

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040645**

(13) **B1**

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

<b>(45)</b> Дата публикации и выдачи патента	<b>(51)</b> Int. Cl.	<i>D04H 1/4209</i> (2012.01) <i>C03C 25/34</i> (2006.01) <i>C09J 161/30</i> (2006.01) <i>C09J 161/32</i> (2006.01) <i>D04H 1/587</i> (2012.01) <i>D04H 1/64</i> (2012.01) <i>E04B 1/76</i> (2006.01)
2022.07.11		
<b>(21)</b> Номер заявки		
202092553		
<b>(22)</b> Дата подачи заявки		
2019.04.26		

**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ**

<b>(31)</b> 18169926.5	<b>(56)</b> EP-A2-0253488
<b>(32)</b> 2018.04.27	US-A-5538761
<b>(33)</b> EP	US-A1-2007191574
<b>(43)</b> 2021.01.18	EP-A1-3315470
<b>(86)</b> PCT/EP2019/060748	US-A-5473012
<b>(87)</b> WO 2019/207110 2019.10.31	
<b>(71)(73)</b> Заявитель и патентовладелец: УРСА ИНСАЛЕЙШН, С.А. (ES)	
<b>(72)</b> Изобретатель: Молинеро Аренас Алехандро, Аснар Эсиха Ана Изабель, Кероль Пиньот Мирея, Касадо Домингес Артуро Лунс (ES)	
<b>(74)</b> Представитель: Фелицына С.Б. (RU)	

**(57)** Изобретение относится к способу изготовления минеральной ваты, включающему взаимодействие водного фенолформальдегидного резола, содержащего свободный формальдегид, с первым количеством мочевины, тем самым получая продукт предварительной реакции; приведение в контакт продукта предварительной реакции со вторым количеством мочевины; нанесение результирующей смеси продукта предварительной реакции и второго количества мочевины в качестве части связующего необязательно с добавками на поверхность минеральных волокон; и отверждение связующего на поверхности минеральных волокон. Общее количество мочевины (U<sub>t</sub>) (относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резола и общего количества мочевины (U<sub>t</sub>)) и второе количество мочевины (U<sub>2</sub>) использовали в определенных диапазонах. Изобретение также относится к изделию из минеральной ваты с пониженными выбросами формальдегида, полученному с помощью способа по изобретению.

**040645 B1**

**040645 B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу изготовления изделий из минеральной ваты со связующими на основе фенолформальдегидных резолов. Полученные изделия из минеральной ваты, в первую очередь, предназначены для применения в качестве тепло- и звукоизоляции таких объектов, как здания, транспорт, воздуховоды и оборудование.

### Предпосылки создания изобретения

Изделия из минеральной ваты широко применяются для тепло- и звукоизоляции различных частей зданий, транспортных средств или оборудования, а также для защиты от огня. Изделия из минеральной ваты представляют собой в основном беспорядочно переплетенные массы минеральных волокон различной длины и обычно скрепленные отвержденным связующим на основе смолы. Чаще всего используются три типа минеральных материалов: стекло, камень или шлак. Способы изготовления изделий из минеральной ваты хорошо известны в данной области и обычно включают стадии плавления минерального материала до соответствующей температуры, превращение расплавленной смеси в тонкие волокна, нанесение (в основном распыление) неотвержденной жидкой композиции связующего на индивидуальные волокна, пока они все еще имеют некоторое остаточное тепло, сбор волокон и формирование первичного флиса на перфорированном конвейере, уплотнение флиса и отверждение связующего при повышенных температурах. Затем отвержденный мат разрезают до желаемого размера с помощью поперечных и кромкообрезных ножниц перед его упаковкой для транспортировки.

Наиболее широко используемые связующие основаны на термореактивных водных фенолформальдегидных резолах из-за их хороших характеристик и привлекательной низкой стоимости. Наиболее распространенные фенолформальдегидные резолы, используемые для этой цели, получают путем метилолирования (гидрокси метилирования) фенола формальдегидом и частичной конденсации в водном растворе, катализируемой сильными щелочными веществами. Подробное описание получения и характеристик фенолформальдегидных резолов, подходящих для использования в связующих для минеральной ваты, можно найти, например, в 'Phenolic Resins: A Century of Progress', chapter 10, edited by L. Pilato and published by Springer-Verlag in 2010.

Фенолформальдегидные резолы для изготовления минеральной ваты характеризуются тем, что их получают со стехиометрическим избытком формальдегида, что приводит к образованию свободного, непрореагировавшего формальдегида, смешанного с продуктом реакции резола. В последние годы наблюдалась растущая озабоченность по поводу токсичности формальдегида и содержащих формальдегид материалов, что привело к разработке подходов к решению этой проблемы.

В этом отношении было обнаружено, что весьма полезной является мочевины, настолько, что в настоящее время ее почти всегда добавляют в резолы, используемые для изготовления минеральной ваты. Мочевина играет двойную роль: во-первых, она действует в качестве поглотителя формальдегида, взаимодействуя со свободным формальдегидом в резоле и, таким образом, снижая его концентрацию; и, во-вторых, она действует в качестве наполнителя смолы, будучи включенной в отвержденное термореактивное связующее без неприемлемого ухудшения его свойств, и, таким образом, увеличивая полезность твердого вещества связующего при низкой стоимости. Обычно используемые уровни наполнения мочевиной составляют от 20 до 40 мас.% в зависимости от исходного резола, относительно суммы содержания сухой массы резола и массы мочевины. Сообщалось, что более высокие уровни наполнения мочевиной без принятия контрмер приводят к снижению механических свойств связующего, особенно после старения, а также к образованию высоких выбросов аммиака и формированию неприятного "голубого дыма" во время производства минеральной ваты.

Мочевину можно добавлять к фенолформальдегидному резолу сразу же 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" или "предварительной реакцией", и полученный продукт фенолформальдегид-мочевина называют "премиксом" или "продуктом предварительной реакции". Затем продукт предварительной реакции хранят и транспортируют перед применением. Существуют известные недостатки, связанные с применением способа с продуктом предварительной реакции с мочевиной; продукт предварительной реакции является значительно менее стабильным, чем фенолформальдегидный резол (чем выше уровень мочевины, тем менее стабильный), что приводит к гораздо более коротким срокам хранения. Кроме того, для продукта предварительной реакции необходимо избегать температур <10°C.

Для решения проблем, связанных со стабильностью, в альтернативном случае мочевины может быть добавлена к фенолформальдегидному резолу производителем минеральной ваты на своем производственном участке незадолго до нанесения смеси на минеральные волокна. Таким образом, больше не требуется длительное хранение или транспортировка продукта предварительной реакции. В этом случае в промышленности иногда называют мочевины как добавленную "холодной", чтобы отличить ее от образования продукта предварительной реакции (в способе получения продукта предварительной реакции мочевины часто добавляют к продукту реакции резола, когда он все еще теплый). Однако "холодное" добавление мочевины имеет также свои недостатки. Например, присутствие непрореагировавшей моче-

вины, для которой не имелось достаточного времени для взаимодействия, связано с увеличением нежелательных выбросов аммиака и аминов во время изготовления минеральной ваты. Кроме того, когда мочевины сначала добавляют непосредственно перед нанесением на волокна, резола с высоким содержанием свободного формальдегида необходимо хранить, транспортировать и обрабатывать с учетом соответствующих проблем, связанных с их токсичностью.

Комбинация предварительной реакции и "холодного" добавления мочевины описана, например, в публикациях патентов США 5538761 A1, 5670585 A1 и 2007191574 A1. Однако раскрытое содержание свободного формальдегида в исходных резолах, выраженное относительно мокрого веса, а не относительно сухого веса, свидетельствует о том, что раскрытые исходные резола требуют высокого содержания свободного формальдегида.

Несмотря на то, что использование мочевины оказалось полезным для уменьшения проблем, связанных с содержанием свободного формальдегида в связующих на основе фенолформальдегидного резолла, оно не было полностью удовлетворительным в отношении выбросов формальдегида из изготовленных изделий из минеральной ваты. Это обусловлено тем фактом, что продукты реакции между мочевиной и формальдегидом, как было подтверждено, не обладают достаточной термической устойчивостью, и при отверждении при температурах выше 100°C они образуют формальдегид, который выделяется из готовых изделий из минеральной ваты.

Снижение выбросов формальдегида из изделий из минеральной ваты являлось предметом обширных исследований. Большинство подходов предусматривает использование поглотителей формальдегида, отличных от мочевины, для необратимого улавливания избытка формальдегида, таких как, среди прочего, меламин, дициандиамида, алканолламины, глицин и вещества с активными метиленовыми группами. Однако у этого подхода есть существенные недостатки. Наиболее важными из них являются дополнительные затраты на используемые поглотители, а также необходимость в дополнительных стадиях обработки и установках. Кроме того, поглотители могут отрицательно влиять на стабильность и обрабатываемость смолы.

Авторы настоящего изобретения заметили, что существует необходимость в области в усовершенствованном способе изготовления изделий из минеральной ваты со связующим на основе фенолформальдегидных резолов, который позволяет избежать хранения, транспортировки и обработки материалов, имеющих высокое содержание свободного формальдегида, и который приводит к получению изделий из минеральной ваты с уменьшенными выбросами формальдегида без необходимости использования поглотителей формальдегида, отличных от мочевины.

#### **Описание изобретения**

С учетом вышеизложенного, авторы изобретения разработали альтернативный способ, который обеспечивает комбинацию ряда важных преимуществ как в отношении изготовления изделий из минеральной ваты, так и в отношении самих изделий, преимуществ, которые являются удивительными и неожиданными для предшествующего уровня техники.

В соответствии с изобретением способ включает первую стадию обеспечения водного фенолформальдегидного резолла, содержащего свободный формальдегид (стадию а)). Другими словами, способ предусматривает обеспечение водного продукта метилолирования и конденсации фенольного соединения с формальдегидом в щелочных условиях, при этом формальдегид находится в молярном стехиометрическом избытке по отношению к фенольному соединению, так что после реакции избыток свободного, непрореагировавшего формальдегида остается смешанным с продуктом реакции.

Предпочтительно водные фенолформальдегидные резола с низким содержанием свободного формальдегида, т.е. с содержанием свободного формальдегида 10 мас.% или менее относительно содержания по сухому весу резолла, могут быть использованы в способе по изобретению без нарушения стабильности конечных изделий. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления водный фенолформальдегидный резол на этой стадии а) имеет содержание свободного формальдегида 10 мас.% или менее, предпочтительно 6 мас.% или менее, а также предпочтительно по меньшей мере 1 мас.% по отношению к содержанию сухой массы резолла, измеренной в соответствии с методом ISO 9397:1995 (метод с применением хлористоводородного гидроксилamina).

На следующей стадии (стадия б)) способ предусматривает получение продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины путем приведения в контакт фенолформальдегидного резолла с первым количеством мочевины (U1) и оставления смеси резолла и мочевины для протекания реакции. Когда мочевина контактирует с фенолформальдегидным резолом, содержащим свободный формальдегид, на стадии так называемого "предварительного смешивания" и помимо других возникающих реакций мочевина взаимодействует со свободным формальдегидом путем метилолирования мочевины. В результате содержание свободного формальдегида в резолле резко уменьшается с увеличением количества используемой мочевины. Под продуктом предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины понимается смесь продукта реакции, которая образуется при контакте мочевины с резолом и после того, как смесь оставляют для протекания реакции в течение достаточного времени и при достаточной температуре, чтобы вызвать резкое уменьшение содержания свободного формальдегида. Следует понимать, что реакции могут все еще продолжаться в образовавшемся продукте предварительной реакции после того,

как содержание формальдегида достигло нижнего плато, однако с гораздо меньшей скоростью.

В предпочтительных вариантах осуществления фенолформальдегидный резол и мочевины оставляют для протекания реакции в течение по меньшей мере 1 ч, предпочтительно при температуре в интервале 10-60°C с получением продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины на стадии b).

Продукт предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины, 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. На этот раз допускается транспортировка продукта предварительной реакции, например, от производителя резола к производителю минеральной ваты, и его хранение перед использованием в качестве связующего для минеральной ваты. Под "стабильным" подразумевается, что продукт предварительной реакции не подвергается значительному ухудшению своих свойств, которые необходимы для применения в качестве части связующего при изготовлении минеральной ваты. Некоторые из свойств продукта предварительной реакции, которые сохраняются в течение нескольких дней или недель, включают достаточно низкую вязкость, достаточную разбавляемость водой, отсутствие осаждения и/или адекватное время гелеобразования В-стадии.

На последующей стадии (стадия c) способа в соответствии с изобретением продукт предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины, полученный на стадии b), контактирует со вторым количеством мочевины (U2). Следует понимать, что эта стадия выполняется отдельно от стадии b), т.е. от получения продукта предварительной реакции, упомянутого в предыдущих параграфах. В предпочтительных вариантах осуществления второе количество мочевины (U2) добавляют в продукт предварительной реакции по меньшей мере через 24 ч после образования продукта предварительной реакции, предпочтительно по меньшей мере через 72 ч. Эта последующая стадия c) преимущественно выполняется 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.

Результирующую смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины 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, сульфат аммония), наполнителей смолы, отличных от мочевины (например, углеводы), противопылевых средств (например, минеральное масло), промоторов адгезии (например, силаны) и водоотталкивающих агентов (например, силиконы). Предпочтительно связующее содержит необязательные добавки при концентрации 1-30 мас.% относительно неводного содержания связующего. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления добавление смолы, кроме водного фенолформальдегидного резола, полученного на стадии a), исключается.

В некоторых вариантах осуществления на стадии d) смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и мочевины, полученную на стадии c), наносят на поверхность волокон как часть водного связующего, при этом неводное содержание составляет 4-15 мас.% относительно массы водного связующего, предпочтительно в диапазоне 6-13 мас.%, еще более предпочтительно 8-10 мас.%.

Предпочтительно смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и мочевины и, таким образом, связующего наносят путем распыления на поверхность свежеформированных волокон, выходящих из устройства, вырабатывающего волокно.

Смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины 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 предварительного продукта реакции фенолформальдегида-мочевины и мочевины отверждается при прохождении минеральных волокон, несущих ее, через сушильный шкаф с циркуляцией воздуха, установленный при температуре выше 100°, предпочтительно при температуре в интервале 140-180°C. Время отверждения предпочтительно составляет 3-5 мин.

В соответствии с изобретением способ дополнительно характеризуется следующими признаками:

(i) общее количество мочевины (Ut) составляет от 30 до 35 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резола и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет 20-35 мас.% от общего количества мочевины (Ut); или

(ii) общее количество мочевины (Ut) составляет около 40 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резола и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет около 25 мас.% от общего количества мочевины; или

(iii) общее количество мочевины (Ut) составляет от 42 до 50 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резола и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет 15-52 мас.% от общего количества мочевины (Ut); или

(iv) общее количество мочевины (Ut) составляет от 42 до 50 мас.% относительно суммы содержания

сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое в с), составляет от 63 до 66 мас.% от общего количества мочевины; или

(v) общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет около 45 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое в с), составляет около 56 мас.% от общего количества мочевины.

В контексте настоящего изобретения следует понимать, что диапазон от 30 до 35 мас.% также включает 29,6 мас.%, 29,7 мас.%, 29,8 мас.% и 29,9 мас.%. Общее количество использованной мочевины ( $U_t$ ) является результатом добавления первого количества мочевины ( $U_1$ ), используемого для образования продукта предварительной реакции на стадии b), и второго количества мочевины ( $U_2$ ), используемого для образования смеси продукта предварительной реакции и мочевины на стадии с). Авторы изобретения обнаружили, что когда  $U_t$  ниже 10 мас.%, значительно увеличиваются выбросы формальдегида. С другой стороны,  $U_t$  выше 60 мас.% приводит к снижению механических свойств связующего и высоким выбросам аммиака.

В конкретном варианте осуществления общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет 30-35 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и  $U_2$  составляет 22-33 мас.%, предпочтительно 25-30 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ), или общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет 42-50 мас.%, предпочтительно 45-48 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и  $U_2$  составляет 15-50 мас.%, предпочтительно 20-48 мас.%, предпочтительно 25-45 мас.%, предпочтительно 30-43 мас.%, предпочтительно 35-40 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ).

В предпочтительном варианте осуществления общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет от 30 до 35 мас.%, предпочтительно 33 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемой на стадии с), составляет 20-35 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ). В другом предпочтительном варианте осуществления общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет от 42 до 50 мас.%, предпочтительно от 43 до 48 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое на стадии с), составляет 15-52 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ). В другом предпочтительном варианте осуществления общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет от 42 до 50 мас.%, предпочтительно от 43 до 48 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое на стадии с), составляет 63-66 мас.%, предпочтительно около 65 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ). В другом предпочтительном варианте осуществления общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет около 40 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое на стадии с), составляет около 25 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ). В другом предпочтительном варианте осуществления общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет около 45 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое на стадии с), составляет около 56 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ).

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления добавление смолы, кроме водного фенолформальдегидного резолы на стадии a), исключается. В конкретных вариантах осуществления исключается добавление смол на основе силиката натрия, полиэфирных смол, меламиновых смол, новолачных смол, эпоксидных смол, полиамидных смол, смол на основе фурана, фосфатных смол или их комбинаций.

В частности, авторы изобретения неожиданно обнаружили, что когда  $U_t$  составляет от 30 до 35 мас.% относительно суммы содержания сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и  $U_2$  составляет 20-35 мас.% от общего количества мочевины, или когда  $U_t$  составляет 42-50 мас.% и  $U_2$  составляет 15-52 мас.% или 63-66 мас.%, выбросы формальдегида в готовом продукте значительно уменьшаются.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что, при условии такого же содержания свободного формальдегида в фенолформальдегидном резолы и такого же общего количества используемой мочевины, с помощью способа в соответствии с изобретением получают изделия из минеральной ваты с выбросами формальдегида, которые значительно уменьшены по сравнению с выбросами, измеренными в случае способов, в которых такое же общее количество мочевины использовали только во время получения продукта предварительной реакции, то есть без дробных добавок мочевины. Не желая быть связанными теорией, оказалось, что дробное добавление мочевины к резолы и приведение в контакт второго количества мочевины ( $U_2$ ) с продуктом предварительной реакции незадолго до его нанесения на минеральные волокна модифицирует пути реакции во время отверждения таким образом, что это приводит к тому, что большее количество формальдегида необратимо связывается с полимерной терморезактивной сеткой, образующейся во время отверждения.

Дополнительным преимуществом способа по изобретению является то, что первое количество мочевины ( $U_1$ ) может быть добавлено самим производителем фенолформальдегидного резолы после того,

как реакция конденсации для его получения будет завершена, с получением продукта предварительной реакции, имеющего значительно более низкое содержание свободного формальдегида по сравнению с резолом, полученным в результате конденсации. Например, количество мочевины, используемой на этой стадии предварительного смешивания, может быть выбрано так, чтобы оно являлось достаточным для уменьшения содержания свободного формальдегида в продукте предварительной реакции до 0,9 мас.% или менее относительно содержания сухой массы продукта предварительной реакции, предпочтительно до 0,2 мас.% или менее при измерении в соответствии с ISO 11402:2004 (метод KCN). Продукт предварительной реакции с таким существенно уменьшенным содержанием свободного формальдегида является менее проблематичным в отношении потенциальных токсикологических и экологических проблем, связанных с формальдегидом, при хранении, транспортировке и обращении с этим материалом.

Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления изобретения первое количество мочевины (U1), приводимое в контакт с фенолформальдегидным резолом на стадии b), выбирают таким образом, чтобы оно было достаточным для получения продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины с содержанием свободного формальдегида 0,9 мас.% или менее, предпочтительно 0,2 мас.% или менее, по данным измерения в соответствии с ISO 11402:2004 (метод KCN) и относится к содержанию сухой массы продукта предварительной реакции.

Более низкое количество мочевины, используемой на стадии предварительного смешивания в способе по изобретению, по сравнению с ситуацией, когда используется такое же общее количество мочевины (Ut), но не разделенное (т.е. всю мочевины используют 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. Термин "стабильный" означает, что свойства продукта предварительной реакции, которые являются важными для возможности его применения в производстве минеральной ваты, практически не ухудшаются в течение этого времени. Такими наиболее важными свойствами являются, например, хорошая разбавляемость водой, низкая вязкость, отсутствие осаждения или адекватное время гелеобразования В-стадии.

Сравнительно меньшее количество мочевины, используемой на стадии предварительного смешивания в способе по изобретению, также открывает путь к использованию фенолформальдегидного резолы с относительно более низким содержанием свободного формальдегида. Сообщалось, что добавление большого молярного стехиометрического избытка мочевины относительно свободного формальдегида в резолы для получения продукта предварительной реакции может привести к нежелательному осаждению фенолформальдегидного тетрамера и к снижению стабильности продукта предварительной реакции. Из-за относительно сниженного количества мочевины, используемой при получении продукта предварительной реакции в способе по изобретению, резолы с более низким содержанием свободного формальдегида, например, с содержанием свободного формальдегида 10 мас.% или менее относительно содержания сухой массы резолы, могут быть использованы без нарушения до неприемлемой степени стабильности образованного продукта предварительной реакции.

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

Кроме того, определенные варианты осуществления изобретения относятся к способу получения продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины с низким содержанием свободного формальдегида, при этом способ включает обеспечение фенолформальдегидного резолы, имеющего содержание свободного формальдегида 10 мас.% или менее, предпочтительно 6 мас.% или менее, также предпочтительно по меньшей мере 1 мас.% относительно содержания сухой массы резолы, приведение в контакт резолы с достаточным количеством мочевины, чтобы уменьшить 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 KCN) и относительно содержания сухой массы продукта предварительной реакции, и оставление смеси резолы и мочевины для протекания реакции предпочтительно в течение по меньшей мере 1 ч, более предпочтительно в течение по меньшей мере 2 ч. Также предпочтительно количество мочевины в этом воплощенном способе для получения продукта предварительной реакции составляет по меньшей мере 5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% и предпочтительно не более 20 мас.% относительно содержания сухой массы продукта предварительной реакции. В этих вариантах осуществления фенолформальдегидный резол предпочтительно практически не содержит азотированных соединений (соединений, содержащих по меньшей мере один атом азота), в частности, практически не содержит соединения, выбранного из мочевины, аммиака, неорганического аммония или органических солей, алканоламинов, алкиламинов и/или меламина.

Определения.

Под "по существу не содержит" в настоящем описании подразумевается, что концентрация соответствующего соединения в резолы, продукте предварительной реакции или связующем является достаточно низкой, чтобы ее можно было оценивать как незначительную (пренебрежимо малую). Однако в этом

контексте следует понимать, что рассматриваемое соединение может присутствовать в виде следовых количеств, например, в результате непреднамеренного перекрестного загрязнения, предпочтительно при концентрации 0,1 мас.% относительно сухой массы резолы, продукта предварительной реакции или связующего.

В контексте настоящего изобретения содержание сухой массы определяется как массовая доля остатка, оставшегося после сушки 3 г водной композиции (резолы, продукта предварительной реакции или связующего) при 135°C в течение 1 ч в вентилируемой печи, по данным измерения, например, в соответствии с ISO 3251: 2008.

Термин "связующее" относится к водной смеси компонентов, которую наносят на волокна при изготовлении изделий из минеральной ваты и затем отверждают с получением соединения волокон в точках их пересечения с помощью отвержденного связующего. Связующее обычно готовят на месте, что означает, что связующее готовят на заводе по производству минеральной ваты, обычно непрерывно, незадолго до нанесения на волокна.

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

#### **Подробное описание вариантов осуществления изобретения**

Водный фенолформальдегидный резол, подходящий для способа по настоящему изобретению, представляет собой водорастворимый отверждаемый резол, содержащий свободный формальдегид, резол, который получают путем метилолирования и конденсации фенольного соединения с формальдегидом в присутствии щелочного катализатора с помощью способов, известных в уровне техники. В резолах молярное отношение фенол:формальдегид составляет <1. Фенолформальдегидные резолы представляют собой реакционноспособные смеси с метилольными функциональными группами, которые подвергаются реакции самоотверждения под действием тепла или кислот. Резолы, таким образом, представляют собой частично прореагировавшие термореактивные полимеры, также известные как смолы, преполимеры или преконденсаты, стабильные при низкой температуре и щелочном pH, и которые могут быть дополнительно конденсированы до термореактивного полимера в реакции отверждения путем применения тепла и/или при кислотном значении pH. Специалист в данной области знает, как обычно производят такой резол, и знает, как модифицировать различные фазы реакции и параметры реакции, чтобы получить характеристики, описанные в предпочтительных вариантах осуществления изобретения. Такие параметры включают, например, молярное соотношение фенол:формальдегид, тип и количество катализатора, а также время и температуру реакции конденсации.

Молярное соотношение фенол:формальдегид для получения резолы в способе по изобретению предпочтительно находится в диапазоне 1:2 - 1:6. Стехиометрический избыток формальдегида обеспечивает преимущественное образование низкомолекулярных соединений в результате метилолирования и конденсации, более низкую вязкость раствора и низкое содержание свободного фенола в резоле. Молярный избыток формальдегида также приводит к тому, что свободный непрореагировавший формальдегид содержится в водном резоле после реакции.

Хотя для ясности в этом описании подходящий резол упоминается как фенолформальдегидный резол, следует понимать, что это не подразумевает, что резол может содержать только незамещенный фенол и формальдегид в качестве компонентов. В резоле могут присутствовать другие компоненты без выхода за рамки объема изобретения. Такими компонентами могут быть, например, замещенные производные фенола, такие как алкилфенолы, сложные эфиры фенола или резорцин и его производные, или родственные формальдегиду соединения, такие как параформальдегид, или высшие альдегиды, такие как бутиральдегид, акролеин или глиоксаль. Другие соединения, содержащие гидроксильные или карбоксильные группы, также могут взаимодействовать с фенолом и формальдегидом, такие как углеводы или алканол амины, и даже соединения, имеющие функциональные группы, отличные от гидроксильных или карбоксильных, 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 сухой массы резолы.

Преимущественно резолы с низким содержанием свободного формальдегида, т.е. с содержанием свободного формальдегида 10 мас.% или менее относительно содержания резолы по сухой массе, могут быть использованы в способе по изобретению. 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.% относительно содержания сухой массы резолы при измерении в соответствии с методом ISO 9397:1995 (метод с использованием хлористоводородного гидроксиламина). Основное преимущество использования резолы с такими уровнями содержания свободного формальдегида в способе по изобретению состоит в том, что изделия из минеральной ваты, полученные с применением способа по этим вариантам осуществления, обладают удовлетворительными механическими характеристиками и, кроме того, они имеют более низкие выбросы формальдегида. В частности, достаточно низкое содержание свободного формальдегида в резоле позволяет изготовить изделия из минеральной ваты с выбросами формальдегида

ниже 10 мкг/м<sup>3</sup> и более предпочтительно ниже 8 мкг/м<sup>3</sup>. Выбросы формальдегида из изделий из минеральной ваты относятся к выбросам, когда изделия хранятся в испытательной камере с воздухообменом и в контролируемых условиях в течение 28 дней, и затем концентрацию формальдегида в воздухе в камере измеряют в соответствии со стандартным методом ISO 16000-3:2011.

В соответствии со способом некоторых вариантов осуществления предпочтительный фенолформальдегидный резол имеет содержание по сухой массе 40-60 мас.%. Содержание непрореагировавшего свободного фенола в резоле предпочтительно составляет не более 6 мас.%, более предпочтительно не более 2 мас.% относительно содержания по сухой массе резола. Разбавляемость резола водой в деминерализованной воде при 20°C подходящим образом составляет более 10 мас.ч. (это означает, что к 1 г резола можно добавить по меньшей мере 10 г воды до появления стойкой мутности), предпочтительно более 20 ч. и более предпочтительно более 50 ч. Вязкость резола предпочтительно составляет не более 50 мПа·с при 20°C, более предпочтительно не более 30 мПа·с, при измерении водного раствора резола с содержанием по сухой массе 45 мас.%. Значение pH раствора резола предпочтительно составляет выше 8, более предпочтительно выше 8,5 и еще более предпочтительно выше 8,9. Время гелеобразования резола В-стадии предпочтительно составляет от 2 до 15 мин при 130°C. Способы, используемые для определения этих значений, известны специалистам и кратко объясняются с некоторым уровнем детализации ниже.

В предпочтительных вариантах осуществления фенолформальдегидный резол, перед приведением его в контакт с мочевиной с образованием продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины, имеет общую концентрацию азота ниже 1,0 мас.%, предпочтительно ниже 0,6 мас.% относительно содержания резола по сухому весу. Предпочтительно этот резол, по существу, не содержит азотированных 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 некоторыми 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, резорцина и его производных, алканоламинов и их смесей.

Резолы, обладающие свойствами, описанными в предпочтительных вариантах осуществления, доступны от компаний-производителей резолов, таких как Momentive Performance Materials или Prefere Resins.

Способ в соответствии с изобретением включает стадию (стадия b)) контактирования фенолформальдегидного резола с первым количеством мочевины (U1) и оставления смеси резола и мочевины для взаимодействия, чтобы получить продукт предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины. Стадия приведения в контакт может быть осуществлена путем добавления мочевины (как в твердой, так и в жидкой форме), обычно при эффективном перемешивании, к водной композиции резола. После приведения в контакт мочевины и резола их энергично перемешивают и оставляют для взаимодействия в течение по меньшей мере 1 ч, предпочтительно в течение по меньшей мере 2 ч, либо в том же реакторе, используемом для получения резола, либо в отдельном контейнере. Температура во время этой стадии b), включая фазы приведения в контакт, смешивания и протекания реакции, приводящие к образованию продукта предварительной реакции, находится в диапазоне от 10 до 100°C, предпочтительно от 15 до 80°C, предпочтительно от 18 до 70°C, предпочтительно от 20 до 60°C, предпочтительно от 30 до 50°C, более предпочтительно от 35 до 45°C. В предпочтительном варианте осуществления температура на стадии b) не превышает 70°C, более предпочтительно температура на стадии b) находится в диапазоне 20-60°C. Более высокие температуры в диапазоне 10-100°C приводят к ускорению реакции конденсации, поэтому указанную реакцию необходимо останавливать раньше, чтобы избежать продвижения конденсации за пределы желаемой точки. В предпочтительном варианте осуществления фенолформальдегидный резол и первое количество мочевины (U1) оставляют для протекания реакции на стадии b) способа по изобретению в течение по меньшей мере 1 ч при температуре 10-60°C для получения продукта предварительной реакции.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения первое количество мочевины (U1), приводимое в контакт с фенолформальдегидным резолом на стадии b), выбирают таким образом, чтобы оно было достаточным для получения продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины с содержанием свободного формальдегида 0,9 мас.% или менее относительно содержания по сухому весу продукта предварительной реакции, предпочтительно 0,2 мас.% или менее, по данным измерения в соответствии с ISO 11402:2004 (метод с использованием KCN).

Первое количество мочевины (U1) предпочтительно составляет 34-85 мас.%, например 44 мас.%, предпочтительно от 48-85 мас.%, предпочтительно от 65 до 80 мас.%, например 75. мас.% относительно общего количества мочевины (Ut).

Особенно хорошие результаты, связанные со стабильностью продукта предварительной реакции, низким содержанием свободного формальдегида в продукте предварительной реакции и низкими выбросами формальдегида были достигнуты при использовании резола с содержанием свободного формальде-



гида менее чем 6 мас.% относительно содержания по сухому весу резолы, приведенного в контакт с первым количеством мочевины (U1), составляющим по меньшей мере 34 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 48 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 65 мас.% относительно общего количества мочевины (Ut).

На следующей стадии с) продукт предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины, 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 по 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 производитель минеральной ваты на своем предприятии незадолго до того, как смесь продукта предварительной реакции и мочевины будет нанесена на минеральные волокна при изготовлении изделий из минеральной ваты. В отличие от этого, получение продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины обычно выполняется производителем резолы, который доставляет готовый продукт предварительной реакции производителю минеральной ваты.

На стадии с) продукт предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и второе количество мочевины (U2) могут быть приведены в контакт и хорошо перемешаны в контейнере, приспособленном для этой цели, или, альтернативно, что в настоящее время менее предпочтительно, может быть выполнено приведение в контакт/смешивание непрерывно "in-line" на линии по производству минеральной ваты, когда смесь транспортируется к месту нанесения связующего. Смесь продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2) предпочтительно выдерживают при температуре ниже 50°C, предпочтительно ниже 40°C, более предпочтительно ниже 30°C все время и более предпочтительно при 20-25°C, пока она не будет нанесена на поверхность минеральных волокон, чтобы избежать преждевременного развития реакции конденсации.

Продукт предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и второе количество мочевины (U2) приводят в контакт и смешивали 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, что общее количество мочевины (Ut), т.е. сумма первого (U1) и второго (U2) количества мочевины, используемых на стадиях b) и с), относительно суммы сухой массы фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2) используют в следующих диапазонах:

(i) когда общее количество мочевины (Ut) составляет 30-35 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), второе количество мочевины (U2), используемое в с), составляет 20-35 мас.% от общего количества мочевины (Ut); или

(ii) когда общее количество мочевины (Ut) составляет около 40 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), второе количество мочевины (U2), используемое в с), составляет около 25 мас.% от общего количества мочевины; или

(iii) когда общее количество мочевины (Ut) составляет 42-50 мас.% относительно суммы по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), второе количество мочевины (U2), используемое в с), составляет 15-52 мас.% от общего количества мочевины (Ut); или

(iv) когда общее количество мочевины (Ut) составляет 42-50 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), второе количество мочевины (U2), используемое в с), составляет 63-66 мас.% от общего количества мочевины; или

(v) когда общее количество мочевины (Ut) составляет около 45 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), второе количество мочевины (U2), используемое в с), составляет около 56 мас.% от общего количества мочевины. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что при использовании этой комбинации признаков, выделения формальдегида из изделий, изготовленных из минеральной ваты, значительно уменьшаются по сравнению с тем случаем, когда такое же общее количество мочевины используется только при получении продукта предварительной реакции (без "холодного" добавления мочевины).

Для производства изделий из минеральной ваты в соответствии со способом по изобретению на следующей стадии d) смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины 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 содействия производству изделий из минеральной ваты, либо для улучшения свойств изделий 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, содержащиеся в связующем, в дополнение к продукту предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и второму количеству мочевины (U2), предпочтительно находятся при концентрации более 1 мас.% и менее 30 мас.% относительно неводного содержания связующего, более предпочтительно при концентрации 5-25 мас.%, более предпочтительно при концентрации 10-20 мас.%, еще более предпочтительно при концентрации 15-18 мас.%. Необязательные добавки вклю-

чают по меньшей мере одну добавку, выбранную из следующих групп веществ: i) катализаторы отверждения, такие как сульфат аммония; ii) наполнители смолы, отличные от мочевины, такие как углеводы; iii) противопылевые средства, такие как минеральное масло; iv) промоторы адгезии, такие как силаны; и v) водоотталкивающие агенты, такие как силиконы, в частности реакционноспособные силиконы. Особенно предпочтительно включение до 10 мас.% патоки и/или глюкозы в качестве наполнителя смолы.

В некоторых вариантах осуществления смолы исключаются из необязательных добавок. В конкретных вариантах осуществления исключается добавление смол на основе силиката натрия, полиэфирных смол, меламиновых смол, новолачных смол, эпоксидных смол, полиамидных смол, смол на основе фурана, фосфатных смол или их комбинаций.

В предпочтительных вариантах осуществления смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и второго количества мочевины (U2) будет в значительной степени разбавлена пресной или технологической водой и, необязательно, смешана с добавками для получения связующего. Если добавки не используют, связующее может содержать только смесь продукта предварительной реакции и второго количества смеси мочевины (U2), предпочтительно разбавленную водой до желаемой концентрации.

Концентрация различных компонентов в связующем предпочтительно варьируется от 40 до 90 мас.% фенолформальдегидного резолла, 30-50 мас.% общей мочевины (сумма первого (U1) и второго (U2) количества мочевины) и 1-20 мас.% добавок в расчете на неводную массу связующего.

В предпочтительных вариантах осуществления смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и второго количества мочевины (U2) наносят в распыленной форме на ослабленные отдельные тонкие минеральные волокна, получаемые на установке по выработке волокна из горячей расплавленной минеральной смеси. Распыление можно осуществлять с помощью распылительных форсунок или аналогичных устройств, ориентированных в таком направлении, чтобы распыляемая смесь контактировала с поверхностью ослабленных волокон. Смесь контактирует с поверхностью минеральных волокон, когда они еще теплые. Пропитанные волокна собирают на перфорированном конвейере в формовочной камере, где формируется первичный неотвержденный мат. На этой стадии испаряется значительная часть воды, содержащейся в связующем.

Затем первичный мат уплотняют и транспортируют с помощью серий конвейеров в нагретую сушильную печь. Затем связующее отверждается при температурах выше 100°C, предпочтительно при температуре 140-180°C, более предпочтительно 150-170°C, еще более предпочтительно 155-165°C. Время отверждения предпочтительно составляет от 2 до 5 мин. После этого отвержденный мат из минеральной ваты обрезают и формируют до окончательных размеров, необязательно сворачивают в рулон и упаковывают.

В некоторых вариантах осуществления смесь продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины и второго количества мочевины (U2) наносят как часть связующего на волокна в количестве, обеспечивающем содержание твердого связующего относительно массы минеральных волокон в конечном изделии из минеральной ваты после отверждения, находящееся в диапазоне от 1,5 до 15 мас.%, предпочтительно 3-12 мас.%, даже более предпочтительно 5-10 мас.%. Количество отвержденного связующего относительно массы минерального волокна в изделии из минеральной ваты измеряется как LOI (потери веса при прокаливании) в соответствии с ISO 29771:2008. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления изделие из минеральной ваты, полученное с помощью способа по изобретению, имеет LOI в диапазоне от 1,5 до 15 мас.%.

Было обнаружено, что когда фенолформальдегидный резол имеет содержание свободного формальдегида ниже 6 мас.% относительно содержания по сухому весу резолла, второе количество мочевины (U2) находится в диапазоне от 20 до 35 мас.% относительно общего количества мочевины (Ut); и общее количество мочевины (Ut) составляет 30-35 мас.% относительно суммы по сухому весу резолла и общего массового количества мочевины (Ut), или когда второе количество мочевины (U2) изменяется от 63 до 66 мас.% относительно общего количества мочевины (Ut); и общее количество мочевины (Ut) составляет 42-50 мас.% относительно суммы сухого веса резолла и общего массового количества мочевины (Ut), и без необходимости использования дополнительных поглотителей формальдегида, изделия из минеральной ваты, изготовленные в соответствии с этим вариантом осуществления способа по изобретению, неожиданно демонстрируют выбросы формальдегида ниже 10 мкг/м<sup>3</sup> и даже ниже 8 мкг/м<sup>3</sup> при измерении в соответствии с ISO 16000-3:2011. Таким образом, в одном аспекте настоящее изобретение относится к изделию из минеральной ваты, при этом выбросы формальдегида составляют ниже 10 мкг/м<sup>3</sup>, полученному с помощью способа по изобретению, предпочтительно при этом выбросы формальдегида составляют ниже 8 мкг/м<sup>3</sup> по данным измерения в соответствии с ISO 16000-3:2011. В предпочтительном варианте осуществления изделие из минеральной ваты, полученное с помощью способа по изобретению, дополнительно имеет значение LOI в диапазоне от 1,5 до 15 мас.%. Изделие из минеральной ваты, полученное с помощью способа по настоящему изобретению, проявляет не кислые свойства с точки зрения pH, а именно, когда указанное минеральное изделие находится в контакте с водой, указанная вода не приобретает кислое значение pH.

Способы тестирования.

Содержание свободного формальдегида в резоле измеряют, например, в соответствии с международным стандартом ISO 9397:1995, используя метод с использованием хлористоводородного гидроксиламина. Этот метод основан на следующем общем принципе: формальдегид, присутствующий в резоле, превращается в оксим с помощью хлористоводородного гидроксиламина. Затем соляную кислоту, образовавшуюся в ходе этой реакции, определяют путем потенциометрического обратного титрования с использованием раствора гидроксида натрия. Затем содержание свободного формальдегида в резоле относительно его сухого содержания рассчитывают исходя из количества гидроксида натрия.

Содержание свободного формальдегида в продукте предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины измеряют в соответствии с ISO 11402:2004, используя метод с использованием KCN. Альтернативными методами измерения содержания свободного формальдегида являются HPLC или NMR.

Содержание свободного или непрореагировавшего фенола в резоле измеряют, например, в соответствии с международным стандартом ISO 8974:2002. Этот международный стандарт определяет содержание свободного фенола с помощью газовой хроматографии с использованием либо взвешенного количества внутреннего стандарта, добавляемого к тестируемой части, либо с использованием исходного раствора внутреннего стандарта. Используемый внутренний стандарт представляет собой 1-октанол. Затем рассчитывают содержание свободного фенола в резоле относительно его содержания по сухому весу.

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

Разбавляемость резола водой (или смешиваемость) измеряют с помощью деминерализованной воды при 20°C в соответствии с методом международного стандарта ISO 8989:1995. Разбавляемость резола является мерой массы деминерализованной воды относительно массы водного резола, что приводит к постоянной мутности жидкого резола. Этот метод включает добавление воды к резолу до тех пор, пока помутнение не будет сохраняться в течение минимум 30 с после перемешивания.

Вязкость резола измеряют при 20°C с помощью вискозиметра Брукфилда, например, со шпинделем 1 и при 60 об/мин. Вязкость, указанная в настоящем изобретении, основана на водном резоле, имеющем содержание по сухому весу 45 мас. %.

Время гелеобразования резола В-стадии 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.

Количество выбросов формальдегида из изделий из минеральной ваты измеряют на свежизготовленных образцах, например, в соответствии с ISO 16000-3:2011. Способ включает помещение свежих образцов в акклиматизированную стеклянную камеру емкостью 212 л, оборудованную вентилятором и настроенную на температуру 23±1°C, относительную влажность 50±5%, поток воздуха 0,2±0,1 м/с и скорость воздухообмена 0,5 ч<sup>-1</sup>±5% в течение 28 дней. Другими настройками являются коэффициент нагрузки 1 м<sup>2</sup> поверхности образца на 1 м<sup>3</sup> объема испытательной камеры, и удельная скорость воздухообмена 0,5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. Выделенный формальдегид определяют в мкг/м<sup>3</sup> из проб воздуха в камере, взятых в картриджи адсорбента, покрытые 2,4-динитрофенилгидразином (DNPH), во время измерения (в данном случае через 28 дней), и образовавшиеся гидразоны затем анализируют с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) с детекцией по поглощению ультрафиолета.

#### Примеры

Фенолформальдегидный резол, характеризующийся тем, что имеет pH 9,6, вязкость 20 мПа·с, разбавляемость в деминерализованной воде >50, время гелеобразования В-стадии 3 мин, содержание по сухому весу 45 мас. %, поставляемый коммерческим поставщиком, использовали для производства изделий из стекловаты. Этот резол дополнительно характеризуется содержанием фенола менее 2 мас. %, содержанием азота <0,6 мас. % и содержанием свободного формальдегида 6 мас. %, при этом все мас. % основаны на содержании резола по сухому весу.

В примерах по изобретению два количества мочевины, U1 и U2, добавляли к фенолформальдегидному резолу в две отдельные стадии. Первое количество U1 использовали для получения продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины, и его добавляли в тот же реактор, где был получен резол, после гашения реакции конденсации. Смесь оставляли для протекания реакции в течение нескольких часов в том же реакторе. Через неделю второе количество мочевины U2 добавляли к продукту предварительной реакции и перемешивали при встряхивании при температуре приблизительно 25°C в течение 1 ч перед его использованием для изготовления изделий из стекловаты.

Смесь связующего готовили путем смешивания полученной смеси продукта предварительной реакции и второго количества мочевины U2 с водой, сульфатом аммония, минеральным маслом и аминопилтриметоксисилоном. Связующее наносили на поверхность волокон стекловаты в виде небольших капель с помощью распылительных колец, когда волокна из устройства для выработки волокна (disc fiberizer), ослабленные вентиляторными воздушнонагревателями, падали на перфорированную конвейерную ленту. Стекловолокно, несущее связующее, собирали в форме неотвержденного мата, уплотняли и транспортировали в печь для отверждения, где связующее нагревали до температуры 140-180°C в течение

ние 3-5 мин для его отверждения. После отверждения полученный мат из стекловаты имел плотность 29,5 кг/м<sup>3</sup> и толщину 100 мм. Содержание отвержденного связующего, измеренное как LOI, составило 6,5 мас.% относительно массы волокон.

В сравнительном примере такую же процедуру повторяли, за исключением того, что всю мочевины добавляли неразделенной, на одной единственной стадии, с образованием продукта предварительной реакции, и того, что мочевины не добавляли в последующем к продукту предварительной реакции.

В таблице показаны количества мочевины U1 и U2 в массовых процентах относительно общего количества мочевины в примерах по изобретению и сравнительных примерах, а также полученные через 28 дней результаты по выделению формальдегида из изготовленных изделий из стекловаты.

	Общее содержание мочевины	U1 Первое содержание мочевины (масс.% Ut)	U2 Второе содержание мочевины (масс.% Ut)	Выбросы формальдегида (мкг/м <sup>3</sup> )
Пример 1 PFU30+U15	45%	66%	33%	7
Пример 2 PFU25+U10	35%	71%	29%	7
Пример 3: PFU15+U30	45%	33%	66%	6
Пример 4: PFU20+U10	30%	66%	33%	9
Пример 5: PFU20+U10	40%	75%	25%	8
Пример 6: PFU20+U10	45%	44%	56%	7
Сравнительный пример (PFU30)	30%	100%	0%	12

Продукт предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины по примерам с 1 по 6 имел содержание свободного формальдегида <0,2 мас.% относительно сухого веса продукта предварительной реакции.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления минеральной ваты, включающий следующие стадии:

- a) предоставление водного фенолформальдегидного резолы со свободным формальдегидом;
- b) получение продукта предварительной реакции фенолформальдегида-мочевины путем приведения в контакт резолы с первым количеством мочевины (U1) и оставления смеси для протекания реакции;
- c) приведение в контакт продукта предварительной реакции со вторым количеством мочевины (U2);

d) нанесение результирующей смеси продукта предварительной реакции и второго количества мочевины (U2), как части связующего, на поверхность минеральных волокон; и

e) отверждение связующего на поверхности минеральных волокон; при этом

(i) общее количество мочевины (Ut) составляет 30-35 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет 20-35 мас.% от общего количества мочевины (Ut); или

(ii) общее количество мочевины (Ut) составляет 40 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет 25 мас.% от общего количества мочевины; или

(iii) общее количество мочевины (Ut) составляет от 42 до 50 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет 15-52 мас.% от общего количества мочевины (Ut); или

(iv) общее количество мочевины (Ut) составляет 42-50 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет 63-66 мас.% от общего количества мочевины; или

(v) общее количество мочевины (Ut) составляет 45 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), и второе количество мочевины (U2), используемое в c), составляет 56 мас.% от общего количества мочевины.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее количество мочевины (Ut) составляет 30-35 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резолы и общего количества мочевины (Ut), и U2 составляет 22-33 мас.%, предпочтительно 25-30 мас.% от общего количества мочевины (Ut), или отличающийся тем, что общее количество мочевины (Ut) составляет 42-50 мас.%, пред-

почтительно 45-48 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резол и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и  $U_2$  составляет 15-50 мас.%, предпочтительно 20-48 мас.%, предпочтительно 25-45 мас.%, предпочтительно 30-43 мас.%, предпочтительно 35-40 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ).

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет 30-35 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резол и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое в с), составляет 20-35 мас.% от общего количества мочевины ( $U_t$ ), или отличающийся тем, что общее количество мочевины ( $U_t$ ) составляет 42-50 мас.% относительно суммы содержания по сухому весу фенолформальдегидного резол и общего количества мочевины ( $U_t$ ), и второе количество мочевины ( $U_2$ ), используемое в с), составляет 63-66 мас.% от общего количества мочевины.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов при условии, что исключается добавление смолы помимо водного фенолформальдегидного резол стадии а).

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол на стадии а) имеет содержание свободного формальдегида не более чем 10 мас.% относительно содержания по сухому весу резол, предпочтительно не более 6 мас.%.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол имеет разбавляемость водой при 20°C более 10 мас.ч., вязкость не более 50 мПа·с при 20°C и содержание по сухому весу 45 мас.%, рН выше 8 и время гелеобразования на В-стадии 2-15 мин при 130°C.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии б) фенолформальдегидный резол и первое количество мочевины ( $U_1$ ) оставляют для протекания реакции в течение по меньшей мере 1 ч, предпочтительно при температуре 10-60°C с получением продукта предварительной реакции.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии с) второе количество мочевины ( $U_2$ ) добавляют к продукту предварительной реакции по меньшей мере через 24 ч, предпочтительно по меньшей мере 72 ч после образования продукта предварительной реакции.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что продукт предварительной реакции и второе количество мочевины ( $U_2$ ) приводят в контакт на стадии с) менее чем за 48 ч до нанесения этой смеси на поверхность волокон на стадии d).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии d) смесь продукта предварительной реакции и второго количества мочевины ( $U_2$ ) наносят на минеральные волокна как часть связующего, содержащего добавки в концентрации 1-30 мас.% относительно неводного содержания связующего.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что первое количество мочевины ( $U_1$ ) на стадии б) выбирают для получения продукта предварительной реакции с содержанием свободного формальдегида 0,9 мас.% или менее, предпочтительно 0,2 мас.% или менее относительно содержания по сухому весу продукта предварительной реакции.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол на стадии а) имеет общую концентрацию азота ниже 1,0 мас.%, предпочтительно ниже 0,6 мас.% относительно содержания по сухому весу резол.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что фенолформальдегидный резол на стадии б) не содержит поглотителей формальдегида, выбранных из группы, состоящей из аминов, таннинов, сульфитных и бисульфитных солей, соединений с метиленовыми активными группами, глицина, резорцина и его производных, алканоламинов и их смесей.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что связующее на стадии d) дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку, выбранную из катализаторов отверждения, наполнителей смолы, отличных от мочевины, противопылевых средств, промоторов адгезии, водоотталкивающих агентов.

15. Изделие из минеральной ваты, полученное с помощью способа по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что выбросы формальдегида указанного изделия из минеральной ваты составляют менее 10 мкг/м<sup>3</sup> по данным измерения в соответствии с ISO 16000-3:2011.

16. Изделие из минеральной ваты, в котором выбросы формальдегида составляют менее 8 мкг/м<sup>3</sup> по данным измерения в соответствии с ISO 16000-3:2011.

17. Изделие из минеральной ваты по п.15 или 16, отличающееся тем, что изделие из минеральной ваты дополнительно имеет значение потери веса при прокаливании (LOI), равное 1,5-15 мас.%.

18. Применение изделия из минеральной ваты по любому из пп.15-17 для изоляции зданий, транспорта, воздуховодов и/или оборудования.

