

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037335**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.15

(21) Номер заявки
201991054

(22) Дата подачи заявки
2017.10.26

(51) Int. Cl. **C03C 25/34** (2006.01)
C08G 14/08 (2006.01)
D04H 1/587 (2012.01)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗОЛА

(31) **16196045.5**

(32) **2016.10.27**

(33) **EP**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/EP2017/077482**

(87) **WO 2018/078033 2018.05.03**

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

(56) **US-A-5538761**
US-A1-2007191574
WO-A1-0196254

(72) Изобретатель:
Молинеро Аренас Алехандро, Аснар
Эсиха Ана Изабель, Кероль Пиньот
Мирея, Касадо Домингес Артуро Луис
(ES)

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

(57) Изобретение относится к способу изготовления минеральной ваты, включающему взаимодействие водного раствора фенолформальдегидного резолы, содержащего свободный формальдегид, с первым количеством мочевины с получением продукта предварительной реакции; приведение в контакт продукта предварительной реакции со вторым количеством мочевины; нанесение полученной смеси продукта предварительной реакции и второго количества мочевины, как части связующего, необязательно с добавками, на поверхность минеральных волокон и отверждение связующего на поверхности минеральных волокон. Общее количество используемой мочевины находится в диапазоне 40-50 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в фенолформальдегидном резоле и общего количества мочевины, и второе количество используемой мочевины составляет по меньшей мере 40 мас.% от общего количества мочевины. Изобретение также относится к изделию из минеральной ваты со сниженными выделениями формальдегида, полученному указанным способом.

037335 B1

037335 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу изготовления изделий из минеральной ваты с использованием связующих на основе фенолформальдегидных резолов. Полученные изделия из минеральной ваты предназначены главным образом для тепло- и звукоизоляции объектов, таких как здания, транспортные средства, воздухопроводящие каналы и бытовые приборы.

Предшествующий уровень техники

Изделия из минеральной ваты широко применяются для тепло- и звукоизоляции различных частей зданий, транспортных средств или бытовых приборов, а также для противопожарной защиты. Материалы из минеральной ваты представляют собой в основном произвольным образом переплетенные массы минеральных волокон различной длины и обычно связанные отвержденным связующим на основе смолы. Чаще всего используют три типа минеральных материалов: стекло, камень или шлак. Способы изготовления изделий из минеральной ваты хорошо известны в данной области и обычно включают плавление минерального материала при соответствующей температуре, превращение расплавленной смеси в тонкие волокна, нанесение (в основном распыление) неотвержденной жидкой композиции связующего на индивидуальные волокна, пока они все еще сохраняют некоторое остаточное тепло, сбор волокон и формирование первичного полотна на перфорированном конвейере, уплотнение полотна и отверждение связующего при повышенных температурах. Затем отвержденный мат разрезают до нужного размера с помощью ножниц поперечной резки и кромкообрезных ножниц перед упаковкой для транспортировки.

Наиболее широко используемые связующие основаны на термореактивных водных фенолформальдегидных резоллах благодаря их хорошим характеристикам и привлекательной низкой стоимости. Наиболее распространенные фенолформальдегидные резолы, используемые для этой цели, получают путем реакции оксиметилирования фенола с формальдегидом и частичной конденсации в водном растворе в присутствии сильного щелочного катализатора. Подробное описание получения и характеристик фенолформальдегидных резолов, пригодных для использования в связующих для минеральной ваты, можно найти, например, в книге "Phenolic Resins: A Century of Progress", глава 10, под ред. L. Pilato, опубликованной Springer-Verlag в 2010 году.

Фенолформальдегидные резолы для производства минеральной ваты характеризуются тем, что их получают с использованием стехиометрического избытка формальдегида, что приводит к тому, что свободный, непрореагировавший формальдегид смешивается с резольным продуктом реакции. В последние годы наблюдается возрастающее беспокойство по поводу токсичности формальдегида и содержащих формальдегид материалов, что привело к разработке подходов к решению этой проблемы.

В этом отношении было обнаружено, что мочевины являются весьма полезной до такой степени, что в настоящее время ее почти всегда добавляют к резоллам, используемым для изготовления минеральной ваты. Мочевина играет двойную роль: во-первых, она действует в качестве поглотителя формальдегида, взаимодействуя со свободным формальдегидом в резоле и тем самым снижая его концентрацию; и, во-вторых, она работает в качестве наполнителя смолы при включении в отвержденное термореактивное связующее без ухудшения до неприемлемых уровней его свойств и, таким образом, повышает полезное содержание твердых веществ в связующем при низкой стоимости. Обычно используемые уровни наполнения мочевиной находятся в диапазоне 20-40 мас.% в зависимости от исходного резола, по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в резоле и мочевины. Согласно сообщениям, более высокие уровни наполнения мочевиной, в случае отсутствия контрмер, приводят к снижению механических свойств связующего, особенно после старения, наряду с высокими уровнями выделений аммиака и образованием мешающего "синего дыма" во время производства минеральной ваты.

Мочевина может быть добавлена к фенолформальдегидному резолу после гашения реакции между фенолом и формальдегидом. Затем смесь резола и мочевины оставляют для протекания реакции, как правило, при температуре до 60°C и в течение до 24 ч. В промышленности этот процесс часто называют "предварительным смешиванием (premixing)" или "предварительной реакцией (prereacting)", и полученный мочевино-фенолформальдегидный продукт называют "предварительной смесью (premix)" или "продуктом предварительной реакции (prereact)". Затем продукт предварительной реакции хранят и транспортируют перед использованием. Существуют известные недостатки, связанные с применением способа на основе продукта предварительной реакции с мочевиной; продукт предварительной реакции является значительно менее стабильным по сравнению с фенолформальдегидным резолом (чем выше содержание мочевины, тем менее стабильный), что приводит к гораздо более коротким срокам хранения. Кроме того, для продукта предварительной реакции следует избегать температур <10°C.

Для решения проблем, связанных со стабильностью, мочевины могут быть альтернативно добавлены к фенолформальдегидному резолу изготовителем минеральной ваты на месте ее производства, незадолго до нанесения смеси на минеральные волокна. Таким образом, больше не требуется более длительное хранение или транспортировка продукта предварительной реакции. В этом случае в промышленности мочевины иногда называют как добавленную "холодной", чтобы отличить ее от образования продукта предварительной реакции (в способе на основе продукта предварительной реакции мочевины часто добавляют к резольному продукту реакции, когда он все еще является теплым). Однако добавление холодной мочевины также имеет свои недостатки. Например, присутствие непрореагировавшей мочевины,

для которой не хватило времени для взаимодействия, связано с повышенными нежелательными выделениями аммиака и аминов во время производства минеральной ваты. Кроме того, когда мочевины впервые добавляют незадолго до нанесения на волокна, резола с высоким содержанием свободного формальдегида необходимо хранить, транспортировать и обрабатывать с учетом проблем, связанных с их токсичностью.

Сочетание предварительной реакции и холодного добавления мочевины описано, например, в патентных публикациях US 5538761 A1, US 5670585 A1 и US 2007191574 A1. В этих ссылках общий уровень наполнения мочевиной составляет более 40 мас.%, или количество мочевины при "холодном" добавлении составляет менее 40 мас.% от общего количества используемой мочевины, или и то и другое.

Хотя применение мочевины полезно для уменьшения проблем, связанных с содержанием свободного формальдегида в связующих на основе фенолформальдегидного резола, оно не является полностью удовлетворительным из-за выделений формальдегида из готовых изделий из минеральной ваты. Это объясняется тем, что продукты реакции мочевины с формальдегидом оказались недостаточно термически устойчивыми и при отверждении при температуре выше 100°C они давали снова формальдегид, который выделялся из изготовленных изделий из минеральной ваты.

Снижение выделений формальдегида из изделий из минеральной ваты было подвергнуто широкому изучению. Большинство подходов включает использование поглотителей формальдегида, отличных от мочевины, для того, чтобы необратимо улавливать избыток формальдегида, таких как меламина, дициандиамида, алканолламины, глицин и вещества с активными метиленовыми группами, и ряд других. Однако этот подход имеет существенные недостатки. Наиболее важными являются дополнительные затраты на используемые поглотители и необходимость в дополнительных технологических стадиях и установках. Кроме того, поглотители могут отрицательно влиять на стабильность и обрабатываемость смолы.

Авторы обратили внимание на наличие в данной области потребности в усовершенствованном способе изготовления изделий из минеральной ваты с использованием связующего на основе фенолформальдегидных резолов, который обходится без использования материалов, подвергаемых хранению, транспортировке и обработке, имеющих высокое содержание свободного формальдегида, и который обеспечивает изделия из минеральной ваты со сниженными выделениями формальдегида, не прибегая к использованию поглотителей формальдегида, отличных от мочевины.

Описание изобретения

Принимая во внимание вышеизложенное, авторы разработали альтернативный способ, который обеспечивает комбинацию ряда важных преимуществ как при изготовлении изделий из минеральной ваты, так и самих продуктов, преимуществ, которые являются удивительными и неожиданными для предшествующего уровня техники.

В соответствии с настоящим изобретением способ включает первую стадию обеспечения водного фенолформальдегидного резола, содержащего свободный формальдегид (стадия (a)). Другими словами, способ предусматривает обеспечение водного продукта оксиметилирования и конденсации фенольного соединения с формальдегидом в щелочных условиях, при этом формальдегид содержится в молярном стехиометрическом избытке по отношению к фенольному соединению, таким образом, что после реакции избыток свободного непрореагировавшего формальдегида остается смешанным с продуктом реакции.

В предпочтительных вариантах осуществления водный раствор фенолформальдегидного резола, полученного на этой стадии (a), содержит свободный формальдегид в количестве 10 мас.% или менее, предпочтительно 6 мас.% или менее, а также предпочтительно по меньшей мере 1 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле, при измерении в соответствии с методом ISO 9397:1995 (метод с применением гидрохлорида гидроксилламина).

На следующей стадии (стадия (b)) способ предусматривает получение мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции путем приведения в контакт фенолформальдегидного резола с первым количеством мочевины (U1) и оставление смеси резола и мочевины для протекания реакции. Когда мочевины приводят в контакт с фенолформальдегидным резолом, содержащим свободный формальдегид, на так называемой стадии "предварительного смешивания (premixing)", помимо других возникающих реакций мочевины взаимодействует со свободным формальдегидом путем оксиметилирования мочевины. В результате содержание свободного формальдегида в резоле резко снижается пропорционально количеству используемой мочевины. Под "мочевино-фенолформальдегидным продуктом предварительной реакции" понимается смесь продуктов реакции, образовавшихся при контакте мочевины с резолом и после того, как смесь оставляли для протекания реакции в течение времени и при температуре, достаточных для того, чтобы вызвать резкое снижение содержания свободного формальдегида. Следует понимать, что реакции могут все еще протекать в образовавшемся продукте предварительной реакции (pregel) после того, как содержание формальдегида достигнет нижнего плато, однако со значительно меньшей скоростью.

В предпочтительных вариантах осуществления фенолформальдегидный резол и мочевины оставляли для протекания реакции в течение по меньшей мере 1 ч, предпочтительно при температуре в интерва-

ле 20-60°C с получением мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции на стадии (b).

Мочевино-фенолформальдегидный продукт предварительной реакции, полученный в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления, является стабильным в течение по меньшей мере нескольких дней и даже в течение по меньшей мере нескольких недель. Это время позволяет осуществить транспортировку продукта предварительной реакции, например, от производителя резолы до производителя минеральной ваты и его хранение до использования в качестве части связующего минеральной ваты. Эта длительная стабильность отчасти обусловлена сравнительно более низким количеством мочевины, используемой в способе по изобретению, для образования продукта предварительной реакции. Под стабильностью подразумевается, что свойства продукта предварительной реакции, требуемые для его применения в качестве части связующего при изготовлении минеральной ваты, существенно не ухудшаются. Некоторые свойства продукта предварительной реакции, сохраняющиеся в течение нескольких дней или недель, включают достаточно низкую вязкость, достаточную разбавляемость водой, отсутствие осадков и/или адекватное время гелеобразования (B-stage gel-time).

На следующей стадии (стадия (c)) способ в соответствии с изобретением мочевино-фенолформальдегидный продукт предварительной реакции, полученный на стадии (b), контактирует со вторым количеством мочевины (U2). Следует понимать, что эту стадию осуществляют отдельно от стадии (b), т.е. от получения продукта предварительной реакции, указанного в предыдущих параграфах. В предпочтительных вариантах осуществления второе количество мочевины (U2) добавляют к продукту предварительной реакции по меньшей мере через 24 ч после образования продукта предварительной реакции, предпочтительно по меньшей мере через 72 ч. Эту следующую стадию (c) проводят предпочтительно незадолго до нанесения смеси на поверхность минеральных волокон при изготовлении изделий из минеральной ваты, предпочтительно менее чем за 48 ч и более предпочтительно менее чем за 24 ч.

Смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и мочевины, полученную на стадии (c), затем наносят на поверхность минеральных волокон на следующей стадии (d) в соответствии со способом по изобретению. Смесь наносят как часть водного связующего, необязательно содержащего по меньшей мере одну добавку, выбранную из катализаторов отверждения (например, сульфата аммония), наполнителей смолы, отличных от мочевины (например, углеводов), противопожарных агентов (например, минерального масла), усилителей адгезии (например, силанов) и водоотталкивающих агентов (например, силиконов). Предпочтительно связующее содержит необязательные добавки при концентрации 1-30 мас.% по отношению к неводному содержанию связующего.

В некоторых вариантах осуществления на стадии (d) смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и мочевины, полученную на стадии (c), наносят на поверхность волокон как часть водного раствора связующего с содержанием неводных веществ в диапазоне 4-15 мас.% по отношению к массе водного связующего.

Предпочтительно смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и мочевины и, следовательно, связующего, наносят путем распыления на поверхность свежеформованных волокон, выходящих из волоконобразующего устройства.

Смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и мочевины, нанесенная как часть связующего на волокна, затем отверждается на следующей стадии (стадия (e)) в способе в соответствии с изобретением.

В предпочтительных вариантах осуществления смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и мочевины отверждается при пропускании минеральных волокон, несущих ее, через печь отверждения с циркуляцией воздуха при температуре выше 100°C, предпочтительно при температуре в интервале 140-180°C. Время отверждения предпочтительно составляет 3-5 мин.

В соответствии с изобретением способ, кроме того, характеризуется комбинацией признаков, состоящих в том, что общее количество мочевины (Ut), используемой на обеих стадиях (b) и (c), находится в диапазоне 10-40 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в фенолформальдегидном резоле и общего количества мочевины (Ut) и что второе количество мочевины (U2), используемое на стадии (c), составляет по меньшей мере 40 мас.% от общего количества используемой мочевины (Ut). Таким образом, общее количество используемой мочевины (Ut) получают путем добавления первого количества мочевины (U1), используемого для образования продукта предварительной реакции на стадии (b), ко второму количеству мочевины (U2), используемому для получения смеси продукта предварительной реакции и мочевины на стадии (c).

В предпочтительных вариантах осуществления второе количество мочевины (U2), используемое на стадии (c), составляет по меньшей мере 50 мас.% от общего количества используемой мочевины (Ut).

Авторы неожиданно обнаружили, что при одинаковом исходном содержании свободного формальдегида в фенолформальдегидном резоле и одинаковом общем количестве используемой мочевины с помощью способа в соответствии с изобретением получали изделия из минеральной ваты со значительно сниженными выделениями формальдегида по сравнению с выделениями, измеренными в способах, в которых такое же общее количество мочевины использовали только при получении продукта предварительной реакции, т.е. без дробных добавлений мочевины, или в способах, в которых количество мочеви-

ны, добавленной незадолго до приведения в контакт с волокнами, составляло менее 40 мас.% от общего количества мочевины. Без привязки к какой-либо теории оказалось, что дробное добавление мочевины к резолу, при котором второе добавление составляет более 40 мас.% от общего количества мочевины и при котором второе количество мочевины (U2) контактирует с продуктом предварительной реакции незадолго до его нанесения на минеральные волокна, модифицирует пути реакции во время отверждения таким образом, что это приводит к необратимому запираанию большого количества формальдегида в полимерной термореактивной сетке, образованной во время отверждения.

Дополнительное преимущество способа согласно изобретению состоит в том, что первое количество мочевины (U1) может быть добавлено самим изготовителем фенолформальдегидного резола после завершения реакции конденсации для его получения, с образованием продукта предварительной реакции со значительно более низким содержанием свободного формальдегида по сравнению с резолом, полученным в результате конденсации. Например, количество мочевины, используемой на этой стадии предварительного смешивания, может быть выбрано таким образом, что оно является достаточным для снижения содержания свободного формальдегида в продукте предварительной реакции до 0,9 мас.% или менее по отношению к массе сухих твердых веществ в продукте предварительной реакции, предпочтительно до 0,2 мас.% или менее, по данным измерений в соответствии с ISO 11402:2004 (метод с использованием KCN). Продукт предварительной реакции, имеющий такое значительно сниженное содержание свободного формальдегида, будет вызывать меньше связанных с формальдегидом потенциальных токсикологических и экологических проблем во время хранения, транспортировки и обработки этого материала.

Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления изобретения первое количество мочевины (U1), контактирующее с фенолформальдегидным резолом на стадии (b), выбирают таким образом, чтобы оно являлось достаточным для получения мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции с содержанием свободного формальдегида 0,9 мас.% или менее, предпочтительно 0,2 мас.% или менее, по данным измерений в соответствии с ISO 11402:2004 (метод с использованием KCN), и относится к массе сухих твердых веществ в продукте предварительной реакции.

Меньшее количество мочевины, используемое на стадии предварительного смешивания в способе согласно изобретению, по сравнению с ситуацией, когда используется такое же общее количество мочевины (U_t), но без разделения (т.е. всю мочевины применяют на стадии предварительного смешивания), приводит к более высокой стабильности продукта предварительной реакции. Продукт предварительной реакции, полученный в предпочтительных вариантах осуществления, является стабильным в течение по меньшей мере одной недели, обычно даже в течение нескольких недель. Под стабильностью понимается, что свойства продукта предварительной реакции, которые являются важными с точки зрения его применимости в производстве минеральной ваты, практически не ухудшаются в течение указанного времени. Такими наиболее важными свойствами являются, например, хорошая разбавляемость водой, низкая вязкость, отсутствие осадений или адекватное время гелеобразования (B-stage gel-time).

Сравнительно меньшее количество мочевины, используемой на стадии предварительного смешивания в способе согласно изобретению, также открывает путь для применения фенолформальдегидного резола, имеющего относительно более низкое содержание свободного формальдегида. Сообщалось, что добавление большого молярного стехиометрического избытка мочевины относительно свободного формальдегида в резол для получения продукта предварительной реакции может вызвать нежелательное осаждение тетрамера фенолформальдегида и снижение стабильности продукта предварительной реакции. Благодаря относительно сниженному количеству мочевины, используемому при получении продукта предварительной реакции в способе согласно изобретению, резолы с более низким содержанием свободного формальдегида, например с содержанием свободного формальдегида 10 мас.% или менее по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле, могут быть использованы без нарушения до неприемлемых уровней стабильности образовавшегося продукта предварительной реакции.

Изобретение также относится к изделиям из минеральной ваты с пониженными выделениями формальдегида, полученным с помощью способа в соответствии с вариантами осуществления, описанными в настоящем документе, а также применению этих изделий из минеральной ваты для изоляции зданий, транспортных средств, воздухопроводящих каналов или бытовых приборов.

Кроме того, определенные варианты осуществления изобретения относятся к способу получения мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции с низким содержанием свободного формальдегида, при этом способ включает обеспечение фенолформальдегидного резола, имеющего содержание свободного формальдегида 10 мас.% или менее, предпочтительно 6 мас.% или менее, также предпочтительно по меньшей мере 1 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле, приведение в контакт резола с достаточным количеством мочевины, чтобы снизить содержание свободного формальдегида в продукте предварительной реакции до 0,9 мас.% или менее, предпочтительно 0,2 мас.% или менее, в соответствии с ISO 11402:2007 (метод с использованием KCN) и по отношению к массе сухих твердых веществ в продукте предварительной реакции, и оставление смеси резола и мочевины для протекания реакции предпочтительно в течение по меньшей мере 1 ч, более предпочтительно в течение по меньшей мере 2 ч. Также предпочтительно, чтобы количество мочевины в этом осуществленном спо-

собе получения продукта предварительной реакции составляло по меньшей мере 5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% и предпочтительно не более 20 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в продукте предварительной реакции. В этих вариантах осуществления фенолформальдегидный резол предпочтительно по существу не содержит азотсодержащих соединений (соединений, содержащих по меньшей мере один атом азота), в частности по существу не содержит соединения, выбранного из мочевины, аммиака, неорганических или органических солей аммония, алканоламинов, алкиламинов и/или меламина.

Определения

Под "по существу не содержит" в данном описании подразумевается, что концентрация соответствующего соединения в резоле, продукте предварительной реакции или связующем является достаточно низкой для того, чтобы считаться незначительной. В этом контексте следует понимать, однако, что рассматриваемое соединение может присутствовать в следовых количествах, например, как результат непреднамеренного перекрестного загрязнения, предпочтительно при концентрации $\leq 0,1$ мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле, продукте предварительной реакции или связующем.

В контексте данного раскрытия масса сухих твердых веществ определяется как массовая доля остатка, оставшегося после сушки 3 г водной композиции (резол, продукт предварительной реакции или связующее) при 135°C в течение 1 ч в вентилируемой печи, как измерено, например, в соответствии с ISO 3251:2008.

Термин "связующее" относится к водной смеси компонентов, наносимой на волокна при изготовлении изделий из минеральной ваты и затем отверждаемой с обеспечением соединения волокон в точках их перекрещивания отвержденным связующим. Связующее обычно готовят на месте, это означает, что связующее готовят на заводе по производству минеральной ваты, обычно непрерывно, незадолго до его нанесения на волокна.

Под отверждением подразумевается, что рассматриваемый материал подвергается реакции схватывания (реакции отверждения или сшивания), например, при нагревании выше 100°C в печи отверждения (термоотверждения).

Подробное описание вариантов осуществления изобретения

Водный фенолформальдегидный резол, подходящий для способа согласно настоящему изобретению, представляет собой водорастворимый отверждаемый резол, содержащий свободный формальдегид, резол, который получен оксиметилированием и конденсацией фенольного соединения с формальдегидом в присутствии щелочного катализатора способами, известными в данной области. В резолах молярное отношение фенол:формальдегид составляет < 1 . Фенолформальдегидные резолы представляют собой реакционноспособные смеси с метилольными функциональными группами, которые подвергаются реакции самоотверждения под воздействием тепла или кислот. Таким образом, резолы представляют собой частично прореагировавшие термореактивные смолы, также известные как смолы, преполимеры или предварительные конденсаты, устойчивые при низкой температуре и щелочном pH, и которые могут быть в дальнейшем конденсированы в термореактивную смолу в ходе реакции отверждения под воздействием тепла и/или кислого значения pH. Специалист в данной области знает, как обычно получают такой резол, и распознает, как модифицировать различные фазы и параметры реакции, чтобы получить характеристики, описанные в предпочтительных вариантах осуществления изобретения. Такие параметры включают, например, молярное отношение фенол:формальдегид, тип и количество катализатора, а также время и температуру реакции конденсации.

Молярное отношение фенол:формальдегид для получения резола в способе согласно изобретению предпочтительно находится в диапазоне 1:2-1:6. Стехиометрический избыток формальдегида обеспечивает преимущественное образование низкомолекулярных соединений в результате оксиметилирования и конденсации, более низкую вязкость раствора и низкое содержание свободного фенола в резоле. Молярный избыток формальдегида также имеет следствие, состоящее в том, что свободный, непрореагировавший формальдегид содержится в водном резоле после реакции.

Хотя для ясности в данном описании подходящий резол называется как фенолформальдегидный резол, следует понимать, что не подразумевается, что резол может содержать только незамещенный фенол и формальдегид в качестве компонентов. Другие компоненты могут присутствовать в резоле без отступления от объема изобретения. Такими компонентами могут являться, например, замещенные производные фенола, такие как алкилфенолы, сложные эфиры фенола или резорцинол и его производные, или родственные формальдегиду соединения, такие как параформальдегид, или высшие альдегиды, такие как бутиральдегид, акролеин или глиоксаль. Другие соединения, имеющие гидроксид- или карбоксигруппы, могут также взаимодействовать с фенолом и формальдегидом, такие как углеводы или алканол амины, и даже соединения, имеющие функциональные группы, отличные от гидроксид или карбокси, такие как гексаметилен тетрамин, могут быть включены в реакцию. Однако предпочтительно, чтобы сумма масс незамещенного фенола и формальдегида в резоле составляла по меньшей мере 80 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% от массы сухих твердых веществ в резоле.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения содержание свободного формальдегида в резоле предпочтительно составляет 10 мас.% или менее, более предпочтительно

6 мас.% или менее, также предпочтительно по меньшей мере 1 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле, по данным измерения методом согласно ISO 9397:1995 (метод с использованием гидрохлорида гидроксиламина). Главным преимуществом использования резолы с этими уровнями содержания свободного формальдегида в способе согласно изобретению является то, что изделия из минеральной ваты, полученные путем применения способа в соответствии с этими вариантами осуществления, являются удовлетворительными с точки зрения механических характеристик, и дополнительно они имеют более низкие выделения формальдегида. В частности, достаточно низкое содержание свободного формальдегида в резоле позволяет изготавливать изделия из минеральной ваты с выделениями формальдегида ниже 10 мкг/м^3 и более предпочтительно ниже 8 мкг/м^3 . Выделения формальдегида из изделий из минеральной ваты относятся к выделениям, когда продукты хранятся в испытательной камере с воздухообменом и в контролируемых условиях в течение 28 дней, а затем концентрацию формальдегида в воздухе в камере измеряют в соответствии со стандартным методом ISO 16000-3:2011.

В соответствии со способом в некоторых вариантах осуществления предпочтительный фенолформальдегидный резол имеет массу сухих твердых веществ 40-60 мас.%. Содержание непрореагировавшего свободного фенола в резоле предпочтительно составляет не более 6 мас.%, более предпочтительно не более 2 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле. Разбавляемость водой резолы в деминерализованной воде при 20°C подходящим образом составляет более 10 мас.ч. (т.е. по меньшей мере 10 г воды может быть добавлено к 1 г резолы до появления стойкой мутности), предпочтительно более 20 частей и более предпочтительно более 50 частей. Вязкость резолы предпочтительно составляет не более 50 мПа·с при 20°C , более предпочтительно не более 30 мПа·с при измерении водного раствора резолы, имеющего содержание сухих твердых веществ 45 мас.%. Значение pH раствора резолы предпочтительно составляет выше 8, более предпочтительно выше 8,5 и даже более предпочтительно выше 8,9. Время гелеобразования (B-Stage gel-time) предпочтительно составляет от 2 до 15 мин при 130°C . Способы, используемые для определения этих величин, известны специалисту и кратко описаны ниже с некоторым уровнем детализации.

В предпочтительных вариантах осуществления фенолформальдегидный резол перед его приведением в контакт с мочевиной с образованием мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции имеет общую концентрацию азота менее 1,0 мас.%, предпочтительно менее 0,6 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле. Предпочтительно этот резол по существу не содержит азотсодержащих соединений (соединений, содержащих по меньшей мере один атом азота), в частности по существу не содержит соединения, выбранного из мочевины, аммиака, неорганических или органических солей аммония, алканоламинов, алкиламинов и/или меламина.

Фенолформальдегидный резол в соответствии с определенными вариантами осуществления изобретения по существу не содержит поглотителей формальдегида, выбранных из группы, состоящей из аминов, танинов, сульфитных и бисульфитных солей, соединений с метиленовыми активными группами, глицина, резорцинола и его производных, алканоламинов и их смесей.

Резолы со свойствами, описанными в предпочтительных вариантах осуществления в настоящем документе, доступны от компаний производителей резолы, таких как Momentive Performance Materials или Prefere Resins.

Способ в соответствии с изобретением включает стадию (стадия (b)) приведения в контакт фенолформальдегидного резолы с первым количеством мочевины (U_1) и оставления смеси резолы и мочевины для протекания реакции с получением мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции. Стадия приведения в контакт может быть осуществлена путем добавления мочевины (как в твердой, так и в жидкой форме), обычно при интенсивном перемешивании, к водной композиции резолы. После приведения в контакт мочевины и резолы их интенсивно перемешивают и оставляют для протекания реакции в течение по меньшей мере 1 ч, предпочтительно в течение по меньшей мере 2 ч либо в том же реакторе, который использовали для получения резолы, либо в отдельном контейнере. Температура на этой стадии (b) предпочтительно не превышает 70°C , чтобы избежать наступления конденсации позже желаемой точки. Эта температура предпочтительно находится в интервале $20-60^\circ\text{C}$, включая приведение в контакт, смешивание и взаимодействие фаз, что приводит к образованию продукта предварительной реакции.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения первое количество мочевины (U_1), приводимое в контакт с фенолформальдегидным резолом на стадии (b), выбрано таким образом, чтобы оно являлось достаточным для получения мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции с содержанием свободного формальдегида 0,9 мас.% или менее по отношению к массе сухих твердых веществ в продукте предварительной реакции, предпочтительно 0,2 мас.% или менее, по данным измерений в соответствии с ISO 11402:2004 (метод с использованием KCN).

Первое количество мочевины (U_1) предпочтительно находится в диапазоне 5-20 мас.%, предпочтительно 10-15 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в фенолформальдегидном резоле и общего количества мочевины (U_t).

Особенно хорошие результаты, касающиеся стабильности продукта предварительной реакции, низкого содержания свободного формальдегида в продукте предварительной реакции и низких выделений

формальдегида, были достигнуты при использовании резолы с содержанием свободного формальдегида менее 6 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле, приведенного в контакт с первым количеством мочевины (U1), составляющим по меньшей мере 5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% и наиболее предпочтительно не более 20 мас.%, по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в резоле и общего количества мочевины (Ut).

На следующей стадии (с) мочевино-фенолформальдегидный продукт предварительной реакции, полученный на стадии (b), приводят в контакт со вторым количеством мочевины (U2) с получением смеси продукта предварительной реакции и мочевины. Начальная точка этой стадии (с) отделена во времени от конца стадии (b) предпочтительно по меньшей мере на 24 ч и более предпочтительно по меньшей мере на 72 ч. Эту стадию (с) обычно выполняет изготовитель минеральной ваты на своих предприятиях, незадолго до нанесения смеси продукта предварительной реакции и мочевины на минеральные волокна при изготовлении изделий из минеральной ваты. В противоположность этому, получение мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции обычно осуществляет производитель резолы, который доставляет готовый продукт предварительной реакции производителю минеральной ваты.

На стадии (с) мочевино-фенолформальдегидный продукт предварительной реакции и второе количество мочевины (U2) приводят в контакт и хорошо перемешивают в приспособленном для этой цели контейнере или, альтернативно и в настоящее время менее предпочтительно, приведение в контакт/смешивание осуществляют непрерывно "in-line" на линии изготовления минеральной ваты, когда смесь транспортируется к участку нанесения связующего. Смесь продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2) предпочтительно хранят при температуре ниже 50°C, предпочтительно ниже 40°C и более предпочтительно при 30°C в течение всего времени до ее нанесения на поверхность минеральных волокон, чтобы избежать преждевременного протекания реакции конденсации.

Мочевино-фенолформальдегидный продукт предварительной реакции и второе количество мочевины (U2) приводят в контакт и перемешивают незадолго до нанесения полученной смеси на поверхность минеральных волокон, предпочтительно менее чем за 48 ч и более предпочтительно менее чем за 24 ч.

Способ в соответствии с изобретением предусматривает комбинацию признаков, заключающихся в том, что общее количество мочевины (Ut), т.е. сумма первого (U1) и второго (U2) количеств мочевины, используемых на стадиях (b) и (с), находится в диапазоне 10-40 мас.%, предпочтительно 15-35 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в фенолформальдегидном резоле и общей мочевины (Ut) и что второе количество мочевины (U2), используемое на стадии (с), составляет по меньшей мере 40 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 50 мас.% от общего количества мочевины (Ut). Неожиданно было обнаружено, что, когда использовали эту комбинацию признаков, выделения формальдегида из изготовленных изделий из минеральной ваты значительно снизились по сравнению со случаем, когда такое же общее количество мочевины использовали только при получении продукта предварительной реакции (без "холодного" добавления мочевины) или когда второе количество мочевины (U2), добавленной "холодной", составляло менее 40 мас.% от общего количества мочевины (Ut).

Для изготовления изделий из минеральной ваты в соответствии со способом согласно изобретению на следующей стадии (d) смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2) из стадии (с) наносят на поверхность минеральных волокон. Смесь продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2) наносят на волокна как часть связующего. Связующее необязательно содержит добавки, используемые либо для облегчения изготовления изделий из минеральной ваты, либо для улучшения свойств изделия из минеральной ваты. Связующее предпочтительно представляет собой водную композицию с неводным содержанием в диапазоне 4-15 мас.% по отношению к массе водного связующего.

Необязательные добавки, входящие в состав связующего, в дополнение к мочевино-фенолформальдегидному продукту предварительной реакции и второму количеству мочевины (U2), содержатся предпочтительно при концентрации более 1 и менее 30 мас.% по отношению к неводному содержанию связующего. Необязательные добавки включают по меньшей мере одну добавку, выбранную из следующих групп веществ: i) катализаторы отверждения, такие как сульфат аммония; ii) наполнители смол, отличные от мочевины, такие как углеводы; iii) антипылевые агенты, такие как минеральное масло; iv) усилители адгезии, такие как силаны; и v) водоотталкивающие агенты, такие как силиконы, в частности реактивные силиконы. Особенно предпочтительно включение до 10 мас.% мелассы и/или глюкозы в качестве наполнителя смолы.

В предпочтительных вариантах осуществления смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2) сильно разбавляют свежей или технологической водой, и необязательно смешивают с добавками с получением связующего. В тех случаях, когда добавки не используют, связующее может содержать только смесь продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2), предпочтительно разбавленную водой до желаемой концентрации.

Концентрация различных компонентов в связующем предпочтительно находится в диапазоне 60-90 мас.% фенолформальдегидного резолы, 10-40 мас.% общей мочевины (сумма первого (U1) и второго (U2) количеств мочевины) и 1-20 мас.% добавок по отношению к неводной массе связующего.

В предпочтительных вариантах осуществления смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2) наносят в распыленном виде на ослабленные индивидуальные тонкие минеральные волокна, полученные с помощью волокнообразующего устройства из горячей расплавленной минеральной смеси. Распыление может производиться посредством распыляющих форсунок или аналогичных устройств, ориентированных в направлении, при котором распыленная смесь попадает на поверхность ослабленных волокон. Смесь контактирует с поверхностью минеральных волокон, когда они все еще являются теплыми. Пропитанные волокна собирают на перфорированном конвейере в формующую камеру, где формируется первичный неотвержденный мат. Значительная часть воды, содержащейся в связующем, на этой стадии испаряется.

Затем первичный мат уплотняют и транспортируют с помощью ряда конвейеров в нагретую печь для отверждения. Затем связующее отверждают при температурах выше 100°C, предпочтительно при температуре в интервале 140-180°C. Время отверждения предпочтительно составляет 2-5 мин. После этого отвержденный мат из минеральной ваты обрезают и формуют до его окончательных размеров, необязательно сворачивают и упаковывают.

В некоторых вариантах осуществления смесь мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2) наносят как часть связующего на волокна в количестве, которое обеспечивает содержание твердого связующего по отношению к массе минеральных волокон в конечном изделии из минеральной ваты после отверждения, составляющее от 3 до 15 мас.%. Количество отвержденного связующего по отношению к массе минеральных волокон в изделии из минеральной ваты измеряют как LOI (потери на прокаливании) в соответствии с ISO 29771:2008.

Было обнаружено, что, когда 1) фенолоформальдегидный резол имеет содержание свободного формальдегида ниже 6 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле; 2) первое количество мочевины (U1) находится в диапазоне 5-15 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в резоле и общего количества мочевины (Ut); 3) второе количество мочевины (U2) находится в диапазоне 15-35 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в резоле и общего количества мочевины (Ut) и 4) общее количество мочевины (Ut) добавляют до 20-40 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в резоле и общего мочевины (Ut), изделия из минеральной ваты, изготовленные в соответствии с этим вариантом осуществления способа согласно изобретению, и без необходимости использования дополнительных поглотителей формальдегида неожиданно продемонстрировали выделения формальдегида ниже 10 и даже ниже 8 мкг/м³, по данным измерения в соответствии с ISO 16000-3:2011.

Способы тестирования

Содержание свободного формальдегида в резоле измеряют, например, в соответствии с международным стандартом ISO 9397:1995 методом с использованием гидрохлорида гидроксиламина. Этот способ включает следующий общий принцип. Формальдегид, присутствующий в резоле, превращается в оксим под действием гидрохлорида гидроксиламина. Затем соляную кислоту, образовавшуюся в ходе этой реакции, определяют обратным потенциометрическим титрованием с использованием раствора гидроксида натрия. Содержание свободного формальдегида в резоле по отношению к содержанию в нем сухих твердых веществ затем рассчитывают исходя из количества гидроксида натрия.

Содержание свободного формальдегида в мочевино-фенолформальдегидном продукте предварительной реакции измеряют в соответствии с ISO 11402:2004, используя метод с применением KCN.

Содержание свободного или непрореагировавшего фенола в резоле измеряют, например, в соответствии с международным стандартом ISO 8974:2002. Этот международный стандарт устанавливает метод определения содержания свободного фенола с помощью газовой хроматографии с использованием навески внутреннего стандарта, добавленной к анализируемому образцу или с использованием маточного раствора внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта используют 1-октанол. Содержание свободного фенола в резоле затем рассчитывают по отношению к содержанию в нем сухих твердых веществ.

Содержание азота в фенолформальдегидном резоле измеряют, например, методом Кьельдаля.

Разбавляемость резола водой (или смешиваемость) измеряют с помощью деминерализованной воды и при 20°C в соответствии с международным стандартом ISO 8989:1995. Разбавляемость резола является показателем массы деминерализованной воды относительно массы водного резола, которая вызывает образование перманентной мутности жидкого резола. Этот способ включает добавление воды к резолу до тех пор, пока мутность не будет сохраняться в течение минимум 30 с после перемешивания.

Вязкость резола измеряют при 20°C с использованием вискозиметра Брукфильда, например, со шпинделем 1 и скоростью вращения 60 об/мин. Вязкость, упоминаемая в настоящем изобретении, основана на водном растворе резола, имеющем содержание сухих твердых веществ 45 мас.%.

Время гелеобразования (B-Stage gel-time) резола измеряют при 130°C в соответствии с международным стандартом ISO 8987:2005.

Содержание отвержденного связующего в изделии из минеральной ваты (LOI) измеряют в соответствии с международным стандартом ISO 29771:2008.

Объем выделений формальдегида из изделий из минеральной ваты измеряют на свежизготовленном

ных образцах, например, в соответствии с ISO 16000-3:2011. Способ предусматривает помещение на 28 дней свежизготовленных образцов в акклиматизированную стеклянную камеру объемом 212 л, оборудованную вентилятором и установленную при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$, относительной влажности $50 \pm 5\%$, расходе воздуха $0,2 \pm 0,1$ м/с и скорости воздухообмена $0,5 \text{ ч}^{-1} \pm 5\%$. Другими устанавливаемыми параметрами являются коэффициент загрузки 1 м^2 поверхности образца на 1 м^3 объема испытательной камеры и удельный массовый расход воздуха $0,5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Выделяемый формальдегид определяют в $\text{мкг}/\text{м}^3$ из проб воздуха, содержащегося в камере, отобранных с помощью картриджей с адсорбентом, покрытым 2,4-динитрофенилгидразином (DNPH), на дату измерения (через 28 дней в данном случае) и образовавшиеся гидразоны затем анализировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) с ультрафиолетовой абсорбционной детекцией.

Примеры

Коммерчески доступный фенолформальдегидный резол, характеризующийся pH 9,6, вязкостью 20 мПа·с, разбавляемостью в деминерализованной воде >50 , временем гелеобразования (B-Stage gel-time) 3 мин, содержанием сухих твердых веществ 45 мас.%, использовали для изготовления изделий из стеклянной ваты в промышленных условиях. Данный резол, кроме того, характеризуется содержанием фенола менее 2 мас.%, содержанием азота $<0,6$ мас.% и содержанием свободного формальдегида 6 мас.%, все мас.% основаны на содержании сухих веществ в резоле.

В примерах по изобретению два количества мочевины U1 и U2 добавляли к фенолформальдегидному резолу за две отдельные стадии. Первое количество U1 использовали для получения мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции и его добавляли в тот же реактор, в котором получали резол, после гашения реакции конденсации. Смесь оставляли для протекания реакции в течение нескольких часов в этом же реакторе перед помещением на хранение для транспортировки. Через неделю на заводе по изготовлению стекловаты к продукту предварительной реакции добавляли второе количество мочевины U2 и перемешивали при встряхивании при температуре приблизительно 25°C в течение 2-4 ч перед использованием для изготовления изделий из стекловаты.

Смесь связующего изготавливали в непрерывном режиме на линии по производству стекловаты путем смешивания полученной смеси продукта предварительной реакции и второго количества мочевины U2 с водой, сульфатом аммония, минеральным маслом и аминопропилтриметоксисилоном. Связующее наносили на поверхность волокон стекловаты в виде небольших капель с помощью фонтанных колец, по мере того как волокна из дисковой установки для выработки стекловолокна, разреженные вентиляторным воздухом, опускались на ленту перфорированного конвейера. Стеклянные волокна, несущие связующее, собирали в форме неотвержденного мата, уплотняли и транспортировали в печь для отверждения, где связующее нагревалось до температуры в интервале $140-180^\circ\text{C}$ в течение 3-5 мин для отверждения. После отверждения полученный мат из стекловолокна имел плотность $29,5 \text{ кг}/\text{м}^3$ и толщину 100 мм. Содержание отвержденного связующего, измеренное как LOI, составило 6,5 мас.% по отношению к массе волокон.

В сравнительных примерах такую же процедуру повторяли, за исключением того, что всю мочевино добавляли неразделенной за одну единственную стадию с образованием продукта предварительной реакции и что в последующем мочевино не добавляли к продукту предварительной реакции или второе количество мочевины (U2) составляло менее 40 мас.% по отношению к общему количеству мочевины (Ut).

В таблице показаны количества мочевины U1 и U2 в виде массовых процентов по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в резоле и общей мочевины в изобретательских и сравнительных примерах, а также результаты, касающиеся выделения формальдегида через 28 дней после изготовления изделий из стекловаты.

	Кол-во 1-й мочевины U1 (мас.%)	Кол-во 2-й мочевины U2 (мас.%)	Выделения формальдегида ($\text{мкг}/\text{м}^3$)
Пример 1 (изобретательский)	15	15	9
Пример 2 (изобретательский)	10	20	7
Пример 3 (сравнительный)	30	0	17
Пример 4 (сравнительный)	25	5	15

Мочевино-фенолформальдегидный продукт предварительной реакции согласно примеру 1 и 4 имел содержание свободного формальдегида $<0,2$ мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в продукте предварительной реакции. Продукты, полученные в примерах 1 и 2, показали значительно сниженные выделения формальдегида по сравнению с примерами 3 и 4, несмотря на то, что относительное общее количество мочевины было одинаковым во всех примерах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления минеральной ваты, включающий следующие стадии:
 - a) предоставление водного фенолформальдегидного резолы со свободным формальдегидом;
 - b) получение мочевино-фенолформальдегидного продукта предварительной реакции путем приведения в контакт резолы с первым количеством мочевины (U_1) и оставление смеси для протекания реакции;
 - c) приведение в контакт продукта предварительной реакции со вторым количеством мочевины (U_2);
 - d) нанесение полученной смеси продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U_2), как части связующего, на поверхность минеральных волокон;
 - e) отверждение связующего на поверхности минеральных волокон;при этом фенолформальдегидный резол на стадии a) имеет содержание свободного формальдегида не более чем 10 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле; общее количество мочевины (U_t), используемое на стадиях (b) и (c), находится в диапазоне 10-40 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в фенолформальдегидном резоле и общего количества мочевины (U_t); второе количество мочевины (U_2), используемое на стадии (c), составляет по меньшей мере 40 мас.% от общего количества мочевины (U_t).
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что второе количество мочевины (U_2), используемое на стадии (c), составляет по меньшей мере 50 мас.% от общего количества мочевины (U_t).
3. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол на стадии (a) имеет содержание свободного формальдегида не более чем 6 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле.
4. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол имеет разбавляемость водой при 20°C более 10 массовых частей, вязкость не более 50 мПа·с при 20°C и содержание сухих веществ 45 мас.%, pH выше 8 и время гелеобразования (B-stage gel-time) в интервале 2-15 мин при 130°C.
5. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что на стадии (b) фенолформальдегидный резол и первое количество мочевины (U_1) оставляют для протекания реакции в течение по меньшей мере 1 ч предпочтительно при температуре в интервале 10-60°C с получением продукта предварительной реакции.
6. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что на стадии c) второе количество мочевины (U_2) добавляют к продукту предварительной реакции по меньшей мере через 24 ч, предпочтительно по меньшей мере через 72 ч после получения продукта предварительной реакции.
7. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что продукт предварительной реакции и второе количество мочевины (U_2) контактируют на стадии (c) менее чем за 48 ч до нанесения этой смеси на поверхность волокон на стадии (d).
8. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что на стадии (d) смесь продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U_2) наносят на поверхность минеральных волокон как часть связующего, содержащего по меньшей мере одну добавку, выбранную из катализаторов отверждения, наполнителей смолы, отличных от мочевины, противопылевых агентов, усилителей адгезии и водоотталкивающих агентов.
9. Способ по п.8, отличающийся тем, что на стадии (d) смесь продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U_2) наносят на минеральные волокна как часть связующего, содержащего указанные добавки при концентрации 1-30 мас.% по отношению к неводному содержимому связующего.
10. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что первое количество мочевины (U_1) на стадии (b) выбрано для получения продукта предварительной реакции с содержанием свободного формальдегида 0,9 мас.% или менее, предпочтительно 0,2 мас.% или менее по отношению к массе сухих твердых веществ в продукте предварительной реакции.
11. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол на стадии (a) имеет общую концентрацию азота ниже 1,0 мас.%, предпочтительно ниже 0,6 мас.% по отношению к массе сухих твердых веществ в резоле.
12. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что первое количество мочевины (U_1) на стадии (b) находится в диапазоне 5-20 мас.%, предпочтительно 10-15 мас.% по отношению к суммарной массе сухих твердых веществ в фенолформальдегидном резоле и общего количества мочевины (U_t).
13. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол на стадии (b) по существу не содержит поглотителей формальдегида, выбранных из группы, состоящей из аминов, таннинов, солей сульфитов и бисульфитов, соединений с метиленовыми активными группами, глицина, резорцинола и его производных, алканоламинов и их смесей.
14. Изделие из минеральной ваты с пониженными выделениями формальдегида, полученное с по-

мощью способа по любому из предшествующих пунктов.

15. Применение изделия из минеральной ваты по п.14 для изоляции зданий, транспортных средств, воздухопроводящих каналов и/или бытовых приборов.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
