крахмала, это может быть нативный крахмал (в том числе восковой нативный крахмал), модифицированный (предварительно клейстеризованный, гидролизованный кислотой или ферментом, и др.) крахмал или водорастворимый крахмал.

В предпочтительных вариантах осуществления отверждаемой смолы количество сахараида составляет по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 40 мас.%, относительно суммарной массы компонентов а), b) и c).

В аналогично предпочтительных вариантах осуществления отверждаемой смолы количество сахараида а) находится в диапазоне 20-80 мас.%, количество поликарбоксильного сшивающего агента b) находится в диапазоне 20-80 мас.% и количество ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла c) находится в диапазоне 0,5-10 мас.%, причем все количества относительно суммарной массы компонентов а), b) и c).

В других предпочтительных вариантах осуществления отверждаемые смолы согласно изобретению по существу не содержат полимер из ненасыщенных карбоксильных мономеров.

Предпочтительно, в определенных вариантах осуществления суммарная масса компонентов а), b) и c) составляет по меньшей мере 70 мас.% от сухой массы отверждаемой смолы, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, и еще более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%.

Во всем описании изобретения выражение "по существу не содержит" означает, что концентрация соединения достаточно мала, чтобы ею можно было пренебречь. Однако в связи с этим, следует понимать, что соединение может присутствовать в виде следов, например, от перекрестного загрязнения,

предпочтительно при концентрации  $\leq 0,1$  мас.% относительно суммарной массы компонентов а), б) и с) смолы.

В дополнительных вариантах осуществления предпочтительно смола по существу не содержит какое-либо поликарбокисильное соединение, имеющее среднемассовую молекулярную массу  $>400$  г/моль. Другими словами, в предпочтительных вариантах осуществления поликарбокисильный сшивающий агент имеет среднемассовую молекулярную массу, меньше или равную 400 г/моль, причем в отверждаемой смоле отсутствуют другие поликарбокисильные соединения со среднемассовой молекулярной массой, больше или равной 400 г/моль.

Во всем описании изобретения, следует понимать, что среднемассовая молекулярная масса непалимерных соединений равна их молекулярной массе.

Во всем описании и формуле изобретения проценты по массе для указанных трех компонентов - сахаридов, поликарбокисильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла, указаны для соединений как таковых, в их чистом виде, исключая любые примеси, влажность или растворители, которые они могут содержать, например, в их коммерчески доступных формах.

Другой целью настоящего изобретения является разработка способа получения отверждаемой смолы.

Дополнительные варианты осуществления изобретения относятся к водному связующему, предпочтительно не содержащему формальдегид, для производства минеральной ваты, содержащему отверждаемую смолу из любого описанного варианта осуществления. Предпочтительно связующее дополнительно содержит 1-5 мас.% силана и/или 1-20 мас.% масла в расчете на сухую массу связующего. Предпочтительно связующее является водным, и его сухая масса предпочтительно составляет от 4 до 20 мас.%. В определенных вариантах осуществления, связующее по существу не содержит полимеры из ненасыщенных карбокисильных мономеров.

Кроме того, настоящее изобретение относится к продуктам из минеральной ваты, произведенным с использованием отверждаемой смолы или водного связующего. Продукт из минеральной ваты содержит минеральные волокна и отвержденное связующее, причем отвержденное связующее получено путем отверждения при температуре  $>100^{\circ}\text{C}$  водного связующего согласно вариантам осуществления, описанным в изобретении.

Весьма эффективные связующие для минеральной ваты могут быть получены из отверждаемых смол изобретения, которые демонстрируют подходящие характеристики для использования в производстве минеральной ваты, а также достаточную стабильность. Кроме того, отверждаемая смола может быть удобно разбавлена большим количеством воды, чтобы получить малое содержание сухой смолы, необходимое для использования в качестве связующего.

В одном аспекте, настоящее изобретение относится к способу получения минеральной ваты, который включает в себя: i) распыление композиции связующего на поверхность индивидуальных минеральных волокон, образованных путем образования волокон, причем указанная композиция связующего содержит смолу согласно любым вариантам осуществления, описанным в изобретении; ii) сбор пропитанных волокон на конвейере; iii) транспортировку собранных волокон в нагретую печь отверждения; и iv) отверждение связующего при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в течение по меньшей мере 1 мин.

Кроме того, изобретение относится к применению оксида поливалентного металла в качестве ускорителя отверждения связующего в производстве материалов из минеральной ваты, в котором связующее содержит сахарид и поликарбокисильный сшивающий агент. Предпочтительно используют сахарид и поликарбокисильный сшивающий агент, которые описаны здесь в вариантах осуществления отверждаемой смолы.

Отверждаемые смолы изобретения демонстрируют улучшенный профиль отверждения с меньшим временем гелеобразования по сравнению с аналогичными смолами без какого-либо ускорителя отверждения. Указанное меньшее время гелеобразования приводит к более эффективному образованию терморезактивного материала в процессе отверждения, и позволяет использовать более низкую температуру или уменьшать время пребывания связующего в печи отверждения. Этот эффект ускоренного отверждения являлся неожиданным, и не был предвосхищен уровнем техники, в частности документом US 20110166275 A1, вероятно, по той причине, что сахариды, для которых характерно более медленное отверждение, не рассматривались как подходящие компоненты смолы в указанной патентной публикации.

#### **Осуществление изобретения**

В соответствии с настоящим изобретением отверждаемая смола содержит:

- а) сахарид,
- б) поликарбокисильный сшивающий агент и
- с) оксид поливалентного металла в качестве ускорителя отверждения.

Кроме того, смола необязательно содержит полиол, отличающийся от сахараида, предпочтительно выбранный из группы алкенгликоля, сахароспирта, и их смесей. Отверждаемая смола может быть водной композицией в виде раствора, эмульсии или дисперсии.

Предпочтительно смола настоящего изобретения не содержит формальдегид. В контексте изобре-

тения, выражение "не содержащий формальдегид" используется для указания того, что в смоле по существу отсутствует формальдегид. Другими словами, выражение "по существу отсутствует формальдегид" означает, что концентрация формальдегида в смоле изобретения составляет <0,1 мас.% относительно суммарной массы компонентов смолы а), б) и в), более предпочтительно <0,01 мас.% и еще более предпочтительно равна нулю.

Смола согласно изобретению является отверждаемой, это означает, что она вступает в реакцию (термо)схватывания (реакцию упрочнения или отверждения), например, при нагревании выше 100°C в печи отверждения. Не желая ограничиваться теорией, предполагается, что смола изобретения отверждается за счет реакции поперечного сшивания с участием множества карбоксильных групп поликарбоксильного сшивающего агента и множества гидроксильных групп в цепях сахара (и необязательного полиола). Однако, другие механизмы процесса отверждения и/или схватывания, наподобие физико-химических взаимодействий (водородные связи, физическое улавливание, и др.) также могут играть роль в отверждении смолы в печи отверждения.

Во всем описании изобретения термин "смола" относится к смеси непрореагировавших или частично прореагировавших компонентов, которые будут образовать поперечно сшитую полимерную сеть после отверждения. Обычно смолу хранят до использования, хотя ее также можно использовать сразу после получения. Термин "связующее" относится к водной смеси компонентов, которые наносят на волокна в производстве продуктов из минеральной ваты и в последующем отверждают с образованием связывания волокон с помощью отвержденного связующего в точках их пересечения. Обычно связующее готовят на месте, это означает, что связующее получают на производстве минеральной ваты, обычно непрерывно, за несколько минут (1-5 мин) до нанесения связующего на волокна. В большинстве случаев, смола может быть сильно разбавлена пресной водой или технологической водой, и ее смешивают с добавками в производственной линии минеральной ваты, для того чтобы получить связующее. Термин "добавки" означает вещества, которые обычно необходимы или для того, чтобы способствовать производству продуктов из минеральной ваты, или чтобы улучшить свойства произведенных продуктов. Затем смолу вводят в состав, как компонент связующего. В исключительных случаях, когда добавки не используются, смола и связующее могут быть одним и тем же (за исключением периодического разбавления смолы водой, чтобы приготовить связующее).

Согласно изобретению термин "сахарид" следует понимать, как охватывающий органические соединения, которые составлены из целого числа моносахаридных звеньев. Когда число повторяющихся звеньев в сахаридах больше, чем 1, моносахариды связаны между собой гликозидными связями. Исходные моносахариды повторяющихся звеньев могут быть альдозами и/или кетозами, и они имеют общую формулу  $C_nH_{2n}O_n$ , где  $n$  означает положительное целое число, обычно от 3 до 7. Согласно этому определению, термин сахарид, в соответствии с вариантами осуществления, отличается от сахароспиртов (полученных путем восстановления или гидрирования сахаров), то есть, отличается от сорбита или мальтола, и не включает их.

Сахарид, входящий в состав отверждаемой смолы в вариантах осуществления, предпочтительно выбран из моносахаридов, дисахаридов, олигосахаридов, полисахаридов, или их смесей. Более предпочтительно, сахарид представляет собой олигосахарид или полисахарид, имеющий среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 10000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 100000 г/моль. Предпочтительные сахараиды имеют декстрозный эквивалент меньше, чем 100, предпочтительно меньше чем или равный 50, более предпочтительно меньше чем или равный 15. Примеры предпочтительных моносахаридов включают глюкозу, ксилозу и фруктозу. Примеры предпочтительных дисахаридов включают сахарозу, мальтозу и лактозу. Примеры предпочтительных олигосахаридов включают сироп глюкозы, сироп фруктозы и мелассы. Примеры полисахаридов включают пектин, декстрин, мальтодекстрин и крахмал. В конкретном случае крахмала, это может быть нативный крахмал, модифицированный (предварительно клейстеризованный, гидролизованный, и т.д.) крахмал или водорастворимый крахмал. Крахмал может происходить из различных природных источников, обычно растений, таких как картофель, кукуруза, пшеница, и др.

В одном конкретном варианте осуществления сахарид представляет собой нерастворимый в воде нативный крахмал. Нативный крахмал означает форму крахмала, которая встречается в природе, например, в растениях: картофеле, кукурузе, пшенице и маниоке, из которых его получают. Следовательно, нативный крахмал ни физически, ни химически или ферментативно не модифицирован, декстринизирован или предварительно клейстеризован. Как таковой, нативный крахмал представляет собой длинноцепочечный полисахарид, состоящий из повторяющихся звеньев глюкозы, объединенных гликозидными связями. Нативный крахмал не растворим в холодной воде и этаноле, причем он присутствует в растении в виде полукристаллических гранул. Установлено, что нативный крахмал формируют два различных компонента, которые отличаются по молекулярной массе и структуре цепи: 1) амилоза - линейные полисахаридные цепи со средней молекулярной массой приблизительно  $10^5$ - $10^6$  г/моль; и 2) амилопектин - разветвленные полисахаридные цепи со средней молекулярной массой приблизительно  $10^6$ - $10^8$  г/моль. В указанном конкретном варианте осуществления, цель заключается в том, что нерастворимый в воде нативный крахмал, содержащийся в смоле, наносится как такой (не модифицированный)

на минеральные волокна. Поскольку нативный крахмал не растворим в воде, смола и связующее, содержащие нативный крахмал, находятся в виде дисперсии.

Отверждаемая смола в вариантах осуществления содержит поликарбоксильный сшивающий агент, предпочтительно имеющий среднемассовую молекулярную массу <5000 г/моль. Термин "поликарбоксильный сшивающий агент", используемый в изобретении, следует понимать, как охватывающий поликарбоновые кислоты, любые их соли, и любые их предшественники, такие как ангидриды, а также их смеси. Поликарбоксильный сшивающий агент реализован органическими соединениями, которые составлены из небольших молекул или полимеров, предпочтительно имеющих среднемассовую молекулярную массу <5000 г/моль. Термин поликарбоксильный в описании означает, что соединение имеет больше одной карбоксильной группы в молекуле, по меньшей мере две карбоксильные группы, более предпочтительно по меньшей мере три карбоксильные группы в молекуле. Выражение "предшественники поликарбоновых кислот" здесь следует понимать, как соединения, которые способны образовать поликарбоновую кислоту в смеси смолы, в условиях, имеющихся в процессе приготовления и/или использования смолы или связующего изобретения, или до, или во время отверждения. Указанные условия включают, например, повышенную температуру или вариации pH. Если конкретно не указано другое, во всем описании и формуле изобретения, массовые проценты и молекулярные массы солей или предшественников поликарбоновых кислот приведены для соответствующей кислотной формы.

Иллюстративными поликарбоксильными сшивающими агентами являются дикарбоновые, трикарбоновые и тетракарбоновые кислоты, их производные и смеси. Таким образом, поликарбоксильный сшивающий агент может быть выбран из щавелевой кислоты, малоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, пробковой кислоты, азелаиновой кислоты, себациновой кислоты, яблочной кислоты, винной кислоты, тартроновой кислоты, аспартиковой кислоты, глутаминовой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, травматовой кислоты, камфоровой кислоты, фталевой кислоты, тетрагидрофталевой кислоты, изофталевой кислоты, терефталевой кислоты, мезаконовой кислот, цитраконовой кислоты, лимонной кислоты, трикарбаллиловой кислоты, 1,2,4-бутантрикарбоновой кислоты, аконитовой кислоты, гемимеллитовой кислоты, тримеллитовой кислоты, тримезиновой кислоты, 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты, пиромеллитовой кислоты, и их смесей. Однако особенно предпочтительный поликарбоксильный сшивающий агент выбран из группы лимонной кислоты, янтарной кислоты, винной кислоты, малеиновой кислоты, их соответствующих ангидридов, солей, и их смесей. В этой связи, предпочтительные соли поликарбоновых кислот представляют собой соли щелочных металлов и/или аммония, например, соли натрия.

Более предпочтительно, поликарбоксильный сшивающий агент выбран из группы лимонной кислоты и цитратных солей (например, цитратных солей щелочных металлов или аммония, например, цитрат натрия).

В других вариантах осуществления отверждаемая смола по существу не содержит полимер, полученный из ненасыщенных карбоксильных мономеров. Полимером в рамках настоящего изобретения считается соединение, образованное путем связывания вместе нескольких повторяющихся мономерных звеньев в результате полимеризации. Выражение "полимеры, полученные из ненасыщенных карбоксильных мономеров" в частности означает гомо- и сополимеры, образованные путем полимеризации ненасыщенных карбоксильных мономеров, таких как полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, полималеиновая кислота, полималеиновый ангидрид, их сложные эфиры и соли.

В предпочтительных вариантах осуществления отверждаемая смола по существу не содержит никаких поликарбоксильных соединений со среднемассовой молекулярной массой 5000 г/моль или более. Поликарбоксильный сшивающий агент предпочтительно не является полимерным и имеет молекулярную массу меньше или равную 400 г/моль.

Предпочтительно смола в дополнительных вариантах осуществления по существу не содержит каких-либо поликарбоксильных соединений, или мономерных, или полимерных, со среднемассовой молекулярной массой >400 г/моль.

В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения, отверждаемая смола содержит полиол, отличающийся от сахара, имеющий молекулярную массу <400 г/моль. Термин полиол означает органическое спиртовое соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы в молекуле. Согласно предпочтительным вариантам осуществления изобретения, полиол выбран из группы алкенгликоля, сахароспирта, и их смесей.

Количество полиола, отличающегося от сахара, предпочтительно находится в диапазоне 1-25 мас.%, более предпочтительно от 1 до 10 мас.%, относительно суммарной массы сахара, поликарбоксильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла.

В определенных вариантах осуществления, полиол содержит алкенгликоль. В этом описании, алкенгликоли представляют собой органические диолы с двумя гидроксильными группами при двух различных атомах углерода. Предпочтительно, атомы углерода, связанные с гидроксильными группами, являются вицинальными. Алкенгликоли также могут быть описаны как спирты, произведенные из этиленгликоля. Термин "алкенгликоли", используемый в изобретении, также включает диолы, полученные путем конденсации этиленгликоля, в котором гидроксильные группы расположены не при соседних ато-

мах углерода. Предпочтительные алкенгликоли представляют собой этиленгликоль, пропиленгликоль, триметиленгликоль (1,3-пропандиол), неопентилгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и полиэтиленгликоль. Более предпочтительно, алкенгликоль выбран из этиленгликоля, пропиленгликоля и их смесей. Еще более предпочтительно, алкенгликоль представляет собой этиленгликоль.

В дополнительных вариантах осуществления полиол содержит сахароспирт. Следует понимать, что термин "сахароспирт" означает соединения, полученные, когда по меньшей мере некоторые из альдо- или кетогрупп сахара восстановлены (например, путем гидрирования) в соответствующие гидроксильные группы. Исходные сахара, подвергнутые восстановлению, могут быть выбраны из моносахаридов, олигосахаридов и полисахаридов, и смесей указанных продуктов, таких как сиропы, мелассы и гидролизаты крахмала. Хотя сахароспирты близко напоминают соответствующие исходные сахара, они не являются сахарами. Так, например, сахароспирты не обладают восстанавливающей способностью, и не могут участвовать в реакции Майяра, типичной для восстанавливающих сахаров. Предпочтительными сахароспиртами согласно изобретению являются глицерин, эритрит, арабитол, ксилит, сорбит, малтитол, маннит, идитол, изомалтитол, лактитол, целлобитол, палатинитол, мальтотритол, их сиропы и продукты гидрирования гидролизатов крахмала со среднемассовой молекулярной массой <400 г/моль. Более предпочтительно, сахароспирт выбран из глицерина, сорбита, малтитола, и их смесей.

Отверждаемая смола также содержит оксид поливалентного металла в качестве ускорителя отверждения. Термин "ускоритель отверждения" имеет общепринятое значение в этой области техники, то есть, оксид поливалентного металла способен ускорять реакцию сшивания, по сравнению со скоростью реакции в отсутствие этого ускорителя. Термин "поливалентный металл" означает металлический элемент, имеющий валентность выше 1, который может образовать две или больше химических связей с другими атомами. Согласно изобретению, ускоритель отверждения образован оксидом поливалентного металла. Предпочтительно, ускоритель отверждения представляет собой оксид двухвалентного металла. Более предпочтительно, двухвалентный металл означает металл из группы 2 или группы 12 периодической таблицы элементов ИЮПАК. Особенно предпочтительно, когда ускоритель отверждения - оксид поливалентного металла выбран из группы: оксид кальция, оксид цинка (II) и их смеси. Следует понимать, что определение "оксид поливалентного металла" включает родственные соединения, которые представляют собой формы соответствующего оксида при различных значениях pH в растворе, или которые являются предшественниками соответствующего оксида в условиях, имеющихся при использовании смолы. Примерами родственных соединений оксида поливалентного металла являются гидроксиды поливалентного металла. Предпочтительно, выбранный оксид поливалентного металла имеет низкий профиль токсичности. В определенных вариантах осуществления, отверждаемая смола не содержит оксиды мышьяка, ртути, свинца и кадмия. Другими словами, ускоритель отверждения - оксид поливалентного металла предпочтительно выбран из металлов, имеющих малую токсичность.

Значение pH смолы или связующего изобретения могут быть подходящим образом отрегулированы с помощью модификаторов pH, включающих кислоты, такие как серная кислота, фосфорная кислота и/или хлористоводородная кислота, летучие основания (например, аммиак, амины) и нелетучие основания (например, NaOH). В зависимости от значения pH, карбоксильные группы, содержащиеся в поликарбоксылном сшивающем агенте, могут быть частично нейтрализованными, с образованием соответствующих карбоксильных солей (например, солей аммония и натрия, соответствующих указанным выше иллюстративным основаниям). Предпочтительно, чтобы значение pH связующего было кислотным, предпочтительно ниже чем 3, более предпочтительно меньше двух, чтобы получить эффективное отверждение. Также можно приготовить смолу с более высоким pH, в диапазоне 3-8, с использованием летучего основания, например, аммиака. В процессе сушки и отверждения смолы, летучее основание испаряется, и значение pH оставшейся композиции связующего на волокнах снижается до кислотного pH, более подходящего для отверждения.

Подходящий способ получения отверждаемой смолы согласно изобретению включает в себя приготовление водной композиции, содержащей ускоритель отверждения - оксид поливалентного металла, и ее контактирование, в любой последовательности, с поликарбоксылным сшивающим агентом и с сахаридом. Эта водная композиция может быть раствором, эмульсией или дисперсией в воде, в зависимости от растворимости компонентов.

В предпочтительных вариантах способа поликарбоксылный сшивающий агент растворен или диспергирован в воде, и затем туда добавлено соответствующее количество ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла. Затем соответствующее количество сахара контактирует с водной композицией, приготовленной на предыдущей стадии, либо в виде твердого вещества, либо разбавленного, растворенного или диспергированного в растворителе, например, воде. Эффективное перемешивание обеспечивает получение однородной смеси компонентов.

Для того чтобы предотвратить процесс преждевременного отверждения, смесь компонентов необходимо предпочтительно выдерживать при температуре ниже 60°C, предпочтительно при температуре не более 30°C.

Очевидно, когда подлежащая приготовлению смола по существу не содержит полимер из ненасыщенных поликарбоксылных мономеров, в способе получения указанной смолы согласно изобретению

отсутствуют любые стадии, на которых смолу объединяют с такими полимерами.

Способ получения смолы можно варьировать и он не ограничивается вариантами осуществления, описанными в изобретении. Например, способ также может включать стадию добавления ускорителя отверждения - поливалентного металла (или как такового или вместе с разбавителем) к водной композиции, содержащей поликарбокисильный сшивающий агент и сахарид.

В другом варианте способа согласно изобретению полиол, отличающийся от сахара и имеющий молекулярную массу <400 г/моль, и/или другие необязательные добавки могут контактировать со смесью компонентов отверждаемой смолы.

Количество поликарбокисильного сшивающего агента может варьировать от 20 до 80 мас.%, предпочтительно от 30 до 70 мас.% и более предпочтительно от 40 до 60 мас.%, относительно суммарной массы компонентов: сахара, поликарбокисильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла.

Количество ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла может варьировать от 0,5 до 10 мас.%, предпочтительно от 1 до 5 мас.%, относительно суммарной массы компонентов: сахара, поликарбокисильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла.

Количество сахара может варьировать от 20 до 80 мас.%, предпочтительно от 30 до 70 мас.% и более предпочтительно от 40 до 60 мас.%, относительно суммарной массы компонентов: сахара, поликарбокисильного сшивающего агента и ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла.

Относительные количества сахара, поликарбокисильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла, раскрытые выше, могут варьировать независимо друг от друга, пока суммарная масса этих трех компонентов: сахара, поликарбокисильного сшивающего соединения и ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла доводит до 100 мас.%.

Предпочтительно, количество сахара находится в диапазоне 20-80 мас.%, количество поликарбокисильного сшивающего агента находится в диапазоне 20-80 мас.%, и количество ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла находится в диапазоне 0,5-10 мас.%, относительно суммарной массы трех компонентов. Это означает, что сумма трех концентраций в мас.%, выбранных из вышеуказанных диапазонов, доводит до 100 мас.%. Кроме того, предпочтительно, когда количество сахара в смоле находится в диапазоне 30-70 мас.%, количество поликарбокисильного сшивающего агента находится в диапазоне 30-70 мас.%, и количество ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла находится в диапазоне 0,5-10 мас.%, относительно суммарной массы этих трех компонентов. Более предпочтительно, количество сахара в смоле находится в диапазоне 40-60 мас.%, количество поликарбокисильного сшивающего агента находится в диапазоне 40-60 мас.%, и количество ускорителя отверждения - оксида поливалентного металла находится в диапазоне 1-5 мас.%, относительно суммарной массы этих трех компонентов.

Предпочтительно, суммарная масса трех компонентов - сахара, поликарбокисильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла составляет по меньшей мере 70 мас.% от сухой массы отверждаемой смолы, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, и еще более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%.

В предпочтительных вариантах осуществления, молярное отношение между гидроксильными группами в сахаридном компоненте и карбокисильными группами в поликарбокисильном сшивающем агенте составляет по меньшей мере 1. Это означает, что в указанных вариантах осуществления гидроксильные группы из сахара находятся в молярном избытке относительно карбокисильных групп в поликарбокисильном сшивающем агенте. Более предпочтительно, указанное молярное отношение гидроксильные/карбокисильные группы составляет по меньшей мере 1,2, и еще более предпочтительно по меньшей мере 1,5.

Когда отверждаемая смола согласно изобретению используется в связующем для производства минеральной ваты, то связующее может быть приготовлено путем обеспечения смолы, доведения сухой массы водой до предпочтительного содержания 4-20 мас.% и необязательно смешения ее с добавками.

В рамках этого описания, сухая масса определяется как массовая доля остатка, оставшегося после сушки водной композиции при 135°C в течение 1 ч в вентилируемой печи.

В предпочтительном варианте осуществления в композицию связующего помимо отверждаемой смолы, добавляют другие добавки. Таким образом, связующее предпочтительно содержит, помимо отверждаемой смолы, 1-5 мас.% силанового соединения и/или 1-20 мас.% масла в расчете на сухую массу связующего. Силановое соединение предпочтительно представляет собой аminosилан. Масло предпочтительно представляет собой минеральное масло.

Кроме того, связующее может содержать дополнительные добавки, которые или способствуют получению продуктов из минеральной ваты, или улучшают свойства произведенных продуктов. Неограничивающими примерами таких добавок являются гидрофобизирующие агенты, такие как силиконы и фторуглеродные полимеры, смягчители волокон, наполнители, предохранители, красители и/или ингибиторы коррозии. Количество этих необязательных добавок в связующем не превышает 20 мас.% и предпочтительно не превышает 10 мас.% от сухой массы связующего.

Время от момента, когда добавки связующего контактируют со смолой до момента, когда связую-

шее нанесено на минеральные волокна, обычно находится в диапазоне от 1 до 5 мин. Кроме того, согласно изобретению, возможно, что указанные добавки, при условии, что они не ухудшают стабильность, также могут быть введены уже в отверждаемую смолу, до приготовления связующего.

В определенных вариантах осуществления связующее согласно изобретению может быть затем нанесено путем распыления на индивидуальные минеральные волокна после образования волокон, например, путем центрифугального формования, пока волокна еще сохраняют некоторое остаточное тепло. Затем пропитанные волокна собирают на перфорированном конвейере в камере формирования, где формируется первичный неотвержденный мат. На этой стадии испаряется значительная часть воды, содержащейся в связующем.

Предпочтительно, связующее наносится в таком количестве, чтобы получить содержание связующего в конечном продукте, после сушки и отверждения, от 3 до 12 мас.%, относительно массы продукта из минеральной ваты. Это количество отвержденного связующего измеряют как LOI (потери при прокаливании, п.п.п.) в соответствии с стандартом ISO 29771:2008.

После того, как волокна были пропитаны и был сформирован первичный мат, связующее согласно изобретению отверждается при температуре выше 100°C, предпочтительно при температуре от 140 до 180°C. Время отверждения предпочтительно находится в диапазоне 3-5 мин. После этого отвержденный мат из минеральной ваты подравнивают и формуют в заданных размерах, необязательно свертывают в рулон и упаковывают. Кроме того, на минеральную вату могут быть нанесены дополнительные облицованные слои, такие как бумага, алюминий, стекловолоконная вуаль или их смеси, в зависимости от предполагаемого применения.

Таким образом, в одном аспекте изобретение относится к способу получения минеральной ваты, который включает распыление композиции связующего на поверхность индивидуальных минеральных волокон, образованных путем образования волокон. В этом способе композицию связующего обеспечивают в виде водной композиции, содержащей смолу согласно любым вариантам осуществления, описанным в изобретении. Кроме того, способ включает стадию сбора пропитанных волокон на конвейере, и транспортирование собранных волокон (или мата) в нагретую печь отверждения, где связующее отверждается при температуре выше 100°C, предпочтительно в течение по меньшей мере 1 мин. Предпочтительно композицию связующего обеспечивают с сухой массой 4-20 мас.%.

В определенных вариантах осуществления изобретения отверждаемая смола состоит из компонентов а), б) и с), без каких-либо дополнительных компонентов, за исключением разбавителя (например, воды), где а) представляет собой сахарид, б) представляет собой поликарбокисильный сшивающий агент, и с) представляет собой оксид поливалентного металла, причем оксид поливалентного металла предпочтительно выбран из группы оксида кальция и оксида цинка(II), и их смесей. Другими словами, в указанных вариантах осуществления в отверждаемой смоле содержатся исключительно указанные три компонента а), б) и с), причем отсутствуют какие-либо дополнительные компоненты, участвующие в реакции отверждения. Это означает, что в этих вариантах осуществления суммарная масса компонентов а), б) и с) равна массе отверждаемой смолы, за исключением разбавителя (например, воды).

Следовательно, настоящая изобретение также относится к улучшенному продукту - минеральной вате, которая содержит минеральные волокна и отвержденную смолу или связующее согласно различным вариантам осуществления изобретения, описанным здесь. Таким образом, минеральная вата, в определенных вариантах осуществления изобретения, содержит минеральные волокна и отвержденное связующее, причем указанное отвержденное связующее получено путем отверждения при температуре >100°C композиции, которая содержит любую смолу из предыдущих вариантов осуществления, в частности композицию, содержащую а) сахарид, б) поликарбокисильный сшивающий агент, предпочтительно имеющий среднюю молекулярную массу <5000 г/моль, и с) ускоритель отверждения - оксид поливалентного металла, предпочтительно оксид кальция или оксид цинка(II), а также другие необязательные компоненты и добавки, которые описаны выше. Более предпочтительно, количество сахарада в композиции находится в диапазоне 20-80 мас.%, количество поликарбокисильного сшивающего агента находится в диапазоне 20-80 мас.%, и количество ускорителя отверждения -оксида поливалентного металла находится в диапазоне 0,5-10 мас.%, все количества приведены относительно суммарной массы компонентов а), б) и с). Необязательно композиция содержит дополнительный полиол, отличающийся от сахарада, и имеющий молекулярную массу < 400 г/моль, предпочтительно в количестве 1-25 мас.% относительно суммарной массы сахарада, поликарбокисильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла.

В другом аспекте изобретение относится к применению оксида поливалентного металла в качестве ускорителя отверждения для связующего в производстве материалов из минеральной ваты, где связующее содержит сахарид и поликарбокисильный сшивающий агент. Предпочтительно оксид поливалентного металла выбран из двухвалентного металла, и более предпочтительно выбран из группы оксида кальция, оксида цинка(II) и их смесей. Предпочтительно, сахарид представляет собой олигосахарид или полисахарид, имеющий среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 10000 г/моль, и еще более предпочтительно по меньшей мере 100000 г/моль. Предпочтительно поликарбокисильный сшивающий агент представляет собой поликарбокисильное соеди-

нение с молекулярной массой меньше, чем 5000 г/моль. Предпочтительно, поликарбокисильный сшивающий агент выбран из группы: лимонная кислота, янтарная кислота, винная кислота, малеиновая кислота, их соответствующие ангидриды и соли, и их смеси.

Продукты из минеральной ваты согласно изобретению могут быть использованы, например, для термической и акустической изоляции зданий, проводников, транспорта или устройств, или для противопожарной защиты, а также для других неизоляционных применений.

#### Примеры

В этом разделе описаны различные примеры в соответствии с изобретением и сравнительные примеры отверждаемых смол. Эти примеры приведены для лучшего описания изобретения, но они не предназначены для ограничения.

В примерах используются следующие исходные материалы:

сахарид: мальтодекстрин "Maldex 120" с декстрозным эквивалентом 11-15, предоставлен фирмой Tereos Syral;

поликарбокисильный сшивающий агент: лимонная кислота, чистый для анализа (№ по кат. 251275) от фирмы Sigma-Aldrich и L-винная кислота, чистый для анализа (№ по кат. 351380), Sigma-Aldrich;

ускоритель отверждения - оксид поливалентного металла: CaO, чистый для анализа, от Sigma-Aldrich (№ по кат. 248568); ZnO, чистый для анализа, от Sigma-Aldrich (№ по кат. 96479).

Различные отверждаемые смолы получают при комнатной температуре по следующей общей методике. Поликарбокисильный сшивающий агент добавляют к воде при механическом перемешивании. После этой стадии к водной смеси при непрерывном перемешивании добавляют оксид поливалентного металла. После этого в водную смесь вводят сахарид и продолжают перемешивание, пока компоненты не растворятся.

Получают несколько отверждаемых смол различного состава, которые приведены в следующей табл. 1. Количества соответствующих веществ даны в мас.%, относительно суммарной массы трех компонентов смолы: сахара, поликарбокисильного сшивающего агента и оксида поливалентного металла.

Таблица 1

Эксперимент	Сахарид (мас.%)	Сшивающий агент (мас.%)		Ускоритель отверждения (мас.%)		Время гелеобразования (мин)
		Мальтодекстрин	Лимонная кислота	Винная кислота	CaO	
1*	60,0	40,0	0	0	0	25
2	59,5	39,5	0	1,0	0	6
3	58,5	38,5	0	3,0	0	1
4	59,5	39,5	0	0	1,0	12
5	58,5	38,5	0	0	3,0	2
6*	60,0	0	40,0	0	0	33
7	59,5	0	39,5	1,0	0	15
8	58,5	0	38,5	3,0	0	16

\* Эксперименты 1 и 6 представляют собой не соответствующие изобретению сравнительные примеры.

Количество каждого компонента и количество воды будет зависеть от общего количества смолы, которое будет приготовлено, и от концентрации выбранных исходных материалов. Тем не менее, специалист в этой области техники может легко рассчитать эти количества, используя данные табл. 1 (в процентах), чтобы получить растворы отверждаемой смолы с 50 мас.% сухой массы.

Время гелеобразования для каждой композиции, приведенной в табл. 1, было получено из реологических измерений. Эти реологические измерения проведены с использованием реометра AR1000 (TA Instruments). Используется доступная геометрия пластина-пластина диаметром 25 мм. Динамические измерения в режиме колебаний были проведены для образца отверждаемой смолы объемом около 1 мл в зазоре 2000 мкм, используя многочастотный режим колебаний в диапазоне от 1 Гц до 25 Гц и фиксированную величину крутящего момента (были проведены предварительные испытания, чтобы убедиться, что отклик был в линейной вязкоупругой области). Изотермический мониторинг был проведен при  $140 \pm 1^\circ\text{C}$ , в течение максимум 160 мин, с предварительным нагревом до  $140 \pm 1^\circ\text{C}$  со скоростью линейного изменения  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Время гелеобразования определяли и идентифицировали графически по времени, соответствующему точке пересечения кривых "модуль накопления" ( $G'$ ) и "модуль потерь" ( $G''$ ). В момент времени гелеобразования поведение материала изменяется от более подобной жидкости к более подобному твердому материалу в результате образования сети вследствие поперечной сшивки. Эта методика дополнительно описана С.-Y. М. Tung и Р. J. Dynes, в журнале (Journal of Applied Polymer Science, том 27 (1982), с. 56).

Данные о времени гелеобразования, приведенные в табл. 1 для примеров 2-5 и 7-8, по сравнению с временем гелеобразования, полученным в сравнительных экспериментах 1 и 6, ясно демонстрируют значительное уменьшение времени, которое необходимо для образования поперечно сшитой сети, когда ускорители отверждения, CaO или ZnO, присутствуют в отверждаемой смоле, в количестве 1 мас.% или

3 мас.%. Уменьшение времени гелеобразования означает, что реакция отверждения протекает с более высокой скоростью, и что модуль упругости смолы, подвергаемой отверждению, увеличивается более заметно.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Отверждаемая смола для производства минеральной ваты, которая содержит компоненты а), б) и с), в которой:

- а) представляет собой сахарид,
- б) представляет собой поликарбоксильный сшивающий агент и
- с) представляет собой ускоритель отверждения, выбранный из оксидов поливалентных металлов.

2. Смола по п.1, которая является не содержащей формальдегида отверждаемой смолой.

3. Смола по п.1 или 2, в которой оксид поливалентного металла выбран из группы, содержащей оксид кальция, оксид цинка (II) и их смеси.

4. Смола по любому из пп.1-3, в которой количество оксида поливалентного металла находится в диапазоне 0,5-10 мас.% относительно суммарной массы компонентов а), б) и с), при этом суммарная масса компонентов а), б) и с) доводит до 100 мас.%.

5. Смола по любому из пп.1-4, в которой поликарбоксильный сшивающий агент представляет собой поликарбоксильное соединение, имеющее среднемассовую молекулярную массу <5000 г/моль.

6. Смола по любому из пп.1-5, в которой поликарбоксильный сшивающий агент выбран из группы, содержащей лимонную кислоту, янтарную кислоту, винную кислоту, малеиновую кислоту, их соответствующие ангидриды, их соли и их смеси.

7. Смола по любому из пп.1-6, в которой концентрация полимеров из ненасыщенных карбоксильных мономеров составляет  $\leq 0,1$  мас.% относительно суммарной массы компонентов а), б) и с) смолы, при этом суммарная масса компонентов а), б) и с) доводит до 100 мас.%.

8. Смола по любому из пп.1-7, которая дополнительно содержит полиол, отличающийся от сахара и имеющий молекулярную массу <400 г/моль, предпочтительно выбранный из группы, содержащей алкенгликоль, сахароспирт и их смесей.

9. Смола по любому из пп.1-8, в которой сахарид представляет собой олигосахарид или полисахарид со среднемассовой молекулярной массой по меньшей мере 1000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 10000 г/моль, более предпочтительно по меньшей мере 100000 г/моль.

10. Смола по любому из пп.1-9, в которой количество сахара составляет по меньшей мере 25 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 40 мас.%, относительно суммарной массы компонентов а), б) и с), при этом суммарная масса компонентов а), б) и с) доводит до 100 мас.%.

11. Смола по любому из пп.1-9, в которой количество сахара а) находится в диапазоне 20-80 мас.%, количество поликарбоксильного сшивающего агента б) находится в диапазоне 20-80 мас.% и количество оксида поливалентного металла с) находится в диапазоне 0,5-10 мас.%, причем все количества даны относительно суммарной массы компонентов а), б) и с), при этом суммарная масса компонентов а), б) и с) доводит до 100 мас.%.

12. Способ получения смолы по любому из пп.1-11, который включает стадии, на которых осуществляют приготовление водной композиции, содержащей сахарид а), и осуществляют ее контактирование, в любой последовательности, с поликарбоксильным сшивающим агентом б) и с оксидом поливалентного металла с).

13. Водное связующее для производства минеральной ваты, которое содержит отверждаемую смолу по любому из пп.1-11.

14. Водное связующее по пп.13, которое имеет сухую массу от 4 до 20 мас.%.

15. Водное связующее по п.13 или 14, которое дополнительно содержит 1-5 мас.% силанового соединения и/или 1-20 мас.% масла в расчете на сухую массу связующего.

16. Продукт, представляющий собой минеральную вату, содержащий минеральные волокна и отвержденное связующее, причем указанное отвержденное связующее получено путем отверждения связующего по любому из пп.13-15 при температуре выше, чем 100°C.

17. Применение оксида поливалентного металла в качестве ускорителя отверждения связующего в производстве материалов из минеральной ваты, где связующее содержит сахарид и поликарбоксильный сшивающий агент.

