

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202292973** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2022.12.27

(22) Дата подачи заявки  
2021.04.13

(51) Int. Cl. *C03C 25/321* (2018.01)  
*C09J 103/02* (2006.01)  
*D04H 1/4209* (2012.01)  
*D04H 1/587* (2012.01)  
*D04H 1/64* (2012.01)  
*C08K 5/5435* (2006.01)  
*C08K 7/04* (2006.01)  
*C08K 9/06* (2006.01)

---

**(54) СВЯЗУЮЩИЕ И ОТВЕРЖДАЕМЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ**

---

(31) 20169924.6

(32) 2020.04.16

(33) EP

(86) PCT/EP2021/059553

(87) WO 2021/209446 2021.10.21

(71) Заявитель:  
УРСА ИНСАЛЕЙШН С.А. (ES)

(72) Изобретатель:

Касадо Домигес Артуро Луис, Ортис  
Альварес Альба Мария, Аснар Эсиха  
Ана Исабель, Молинеро Аренас  
Александр (ES)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

---

(57) В изобретении представлены варианты осуществления отверждаемой смолы, не содержащей формальдегида, и способ производства отверждаемой смолы, не содержащей формальдегида. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, представлена в виде водной дисперсии. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, содержит компонент а) восстанавливающий сахар, компонент б) поликарбоновую кислоту, компонент с) один или более полиолов с молекулярной массой менее 1000 г/моль и компонент d) эпоксисилан. Общее количество компонента с) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 0,5 до 10 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). Количество компонента d) составляет от 0,1 мас.% до менее или равного 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). Кроме того, предложен способ производства отверждаемой смолы, не содержащей формальдегида, в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

**A1**

**202292973**

**202292973**

**A1**

## СВЯЖУЮЩИЕ И ОТВЕРЖДАЕМЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ

### Область техники, к которой относится изобретение

Варианты осуществления относятся к отверждаемой смоле, не содержащей формальдегид, в форме водной дисперсии, и к способу изготовления отверждаемой смолы, не содержащей формальдегида.

### Уровень техники

Изделия из минеральной ваты широко используются для тепло- и звукоизоляции различных частей зданий, транспорта и других устройств, а также для противопожарной защиты. Материалы из минеральной ваты в основном представляют собой беспорядочно переплетенные массы минеральных волокон различной длины, обычно связанные связующим на основе смолы. Чаще всего используются три типа минеральных материалов: стекло, камень или шлак. Минеральная вата образована сложной сетью волокон, которые могут быть связаны в точках их пересечения различными способами, например, с помощью отвержденного связующего. Способы производства изделий из минеральной ваты хорошо известны в данной области техники и обычно включают стадии плавления минерального материала до соответствующей температуры, превращения расплавленной смеси в тонкие волокна, нанесения (например, распылением) связующей композиции на отдельные волокна, сбор волокон и формирование первичного текстильного полотна на перфорированном конвейере, уплотнение текстильного полотна и отверждение связующего при повышенных температурах. Затем отвержденный мат нарезается до нужного размера с помощью поперечных и краевых триммеров и, при необходимости, скручивается, прежде чем он упаковывается для транспортировки.

Тип и количество связующего, используемого для связывания волокон в минеральной вате, играет важную роль в конечных свойствах произведенной минеральной ваты. В данной области описано множество связующих систем, включая связующие на основе меламинмочевиноформальдегидных смол, смол на основе фурана и других, но связующие на основе фенолоформальдегидных смол в течение очень долгого времени были предпочтительными связующими из-за их хороших характеристик и привлекательно низкой стоимости.

Экологические и токсикологические проблемы, связанные с формальдегидом, высвобождаемым из продуктов, изготовленных с использованием связующих на основе фенолоформальдегидных смол, привели, однако, к движению в производстве минеральной ваты к сокращению или полному отказу от использования таких смол, или к

уменьшению количества избыточного содержания формальдегида.

В связи с этим в уровне техники были описаны различные не содержащие формальдегида смолы, которые, как утверждается, снижают выбросы формальдегида до нуля. Некоторыми иллюстративными примерами этих альтернативных смол являются: а) смолы, основанные на реакции этерификации между карбоксилированными полимерами (например, акриловыми сополимерами) и низкомолекулярными полифункциональными спиртами; б) смолы с использованием возобновляемых углеводных материалов, прореагировавших с низкомолекулярной поликислотой в качестве сшивающего агента; в) смолы на основе реакции Майяра между восстанавливающим сахаром, предшественником кислоты и источником азота; и д) крахмал и его производные из-за их большой доступности и низкой стоимости также исследовались в качестве возобновляемого компонента связующих композиций на основе смол, не содержащих формальдегида.

Например, связующие известны из WO 2015/132518 A1, WO 2015/144843 A1, EP 3148951 A1, WO 2009/080938 A2 и WO 2013/021112 A1.

Смолы, не содержащие формальдегида, ранее описанные в уровне техники, имеют различные недостатки. Многие смолы, не содержащие формальдегида, имеют плохие механические свойства, особенно во влажных условиях (т.е. обладают низкой устойчивостью к разложению). Устойчивость к атмосферным воздействиям и хорошее поведение при старении являются важными факторами для использования смол, не содержащих формальдегида, в изоляционных изделиях. К другим недостаткам некоторых предшествующих безформальдегидных смол относятся низкая растворимость в холодной воде, нестабильность их дисперсий, нежелательно высокая вязкость растворов, полученных после солубилизации (например, после желатинизации, гидролиза и т. д.), и высокая стоимость производства.

#### Раскрытие изобретения и предпочтительные варианты осуществления изобретения

Вкратце, предложены отверждаемая не содержащая формальдегида смола и способ изготовления отверждаемой не содержащей формальдегида смолы для преодоления, по меньшей мере, некоторых из упомянутых выше ограничений не содержащих формальдегид смол предшествующего уровня техники. Эта цель достигается с помощью смолы по п.1 формулы изобретения и способа изготовления смолы по п.13 формулы изобретения.

В соответствии с вариантом осуществления, предлагается отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, в форме водной дисперсии. Отверждаемая не содержащая формальдегида смола содержит: компонент а) восстанавливающий сахар, компонент б) поликарбоную кислоту, компонент в) один или более полиолов с молекулярной массой

менее 1000 г/моль и компонент d) эпоксисилан. Общее количество компонента c) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 0,5 до 10 мас.% по отношению к сумме компонентов a) и b). Количество компонента d) составляет от 0,1 мас.% до менее или равного 2 мас.%, по отношению к сумме компонентов a) и b).

Смола согласно настоящему изобретению является «отверждаемой» и, следовательно, отверждается при воздействии повышенных температур нагрева. Например, смола по изобретению может быть отверждена при температуре выше 100°C в печи для отверждения. Для того чтобы отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, действовала в качестве связующего для минеральной ваты, предусмотрена стадия отверждения. Не желая быть связанными какой-либо теорией, полагают, что во время отверждения происходит реакция этерификации между компонентом a) восстанавливающим сахаром и компонентом b) поликарбоновой кислотой. Кроме того, также считается, что смола по изобретению может также отверждаться в результате реакции сшивки между множеством карбоксильных групп поликарбоновой кислоты (компонент b) и множеством гидроксильных групп в восстанавливающем сахаре (компонент a)) и/или в одном или более полиоле (компонент c)). Дополнительно и/или альтернативно могут иметь место другие механизмы отверждения, основанные на химическом или физическом взаимодействии между компонентами.

«Не содержащая формальдегид» в соответствии с настоящим изобретением следует понимать таким образом, что в смоле не содержится или по существу не содержится формальдегид, и формальдегид не высвобождается или по существу не высвобождается из смолы или при отверждении смолы или из связующего или продукта из минеральной ваты, содержащего такую смолу. Под «по существу не содержащим формальдегида» подразумевается, что концентрация формальдегида в смоле, не содержащей формальдегида, составляет <0,1 мас.%. относительно суммы масс компонентов a), b), c) и d) смолы, более предпочтительно <0,01 мас.% или даже ниже определяемого предела содержания формальдегида, а еще более предпочтительно ноль.

Компоненты a), b), c) и d) отверждаемой не содержащей формальдегида смолы в соответствии с настоящим изобретением содержат все компоненты этого типа в смоле, т.е. все восстанавливающие сахара, содержащиеся в смоле, содержатся в компоненте a), все поликарбоновые кислоты, содержащиеся в смоле, содержатся в компоненте b), все полиолы, содержащиеся в смоле, содержатся в компоненте c), и все эпоксисиланы, содержащиеся в смоле, содержатся в компоненте d).

Компонент a) может быть выбран из моносахаридов, олигосахаридов,

полисахаридов и их смесей. Обычно компонент а) представляет собой смесь различных сахаридов, в частности смесь моносахаридов, олигосахаридов и полисахаридов. Согласно одному варианту осуществления, компонент а) представляет собой декстрин, предпочтительно мальтодекстрин. Эквивалент декстрозы (DE) компонента а) может составлять от 11 до 21, предпочтительно от 12 до 20, более предпочтительно от 14 до 19 и, еще более предпочтительно от 15 до 17. В предпочтительном варианте осуществления, эквивалент декстрозы составляет от 17 до 21. В другом предпочтительном варианте осуществления, эквивалент декстрозы составляет от 11 до 15. В более предпочтительном варианте осуществления, эквивалент декстрозы составляет примерно 12 или 19.

Подходящие способы определения эквивалента декстрозы хорошо известны в данной области. В частности, значения эквивалента декстрозы, упомянутые в настоящем описании, были измерены в соответствии со стандартом ISO 5377-1994. Эта норма определяет метод постоянного титра Лейна и Эйна для определения восстанавливающей способности и эквивалента декстрозы в продуктах гидролиза крахмала.

В конкретном варианте осуществления, компонент а) представляет собой мальтодекстрин, имеющий DE от 11 до 21, предпочтительно DE от 11 до 15 или от 17 до 19.

Обычно отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, содержит компонент а) и, в частности, мальтодекстрин, в количестве в диапазоне от 50% до 80 мас.%. В соответствии с одним вариантом осуществления, отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, содержит компонент а) и, в частности, мальтодекстрин, в количестве в диапазоне от 60% до 70 мас.%.

Массовые проценты, раскрытые в данном документе, даны как относительные соотношения в мас.%, если не указано иное. Сумма всех компонентов может также превышать 100% в некоторых вариантах осуществления. В многочисленных примерах относительные массовые проценты указаны таким образом, что сумма компонентов а) и б) соответствует 100% для простоты сравнения. Во всем этом описании и в формуле изобретения массовые проценты, указанные для компонентов от а) до d) и других необязательных компонентов, указаны для соединений как таковых в их чистой форме, исключая любые примеси, воду или растворители, которые они могут содержать, например, в их коммерчески доступных формах.

Обычно компонент б) представляет собой насыщенную алифатическую поликарбоновую кислоту или ее ангидрид или соль. Иллюстративно, компонент б) может представлять собой мономерную поликарбоновую кислоту. Мономерная поликарбоновая

кислота может быть дикарбоновой кислотой или трикарбоновой кислотой. В конкретном варианте осуществления, поликарбоновая кислота представляет собой C3-C10 поликарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере две карбоксильные группы, разделенные по меньшей мере 1 атомом углерода. Подходящие кислоты включают малеиновую кислоту, малоновую кислоту, фумаровую кислоту, яблочную кислоту, аскорбиновую кислоту, янтарную кислоту, адипиновую кислоту, глутаровую кислоту, винную кислоту, пимелиновую кислоту, субериновую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, лимонную кислоту, их ангидриды и соли, и их комбинации. В конкретном варианте осуществления, компонент b) может быть выбран из лимонной кислоты, янтарной кислоты, винной кислоты, адипиновой кислоты, ангидридов и их солей. Компонент b) также может представлять собой комбинацию лимонной кислоты, янтарной кислоты, винной кислоты, адипиновой кислоты, их ангидридов и их солей. Согласно одному варианту осуществления поликарбоновая кислота представляет собой лимонную кислоту.

В одном конкретном варианте осуществления, отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, характеризуется тем, что компонент a) представляет собой мальтодекстрин, а компонент b) представляет собой лимонную кислоту. Предпочтительно отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, характеризуется тем, что компонент a) представляет собой мальтодекстрин, имеющий DE от 17 до 19 или имеющий DE от 11 до 15, а компонент b) представляет собой лимонную кислоту.

В соответствии с одним вариантом осуществления, отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, содержит компонент b), и в частности лимонную кислоту, в количестве в диапазоне от 20% до 50 мас.% и в частности в диапазоне от 25% до 40 мас.%.

В конкретном варианте осуществления, отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, содержит от 50 до 80 мас.% мальтодекстрина и от 20 до 50 мас.% лимонной кислоты, предпочтительно от 60 до 70 мас.% мальтодекстрина и от 25 до 40 мас.% лимонной кислоты.

Полиолы, как описано здесь, представляют собой органические соединения, содержащие по меньшей мере две гидроксильные группы. Сахара и, в частности, восстанавливающие сахара не являются полиолами в соответствии с настоящим описанием (несмотря на то, что они содержат множество гидроксильных групп), как это общеизвестно специалистам в данной области. С другой стороны, сахароспирты (или гидрогенизированные сахара), которые обычно получают из сахаров, такие как, например, сорбит, напротив, можно рассматривать как полиолы согласно настоящему раскрытию. Считается, что полиол в смоле, не содержащей формальдегид, согласно настоящему

изобретению действует как агент, улучшающий степень сшивания.

В предпочтительных вариантах осуществления, полиол имеет несколько гидроксильных групп и ограниченную длину углеродной цепи. Молекулярная масса каждого из одного или более полиолов составляет менее 1000 г/моль, предпочтительно менее 500 г/моль и еще более предпочтительно менее 300 г/моль. В одном варианте осуществления, один или более полиолов содержат не более пяти гидроксильных групп, предпочтительно не более четырех гидроксильных групп, более предпочтительно трех гидроксильных групп. В другом воплощении, один или более полиолов содержат ровно две гидроксильные группы.

В конкретном варианте осуществления, полиол, а именно компонент с) в смоле, не содержащей формальдегид, по изобретению представляет собой алкиленгликоль. В контексте настоящего изобретения под алкиленгликолями понимаются органические диолы с двумя гидроксильными группами при двух разных атомах углерода. Предпочтительно, атомы углерода, несущие гидроксильные группы, являются вицинальными. Их также можно описать как спирты, полученные из этиленгликоля. Используемый здесь термин алкиленгликоли также включает диолы, полученные путем конденсации этиленгликоля, в которых гидроксигруппы расположены у несмежных атомов углерода. Предпочтительными алкиленгликолями являются этиленгликоль, пропиленгликоль, триметиленгликоль (1,3-пропандиол), неопентилгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и полиэтиленгликоль. Более предпочтительно, алкиленгликоль выбран из этиленгликоля, пропиленгликоля и их смесей. Еще более предпочтительно, алкиленгликоль представляет собой этиленгликоль.

В предпочтительном варианте осуществления полиол, а именно компонент с) в смоле, не содержащей формальдегид, по изобретению, выбран из этиленгликоля, тетраэтиленгликоля, 1,4-бутандиола, 1,3-бутандиола, 1,5-пентандиола, 1,6-гександиола, глицерина, диглицерина, триглицерина, триэтаноламина, диэтаноламина, триметилпропана, пропиленгликоля, поли(этилен)гликоля и их комбинации. Подходящими поли(этиленгликолями), согласно настоящему изобретению, являются поли(этиленгликоли) с молекулярной массой менее 1000 г/моль, такие как ПЭГ-200, ПЭГ-300, ПЭГ-400, ПЭГ-600 и т.д. Более предпочтительно, полиол выбран из этиленгликоля, тетраэтиленгликоля, 1,4-бутандиола, глицерина, триглицерина, триэтаноламина, триметилпропана, пропиленгликоля, полиэтиленгликоля и их комбинаций. В одном варианте осуществления, один или более полиолов представляют собой этиленгликоль.

Общее количество компонента с) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 0,5 до 10 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б).

Неожиданно авторы изобретения обнаружили, что механические свойства отверждаемой смолы, не содержащей формальдегида, такие как максимальное значение нагрузки, т.е. максимальная механическая прочность сцепления или максимальное значение наклона кривой деформация-напряжение, резко падают, когда общее количество полиолов превышает 10 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). Таким образом, общее количество полиолов в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, не должно превышать 10 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б).

В одном варианте осуществления, общее количество компонента с) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 1 до 6 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б), предпочтительно от 2 до 5 мас.% и более предпочтительно, от 3 до 4 мас.%. Альтернативно, общее количество компонента с) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 1 до 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). Диапазон от 1 до 2% показывает особенно высокую устойчивость к атмосферным воздействиям и хорошее поведение при старении.

В предпочтительных вариантах осуществления, эпоксиэпоксисилан представляет собой алкоксиэпоксисилан, в частности алкоксиэпоксисилан, выбранный из триметоксиэпоксисилана, триэтоксиэпоксисилана, изопропоксиэпоксисилана, трет-бутоксиэпоксисилана, диметоксиэпоксисилана или диэтоксиэпоксисилана. Иллюстративно, компонент d) может представлять собой 3-глицидоксипропилтриметоксисилан, 3-глицидоксиэтилтриметоксисилан, 3-глицидоксиметилтриметоксисилан, 3-глицидоксипропилтриэтоксисилан, 3-глицидоксиэтилтриэтоксисилан, 3-глицидоксиметилтриэтоксисилан или их комбинации.

Количество компонента d) составляет от 0,1 мас.% до равного или менее, чем 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). Предпочтительно, количество компонента d) составляет от 0,1 мас.% до менее 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). В более предпочтительных вариантах, количество компонента d) составляет от 0,2 мас.% до 1,9 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б), или от 0,3 мас.% до 1,8 мас.%. В других предпочтительных вариантах, количество компонента d) составляет от 0,2 мас.% до 1,5 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б), или от 0,4 мас.% и 1 мас.%, и более предпочтительно от 0,5 мас.% и 0,8 мас.%. Обычно количество компонента d) составляет от 0,4 мас.% до 1,7 мас.% или от 0,6 до 1,3 мас.% и более предпочтительно от 0,7 до 1,1 мас.% или от 0,8 до 1 мас.% или меньше по отношению к сумме компонентов а) и б). Альтернативно, количество компонента d) может составлять от 0,2 мас.% до 0,5 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). Диапазон между 0,2 мас.% и 0,5 мас.% может быть выгодным для применений,



требующих особенно высокой механической прочности отверждаемой смолы в сухих условиях.

Эпоксидная группа эпоксисилана (компонент d)) раскрывается в водной среде, в результате чего получается силан, содержащий гидроксильную группу, которая может действовать как сшивающий агент в смоле. Кроме того, когда компонент d) представляет собой алкоксиэпоксисилан, алкоксигруппа алкоксиэпоксисилана гидролизует при контакте с водной средой до гидроксильной группы, которая способна реагировать с функциональными группами минеральной ваты, например, с силанольными группами стекловолокна.

Эпоксисилан улучшает адгезию между органической смолой и неорганической минеральной ватой на стадии отверждения, т.е. действует как «агент сочетания». Использование агентов сочетания как таковых известно в данной области техники, однако смолы предшествующего уровня техники в значительной степени основаны на аminosилане. Аminosиланы являются довольно недорогими компонентами, которые демонстрируют хорошую химическую стабильность и, как было показано, улучшают адгезию отвержденной смолы по сравнению с отсутствием агента сочетания в отверждаемой смоле. Авторы изобретения обнаружили, что смолы, содержащие эпоксисилан, демонстрируют значительно более высокие механические свойства по сравнению со смолами, содержащими аminosилан. Однако эпоксисилан представляет собой достаточно дорогой компонент. Смола, содержащая эпоксисилан в количестве 2,5 мас.%, 3 мас.% или даже большее количество приводит к улучшенным механическим свойствам, но приводит к продукту, представляющему ограниченный коммерческий интерес, что побудило авторов изобретения исследовать другие варианты.

Настоящее изобретение основано на неожиданном открытии того, что путем создания отверждаемой смолы, содержащей эпоксисилан и полиолы, можно получить механические свойства, которые даже превосходят механические свойства отверждаемой смолы, содержащей только эпоксисилан, в частности, в качестве «агента сочетания» или «усилителя адгезии», когда количество эпоксисилана ограничено до менее 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б). Не желая быть связанными какой-либо теорией, полагают, что полиолы также функционируют в качестве агента сочетания между неорганической минеральной ватой и органическими компонентами смолы в дополнение к эпоксисиланам. Эпоксисилан в низкой концентрации действует как усилитель адгезии между волокнами и смолой, тогда как считается, что полиол действует как сшивающий агент внутри смолы. Небольшой размер рассматриваемых в композиции полиолов (имеющих молекулярную массу менее 1000 г/моль) может позволить полиолам

действовать как мостики между компонентами смолы. С другой стороны, присутствие полиолов в количестве согласно настоящему изобретению приводит к улучшению механических свойств смолы. Хотя более высокое количество полиола может привести к очень высокой степени сшивки, высокая степень сшивки может привести к получению жесткой смолы, с которой трудно обращаться. Как упоминалось выше, еще одним неожиданным открытием настоящего изобретения является то, что при наличии большого количества полиолов в определенный момент механические свойства резко ухудшаются, особенно во влажных (мокрых) условиях. Эти результаты резко контрастируют с раскрытием WO 2015/144843 A1, в котором предлагается использовать большое количество эпоксисилана и большое количество полиолов (гидрогенизированных сахаров). Кроме того, присутствие полиолов и эпоксисилана в количестве, соответствующем настоящему изобретению, облегчает обработку отверждаемой смолы. Низкая растворимость эпоксисилана затрудняет обработку с увеличением массового процента, требуя даже предварительной реакции в воде. Кроме того, реакционная способность эпоксисилана может привести к нежелательным реакциям, которые трудно контролировать. Таким образом, отверждаемые смолы согласно настоящему изобретению, содержащие умеренное количество эпоксисилана, сводят к минимуму указанные недостатки, связанные с использованием эпоксисилана.

Упомянутые выше выгодные механические свойства относятся как к ситуации после изготовления, так и после старения во влажных условиях окружающей среды, т.е. смолы по изобретению демонстрируют повышенную стойкость к атмосферным воздействиям. Механические свойства смол представляют собой свойства смолы после этапа отверждения, которые, однако, являются прямым результатом состава самой отверждаемой смолы. Стадия отверждения может быть выполнена обычным образом, известным специалисту в данной области.

Еще одним преимуществом настоящего изобретения является использование компонентов природного происхождения и/или полученных из возобновляемых источников, что повышает пригодность смолы к переработке для повторного использования. Например, компонент а) (восстанавливающий сахар) и многие из предпочтительных поликарбонновых кислот (компонент b)), например, лимонная кислота, имеют природное происхождение, в то время как многие из предпочтительных полиолов, например, этиленгликоль, глицерин, 1,4-бутандиол, 1,3-бутандиол и т.д. могут быть получены из возобновляемых источников.

Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, может дополнительно содержать катализатор. Катализатор может облегчить и/или ускорить последующую

стадию отверждения. Типичными примерами полезных катализаторов являются фосфорсодержащие катализаторы этерификации, такие как гипофосфитные соли щелочных металлов, фосфиты щелочных металлов, полифосфаты щелочных металлов и т.п. Предпочтительным катализатором является гипофосфит натрия. Концентрация катализатора в смоле, не содержащей формальдегид, согласно изобретению предпочтительно составляет более 0,1 мас.% и/или менее 5 мас.% по отношению к сумме масс компонентов а) и б) смолы, более предпочтительно концентрация катализатора составляет около 3 мас.%. В конкретном варианте осуществления, отверждаемая не содержащая формальдегида смола по изобретению содержит гипофосфит натрия в количестве более 0,1 мас.% и менее 5 мас.% относительно суммы масс компонентов а) и б) смолы, предпочтительно в количестве около 3 мас.%.

Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, может дополнительно содержать необязательные добавки. Неограничивающими примерами таких добавок являются гидрофобизирующие агенты, такие как силиконы и фторуглеродные полимеры, обеспыливающие агенты, такие как парафин и минеральные масла, мягчители волокон, консерванты, красители и/или ингибиторы коррозии, среди прочего. Количество этих необязательных добавок в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, не превышает 20 мас.% и предпочтительно не превышает 10 мас.% от общего неводного содержания отверждаемой смолы, не содержащая формальдегида.

Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, находится в форме водной дисперсии, в которой содержание твердого вещества может составлять от 10 до 60 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 15 мас.% до 35 мас.%.

Ниже приведены некоторые предпочтительные варианты осуществления изобретения:

1) Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, в соответствии с любым вариантом осуществления, раскрытым в настоящем документе, содержащая компонент а), который представляет собой мальтодекстрин, в количестве в диапазоне от 60 до 70 мас.%, компонент б), который представляет собой лимонную кислоту, в количестве в диапазоне от 25 до 40 мас.%, компонент с), который представляет собой этиленгликоль, и компонент д), который представляет собой эпокисилан. Количество этиленгликоля, то есть общее количество полиолов, составляет от 0,5 до 2 мас.% по отношению к сумме содержания мальтодекстрина и лимонной кислоты; а количество эпокисилана составляет от 0,5 мас.% до менее 2 мас.% по отношению к сумме содержания мальтодекстрина и лимонной кислоты. Предпочтительно мальтодекстрин имеет DE от 17 до 19.

2) Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, в соответствии с любым

раскрытым здесь вариантом осуществления, содержащая компонент а), который представляет собой мальтодекстрин, в количестве в диапазоне от 60 до 70 мас.%, компонент б), который представляет собой лимонную кислоту, в количестве в диапазоне от 25 до 40 мас.%, компонент с), который представляет собой один или более полиолов, имеющих молекулярную массу менее 1000 г/моль и имеющих ровно две гидроксильные группы, и компонент д), который представляет собой эпоксисилан. Общее количество одного или более полиолов составляет от 0,5 до 2 мас.% по отношению к сумме содержания мальтодекстрина и лимонной кислоты, а количество эпоксисилана составляет от 0,5 мас.% до менее 2 мас.% по отношению к сумме содержания мальтодекстрина и лимонной кислоты. Предпочтительно мальтодекстрин имеет DE от 17 до 19.

3) Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, в соответствии с любым раскрытым здесь вариантом осуществления, содержащая компонент а), который представляет собой мальтодекстрин, в количестве в диапазоне от 60 до 70 мас.%, компонент б), который представляет собой лимонную кислоту, в количестве в диапазоне от 25 до 40 мас.%, компонент с), который представляет собой этиленгликоль, и компонент д), который представляет собой эпоксисилан. Количество этиленгликоля, то есть общее количество полиолов, составляет от 0,5 до 2 мас.% по отношению к сумме содержаний мальтодекстрина и лимонной кислоты; а количество эпоксисилана составляет от 0,1 мас.% до 0,5 мас.% по отношению к сумме содержаний мальтодекстрина и лимонной кислоты. Предпочтительно мальтодекстрин имеет DE от 17 до 19.

4) Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, в соответствии с любым раскрытым здесь вариантом осуществления, содержащая компонент а), который представляет собой мальтодекстрин, в количестве в диапазоне от 60 до 70 мас.%, компонент б), который представляет собой лимонную кислоту, в количестве в диапазоне от 25 до 40 мас.%, компонент с), который представляет собой один или более полиолов, имеющих молекулярную массу менее 1000 г/моль и имеющих ровно две гидроксильные группы, и компонент д), который представляет собой эпоксисилан. Общее количество одного или более полиолов составляет от 0,5 до 2 мас.% по отношению к сумме содержаний мальтодекстрина и лимонной кислоты, а количество эпоксисилана составляет от 0,1 мас.% до 0,5 мас.% по отношению к сумме содержаний мальтодекстрина и лимонной кислоты. Предпочтительно мальтодекстрин имеет DE от 17 до 19.

В одном аспекте предложено связующее для минеральной ваты, содержащее отверждаемую смолу, не содержащую формальдегида, в соответствии с настоящим изобретением. Связующее содержит отверждаемую смолу, не содержащую формальдегида, в соответствии с любым из вариантов осуществления настоящего

изобретения. Таким образом, связующее, содержащее отверждаемую смолу, не содержащую формальдегида, по настоящему изобретению, может быть отверждено при температуре выше 100°C. Связующее по изобретению может представлять собой водное связующее, не содержащее формальдегида. Обычно связующее содержит смолу в разбавленной форме, то есть содержит смолу и дополнительную воду.

В предпочтительном варианте осуществления, помимо смолы, для приготовления связующего по изобретению могут быть включены другие добавки, описанные в данной области техники. Эти добавки предназначены либо для облегчения производства изделий из минеральной ваты, либо для улучшения свойств производимых изделий. Неограничивающими примерами таких добавок являются гидрофобизирующие агенты, такие как силиконы и фторуглеродные полимеры, обеспыливающие агенты, такие как парафин и минеральные масла, мягчители волокон, консерванты, красители и/или ингибиторы коррозии, среди прочего. Количество этих необязательных добавок в связующем в соответствии с изобретением не превышает 20 мас.% и предпочтительно не превышает 10 мас.% от общего неводного содержания связующего. В подходящем воплощении, композиция связующего по изобретению может также содержать по меньшей мере один наполнитель или разбавитель смолы, такой как мочевины, сахара, патока, лигносульфонаты или танины. Разбавители смолы представляют собой соединения, добавляемые в композиции смолы для «разбавления» смолы, тем самым сокращая использование смолы и снижая общую стоимость смолы, и которые до определенной концентрации не ухудшают неприемлемо конечные свойства смолы. Количество необязательного наполнителя и/или разбавителя смолы в связующем в соответствии с изобретением не превышает 20 мас.% и предпочтительно не превышает 10 мас.% от общего неводного содержания связующего. Время от момента контакта добавок связующего со смолой до нанесения связующего на минеральные волокна обычно составляет от 1 до 5 минут. Также возможно, в соответствии с вариантом осуществления, что эти добавки, при условии, что они не ухудшают стабильность, могут также вводиться уже в отверждаемую смолу до того, как будет приготовлено связующее. Также предпочтительно, чтобы общее количество необязательных добавок, а также наполнителя или разбавителя смолы в связующем по изобретению составляло не более 30 мас.% от общего неводного содержания связующего и еще более предпочтительно не более 20 мас.%.

На основе отверждаемых смол по настоящему изобретению получают связующие с подходящими свойствами для использования в изделиях из минеральной ваты. В частности, вязкость указанных связующих достаточно снижена, что делает их

пригодными для применения с минеральной ватой.

Другой аспект изобретения относится к изделию из минеральной ваты, содержащему минеральные волокна и отвержденное связующее. Отвержденное связующее получено путем отверждения связующего согласно любому из вариантов осуществления настоящего изобретения при температуре выше 100°C.

Изделия из минеральной ваты согласно изобретению могут быть использованы, например, для тепло- и звукоизоляции зданий, транспортных средств или приборов, или для противопожарной защиты, а также для других неизоляционных применений.

Один аспект изобретения относится к способу производства отверждаемой не содержащей формальдегида смолы в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения. Способ включает стадию, на которой компонент с) и компонент d) предварительно смешивают. В предпочтительном варианте осуществления, поликарбоную кислоту (компонент b)) добавляют к воде при механическом перемешивании. Затем к водной смеси добавляют предварительно смешанные компоненты с) и d) при непрерывном перемешивании. Затем к водной смеси может быть добавлен восстанавливающий сахар (компонент а)) и перемешивание продолжают до тех пор, когда компоненты растворятся.

Способ производства отверждаемой не содержащей формальдегида смолы согласно изобретению предпочтительно осуществляют при комнатной температуре, то есть при температуре от 20 до 25°C, предпочтительно при 25°C.

Настоящее изобретение направлено на применение отверждаемой не содержащей формальдегида смолы в соответствии с любым из вариантов осуществления настоящего изобретения для производства изделия из минеральной ваты.

Изделие из минеральной ваты может быть изготовлено путем нанесения связующего по изобретению на отдельные минеральные волокна после волокнообразования, в то время как волокна все еще сохраняют некоторую остаточную теплоту. Предпочтительно, связующее наносится на минеральные волокна распылением. Затем пропитанные волокна собираются на перфорированном конвейере в формовочной камере, где формируется первичный неотвержденный мат. На этой стадии испаряется значительная часть воды, содержащейся в связующем. Из-за специфического состава смол по изобретению вязкость смолы по изобретению и связующего особенно низкая. Это позволяет, во-первых, более однородно распределить связующее по волокнам, а во-вторых, более эффективно стекать к местам пересечения волокон в мате до его отверждения. В результате получают изделия из минеральной ваты с лучшими свойствами.

Связующее предпочтительно наносят в количестве, обеспечивающем содержание твердого связующего в конечном продукте после сушки и отверждения в пределах 3-12 мас.% по отношению к массе изделия из минеральной ваты. Это количество отвержденного связующего измеряется как LOI (потери при прокаливании) в соответствии с ISO 29771:2008.

После пропитки волокон и формирования первичного мата связующее согласно изобретению отверждают при температуре выше 100°C, предпочтительно при температуре от 140 до 180°C. Время отверждения предпочтительно составляет от 3 до 5 мин. Отвержденный мат из минеральной ваты затем обрезают и придают ему окончательные размеры, при необходимости сворачивают и упаковывают. Дополнительные облицовочные слои, такие как бумага, алюминий, стеклянная вуаль или их смеси, также могут быть нанесены на минеральную вату в зависимости от ее предполагаемого применения.

Следует понимать, что могут быть использованы другие варианты осуществления, и могут быть сделаны структурные или логические изменения, не выходя за рамки объема настоящего изобретения. Таким образом, описание не следует понимать в ограничительном смысле, и объем настоящего изобретения определяется прилагаемой формулой изобретения. В описываемых вариантах осуществления используется специальный язык, который не следует рассматривать как ограничивающий объем прилагаемой формулы изобретения.

### Примеры

Различные примеры по изобретению и сравнительные примеры смол описаны в этом разделе и содержатся в таблицах 1-12. Эти примеры включены, чтобы помочь описать изобретение, но они не предназначены для его ограничения.

Раскрытые здесь механические свойства измерены для смол после отверждения. Однако продемонстрированные здесь выгодные свойства отвержденных смол являются прямым результатом состава самой отверждаемой смолы. Стадия отверждения выполняется обычным образом, известным специалисту в данной области.

В таблицах 1, 4, 7 и 10 количества даны в виде относительных соотношений в мас.%. Для простоты сравнения относительные массы даны таким образом, что сумма компонента а) и компонента б) составляет 100.

Исходные материалы, используемые в примерах, представляют собой:

- Компонент а): мальтодекстрин, имеющий DE 19, поставляемый Roquette;
- Компонент б): лимонная кислота, поставляемая Citrique Belge;

- Компонент с): этиленгликоль (2 первичные ОН-группы), тетраэтиленгликоль (2 первичные ОН-группы), 1,4-бутандиол (2 первичные ОН-группы), глицерин (2 первичные ОН-группы и 1 вторичная ОН-группа), триглицерин (2 первичные ОН-группы и 3 вторичные ОН-группы), триэтаноламин (3 первичные ОН-группы), триметилпропан (3 первичные ОН-группы), полиэтиленгликоль ПЭГ-200 (2 первичные ОН-группы), поставляемые Sigma-Aldrich.

- Компонент d): в качестве «эпоксисилана» использовался (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан (номер CAS: 2530-83-8), поставляемый компанией Onichem Europe Limited.

- Дополнительные компоненты: гипофосфит натрия, поставляемый SMC Global.

Были также проведены эксперименты для компонента d), представляющего собой аминосилан. Механические свойства, полученные в результате нанесения на волокна материала на основе аминосилана и последующего отверждения, были значительно хуже, чем у смол, содержащих эпоксисилан.

Различные отверждаемые смолы получали при комнатной температуре в соответствии с этой общей процедурой. Лимонную кислоту добавляли в воду при механическом перемешивании. После этой стадии к водной смеси добавляли предварительно смешанные эпоксисилан и полиол при непрерывном перемешивании. Затем к водной смеси добавляли восстанавливающий сахар и продолжали перемешивание до растворения компонентов. Отверждаемые смолы, полученные этим способом, представляли собой прозрачные водные дисперсии с низкой вязкостью.

Отверждаемые смолы получали примерно со следующим содержанием твердого вещества.

- примеры с 1 по 8 (таблица 1), примеры с 18 по 21 (таблица 7) и примеры с 22 по 23 (таблица 10): содержание твердого вещества 25%;

- Примеры с 9 по 17 (таблица 4): содержание твердого вещества 20%.

Затем отверждаемые смолы наносили на материал и потом отверждали. Материал, детали нанесения связующего на материал и параметры отверждения представлены в отдельном разделе, посвященном примерам из Таблиц 1, 4, 7 и 10.

В экспериментах измеряли следующие механические свойства: максимальная нагрузка (данная в единицах Н), модуль Юнга (в единицах Н/мм<sup>2</sup>) и максимальный наклон (данный в единицах Н/мм). Детали экспериментальной процедуры для оценки механических свойств представлены в отдельном разделе, посвященном примерам в таблицах 1, 4, 7 и 10. Для каждого представленного здесь примера механические свойства оценивались в двух разных экспериментальных условиях, а именно в «сухих условиях»,



т.е. измеренные сразу после приготовления образцов, и «влажных условиях», т.е. образцы подвергались воздействию температуры 50°C и относительной влажности 95 % в течение одной недели в климатической камере. Измерения во «влажных условиях» позволяют оценить способность изделий противостоять атмосферным воздействиям, т.е. оценить ухудшение механических свойств при старении во влажных условиях окружающей среды.

#### Примеры с 1 по 9

Отверждаемые смолы из примеров 1-8 наносили на стеклянные микросферы. Этот тип эксперимента является особенно сложной проверкой механических свойств отверждаемых смол, поскольку стеклянные микросферы не соединяются, и механические свойства резко падают в случае плохого сцепления (когезии).

300 г стеклянных микросфер со средним диаметром 100-200 мкм, поставляемых Abrasivos y Maquinaria S.A., смешивали с 60 г отверждаемой смолы (с содержанием твердого вещества приблизительно 25%).

Затем смесь заливали в формы из нержавеющей стали для получения образцов с размерами 81 мм x 22 мм x 7 мм. Этот образец отверждали при 200°C в течение 25 минут в вентилируемой печи (печь Mathis: лабораторная сушилка/машина для нанесения покрытий типа LTE/H-(TSM)). Половина этого образца использовалась для исследования механических свойств в «сухих условиях», а другая половина использовалась для исследования механических свойств во «влажных условиях».

Механические свойства образцов исследовали с помощью тензометра Instron 3367 путем постепенного приложения растягивающего усилия к каждому образцу с постоянной скоростью растяжения 5 мм/мин. Регистрировали результирующую деформацию каждого образца, подвергнутого растяжению, и приложенную силу растяжения. Кривую деформация-напряжение получали из зарегистрированной деформации и приложенной силы. Примеры с 1 по 8 характеризовались определением максимального значения нагрузки (максимальной механической прочности связывания) кривой деформации-напряжения и максимального наклона кривой напряжения-деформации.

Примеры 1 и 2 являлись сравнительными примерами либо без одного из существенных компонентов согласно вариантам осуществления настоящего изобретения, либо с массовыми соотношениями, выходящими за диапазоны вариантов осуществления. Примеры с 3 по 8 представляли собой отверждаемые смолы в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. Примеры 2-8 были получены с компонентом с), представляющим собой этиленгликоль.

Компоненты и соответствующие относительные массовые соотношения представлены в таблице 1 для примеров с 1 по 8. В таблице 2 приведены максимальные

значения нагрузки, полученные для примеров с 1 по 8 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях». В таблице 3 приведены максимальные значения наклона, полученные для примеров с 1 по 8 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях».

Таблица 1

Компонент	Пр.1* (мас.%)	Пр.2* (мас.%)	Пр.3 (мас.%)	Пр.4 (мас.%)	Пр.5 (мас.%)	Пр.6 (мас.%)	Пр.7 (мас.%)	Пр.8 (мас.%)
Мальтодекстрин	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
Лимонная кислота	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Гипофосфит натрия	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Эпоксисилан	0,0	5,0	0,1	0,2	0,5	0,5	1,0	2,0
Этиленгликоль	0,0	20,0	10,0	5,0	2,0	5,0	1,0	0,5

\* Сравнительный пример.

Далее делается ссылка на значения максимальной нагрузки, представленные в таблице 2. Все примеры 3-8 приводили к высоким значениям максимальной нагрузки в сухих условиях. Сравнительный пример 1 приводил к несколько меньшим значениям максимальной нагрузки в сухих условиях по сравнению с примерами 3-8, тогда как сравнительный пример 2 приводил к значениям максимальной нагрузки, сравнимым с некоторыми из примеров 3-8 в сухих условиях. Наилучшие результаты в сухих условиях получены для примеров 3 и 4, оба которых содержали количество эпоксисилана не более 0,5 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б).

Разница между примерами 3-8 и сравнительными примерами заметна во влажных условиях. Сравнительный пример 1, который не содержал никакого эпоксисилана, демонстрирует очень низкие максимальные значения нагрузки, т.е. механические свойства значительно ухудшаются в отсутствие эпоксисилана и, таким образом, нарушается когезия стеклянных микросфер. Эпоксисилан оказывает явное положительное влияние на сохранение адгезии в условиях ускоренного старения при повышенной влажности и температуре. Сравнительный пример 2 также показывает значительно более низкие значения максимальной нагрузки во «влажных условиях». Максимальные значения нагрузки для всех примеров с 3 по 8 превышают значения сравнительного примера 2 более чем на 50%. Наилучшие результаты во «влажных условиях» получены для примеров 7 и 8, оба которых содержат количество компонента с) не более 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б).

Таблица 2

Максимальная нагрузка (Н)	Пр.1*	Пр. 2*	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6	Пр. 7	Пр. 8
Сухие условия	577	738	756	747	598	577	595	647
Влажные условия	31	185	308	284	310	316	368	379

Далее делается ссылка на максимальные значения наклона, представленные в таблице 3. Все примеры 3-8 приводят к высоким максимальным значениям наклона в сухих условиях. Сравнительный пример 1 приводит к несколько меньшим значениям максимальной нагрузки в сухих условиях по сравнению с примерами 3-8, тогда как сравнительный пример 2 приводит к значениям максимальной нагрузки, сравнимым с некоторыми из примеров 3-8 в сухих условиях.

Во влажных условиях разница между примерами 3-8 и сравнительными примерами снова заметна. Сравнительный пример 1, который не содержал никакого эпокисилана, демонстрирует очень низкие максимальные значения наклона, то есть механические свойства резко ухудшаются в отсутствие эпокисиланов и, таким образом, не обеспечивают адгезии стеклянных микросфер. Сравнительный пример 2 также показывает значительно более низкие максимальные значения наклона во «влажных условиях».

Таблица 3

Максимальный наклон (Н/мм)		Пр. 1*	Пр. 2*	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6	Пр. 7	Пр. 8
Влажные условия		1313	1702	1813	1496	1450	1382	1695	1372
Сухие условия		41	444	691	630	819	816	712	915

### Примеры с 9 по 17

Отверждаемые смолы из примеров 9-17 наносили на стеклобумагу в лабораторных масштабах.

Кусок 21×14,85 см боросиликатной фильтровальной бумаги GF/A: 20,3×25,4 см, кат. № 1820 866, Whatman International Ltd., Мейдстон, Англия, погружали в 100 г отверждаемой смолы (имеющей содержание твердых веществ примерно 20%) в течение 1 минуты. Затем пропитанную стеклянную бумагу пропускали через каландровый валик (давление между валками 2,5 бар и скорость валков 2,5 м/мин). Образец, выходящий из каландра, затем сушили и отверждали при 170°C в течение 3 минут в вентилируемой печи. Затем образец делили на 12 частей размером 25 мм x 75 мм. Шесть образцов использовали для исследования механических свойств в «сухих условиях», а остальные шесть использовали для испытаний во «влажных условиях».

Механические свойства образцов исследовали с помощью тензометра Instron 3367 путем постепенного приложения растягивающего усилия к каждому образцу с постоянной скоростью растяжения 10 мм/мин. Регистрировали результирующую деформацию каждого образца, подвергнутого растяжению, и приложенную силу растяжения. Кривую деформация-напряжение каждого отдельного образца получали из зарегистрированной деформации и приложенной силы. Примеры с 10 по 16 характеризовались определением максимального значения нагрузки (максимальной прочности механического соединения) кривой деформации-напряжения и модуля Юнга кривой напряжение-деформация.

Пример 9 представлял собой сравнительный пример, в котором отсутствуют компоненты с) и d). Пример 10 представлял собой сравнительный пример, в котором отсутствует компонент с). Все примеры с 11 по 17 соответствовали вариантам реализации отверждаемых смол согласно изобретению. Относительные массовые соотношения одинаковы во всех примерах с 11 по 17, тогда как каждый из примеров с 11 по 17 содержал разные компоненты с).

Компоненты и соответствующие относительные массовые соотношения представлены в таблице 4 для примеров с 9 по 17. В таблице 5 приведены максимальные значения нагрузки, полученные для примеров с 9 по 17 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях». В таблице 6 приведены значения модуля Юнга, полученные для примеров с 9 по 17 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях».

Таблица 4

Компонент	Пр. 9* (мас. %)	Пр. 10* (мас. %)	Пр. 11 (мас. %)	Пр. 12 (мас. %)	Пр. 13 (мас. %)	Пр. 14 (мас. %)	Пр. 15 (мас. %)	Пр. 16 (мас. %)	Пр. 17 (мас. %)
Мальтодекстрин	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Лимонная кислота	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Гипофосфит натрия	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Эпокси-силан	0,0	2,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Этиленгликоль	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Тетраэтиленгликоль	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
1,4-Бутандиол	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Глицерин	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-
Триглицерин	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
триметилпропан	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0

\* Сравнительный пример

Далее делается ссылка на максимальные значения нагрузки, представленные в Таблице 5. Максимальные значения нагрузки значительно улучшены для примеров 11-17

по изобретению по сравнению со сравнительным примером 9, как в «сухих условиях», так и при «влажных условиях». Кроме того, примеры по изобретению демонстрируют увеличение максимальной нагрузки в сухих условиях по сравнению со сравнительным примером 10, т.е. улучшение по сравнению с отверждаемой смолой, не содержащей полиолов и имеющей высокое содержание эпокисилана. Самые высокие максимальные значения нагрузки получены для примеров с 11 по 13. В примерах с 11 по 13 использованы полиолы, содержащие 2 ОН-группы, тогда как в примерах с 14 по 17 использованы полиолы с более чем 2 ОН-группами.

Таблица 5

Максимальная нагрузка (Н)	Пр. 9*	Пр. 10*	Пр. 11	Пр. 12	Пр. 13	Пр. 14	Пр. 15	Пр. 16	Пр. 17
Сухие условия	36	41	45	50	45	39	44	41	43
Влажные условия	33	40	42	49	39	35	35	40	35

Далее делается ссылка на значения модуля Юнга, представленные в Таблице 6. Примеры согласно изобретению также демонстрируют повышенный модуль Юнга по сравнению с примером 10, не относящимся к изобретению, т.е. улучшение по сравнению с отверждаемой смолой, не содержащей полиолов и имеющей высокое содержание эпокисилана.

Таблица 6

Модуль Юнга (Н/мм <sup>2</sup> )	Пр. 9*	Пр. 10*	Пр. 11	Пр. 12	Пр. 13	Пр. 14	Пр. 15	Пр. 16	Пр. 17
Сухие условия	426	381	456	493	455	412	428	486	457
Влажные условия	585	506	579	652	551	500	511	552	435

#### Примеры с 18 по 21

Отверждаемые смолы из примеров 18-21 наносили на стеклянные микросферы. Детали эксперимента, т.е. подготовка микросфер, изготовление образца, отверждение, исследование механических свойств, выполнялись таким же образом, как описано выше в отношении примеров 1-8.

Пример 18 представлял собой сравнительный пример, в котором отсутствуют компоненты с) и d). Все примеры с 19 по 21 соответствовали вариантам реализации отверждаемых смол согласно изобретению. Относительные массовые соотношения одинаковы во всех примерах с 19 по 21, тогда как каждый из примеров с 19 по 21 содержал разные компоненты с).

Компоненты и соответствующие относительные массовые соотношения

представлены в таблице 7 для примеров с 18 по 21. В таблице 8 приведены максимальные значения нагрузки, полученные для примеров с 18 по 21 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях». В таблице 9 приведены максимальные значения наклона, полученные для примеров с 18 по 21 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях».

Таблица 7

Компонент	Пр. 18* (мас.%)	Пр. 19 (мас.%)	Пр. 20 (мас.%)	Пр. 21 (мас.%)
Мальтодестрин	60,0	60,0	60,0	60,0
Лимонная кислота	40,0	40,0	40,0	40,0
Гипофосфит натрия	3,0	3,0	3,0	3,0
Эрокси-силан	0,0	0,5	0,5	0,5
Этиленгликоль	-	2,0	-	-
Тетраэтиленгликоль	-	-	2,0	-
1,4-Бутандиол	-	-	-	2,0

\* Сравнительный пример

Далее делается ссылка на значения максимальной нагрузки, представленные в Таблице 8. Все примеры 19-21 приводили к высоким значениям максимальной нагрузки в «сухих условиях» и во «влажных условиях». Сравнительный пример 18 приводил к более низким значениям максимальной нагрузки в сухих условиях по сравнению с примерами по изобретению, что еще более заметно во «влажных условиях».

Таблица 8

Максимальная нагрузка (Н)	Пр. 18*	Пр. 19	Пр. 20	Пр. 21
Сухие условия	676	818	835	870
Влажные условия	392	856	879	939

Далее делается ссылка на максимальные значения наклона, представленные в Таблице 9. Все примеры изобретения с 19 по 21 приводили к высоким максимальным значениям наклона в сухих условиях. Сравнительный пример 18 приводил к максимальным значениям наклона, сравнимым с некоторыми из примеров 19-21 в сухих условиях. Разница между примерами изобретения и сравнительным примером очевидна во влажных условиях. Сравнительный пример 18, который не содержит никакого эпоксисилана, демонстрирует очень низкие максимальные значения наклона во влажных условиях, то есть механические свойства значительно ухудшаются в отсутствие эпоксисилана и, таким образом, не обеспечивают адгезии стеклянных микросфер. Эпокси-силан оказывает явное положительное влияние на сохранение адгезии в условиях ускоренного старения при повышенной влажности и температуре. Наилучший результат

во «влажных условиях» получен для компонента с), представляющего собой этиленгликоль (пример 19).

Таблица 9

Максимальный наклон (Н/мм)	Пр. 18*	Пр. 19	Пр. 20	Пр. 21
Сухие условия	1701	1399	1582	1425
Влажные условия	1041	1628	1183	1322

### Примеры 22 по 23

Отверждаемые смолы примеров 22-23 наносили на стеклянные микросферы. Этот тип эксперимента является особенно сложной проверкой механических свойств отверждаемых смол, поскольку стеклянные микросферы не соединяются, и механические свойства резко падают в случае плохого сцепления.

300 г стеклянных микросфер со средним диаметром 100-200 мкм, поставляемых Abrasivos y Maquinaria S.A., смешивали с 60 г отверждаемой смолы (с содержанием твердого вещества приблизительно 25%).

Затем смесь заливали в формы из нержавеющей стали для получения образцов с размерами 81 мм x 22 мм x 7 мм. Этот образец отверждали при 200°C в течение 25 минут в вентилируемой печи (печь Mathis: лабораторная сушилка/машина для нанесения покрытий типа LTE/H-(TSM)). Половина этого образца использовалась для исследования механических свойств в «сухих условиях», а другая половина — во «влажных условиях».

Механические свойства образцов исследовали с помощью тензометра Instron 3367 путем постепенного приложения растягивающего усилия к каждому образцу с постоянной скоростью растяжения 5 мм/мин. Регистрировали результирующую деформацию каждого образца, подвергнутого растяжению, и приложенную силу растяжения. Кривую деформация-напряжение получали из зарегистрированной деформации и приложенной силы. Примеры 22 и 23 характеризовались определением максимального значения нагрузки (максимальной механической прочности сцепления) кривой деформации-напряжения и максимального наклона кривой напряжение-деформация.

Пример 22 представлял собой сравнительный пример, в котором отсутствует компонент с) (полиол) и который содержит эпоксисилан, массовое соотношение которого превышает диапазон вариантов осуществления настоящего изобретения. Пример 23 представлял собой отверждаемую смолу согласно вариантам осуществления настоящего изобретения. Пример 23 был приготовлен с компонентом с), представляющим собой полиэтиленгликоль (ПЭГ-200).

Компоненты и соответствующие относительные массовые соотношения

представлены в Таблице 10 для Примеров 22 и 23. В Таблице 11 приведены максимальные значения нагрузки, полученные для Примеров 22 и 23 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях». В таблице 12 приведены максимальные значения наклона, полученные для примеров 22 и 23 как в «сухих условиях», так и во «влажных условиях».

Таблица 10

Компонент	Пр. 22* (мас.%)	Пр. 23 (мас.%)
Мальтодекстрин	70,0	70,0
Лимонная кислота	30,0	30,0
Гипофосфит натрия	3,0	3,0
Эпокси-силан	2,5	0,5
Поли(этилен)гликоль	0,0	2,0

\* Сравнительный пример.

Ссылка делается на значения максимальной нагрузки, представленные в Таблице 11. Сравнительный пример 22\* показывает более низкие значения максимальной нагрузки во «влажных условиях» по сравнению с примером 23.

Таблица 11

Максимальная нагрузка (Н)	Пр. 22*	Пр. 23
Сухие условия	681	540
Влажные условия	538	812

Делается ссылка на максимальные значения наклона, представленные в Таблице 12. Сравнительный пример 22\* показывает худшие максимальные значения уклона во «влажных условиях» по сравнению с примером 23, т.е. механические свойства сравнительного примера 22\* ухудшаются во влажных условиях и, таким образом, уступают по адгезии к стеклянным микросферам.

Таблица 12

Максимальный наклон (Н/мм)	Пр. 22*	Пр. 23
Сухие условия	1314	1317
Влажные условия	1224	1380



## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, в виде водной дисперсии, содержащая:

компонент а) восстанавливающий сахар,

компонент б) поликарбоновую кислоту,

компонент с) один или более полиолов с молекулярной массой менее, чем 1000 г/моль, и

компонент d) эпоксисилан,

при этом общее количество компонента с) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 0,5 до 10 мас.% относительно суммы компонентов а) и б), и

при этом количество компонента d) составляет от 0,1 мас.% до менее, чем или равного 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б).

2. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по п.1, отличающаяся тем, что компонент а) выбран из моносахаридов, олигосахаридов, полисахаридов и их смесей.

3. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по п.1 или 2, отличающаяся тем, что компонент а) представляет собой декстрин, предпочтительно мальтодекстрин, имеющий эквивалент декстрозы (DE) от 11 до 21.

4. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что компонент б) выбран из лимонной кислоты, янтарной кислоты, винной кислоты, адипиновой кислоты, их ангидридов и солей, и их комбинаций, предпочтительно поликарбоновая кислота представляет собой лимонную кислоту.

5. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что компонент а) представляет собой мальтодекстрин, имеющий DE от 17 до 19, а компонент б) представляет собой лимонную кислоту.

6. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по любому из предшествующих пунктов, содержащая от 50 до 80 мас.% мальтодекстрина и от 20 до 50 мас.% лимонной кислоты, предпочтительно от 60 до 70 мас.% мальтодекстрина и от 25 до 40 мас.% лимонной кислоты.

7. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что компонент с) выбран из этиленгликоля, тетраэтиленгликоля, 1,4-бутандиола, 1,3-бутандиола, 1,5-пентандиола, 1,6-гександиола, глицерина, диглицерина, триглицерина, триэтаноламина, диэтаноламина, триметилпропана, пропиленгликоля, полиэтиленгликоля и их комбинаций, предпочтительно полиол представляет собой этиленгликоль.

8. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегид, по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что общее количество компонента с) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 1 до 6 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б), предпочтительно от 2 до 5 мас.%, более предпочтительно от 3 до 4 мас.%.

9. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что общее количество компонента с) в отверждаемой смоле, не содержащей формальдегида, составляет от 1 до 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б).

10. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что количество компонента d) составляет от 0,1 мас.% до менее 2 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б), предпочтительно от 0,2 мас.% до 1,5 мас.% или от 0,4 мас.% до 1 мас.%, и более предпочтительно от 0,5 мас.% до 0,8 мас.%.

11. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что количество компонента d) составляет от 0,2 до 0,5 мас.% по отношению к сумме компонентов а) и б).

12. Отверждаемая смола, не содержащая формальдегида, по п.1, отличающаяся тем, что указанная смола содержит:

компонент а) от 60 до 70 мас.% мальтодекстрина, имеющего DE от 17 до 19,

компонент б) от 25 до 40 мас.% лимонной кислоты,

компонент с) этиленгликоль, и

компонент d) эпоксисилан,

причем количество этиленгликоля составляет от 0,5 до 2 мас.% по отношению к сумме мальтодекстрина и лимонной кислоты, а

что количество эпоксисилана составляет от 0,5 мас.% до менее 2 мас.% по отношению к сумме мальтодекстрина и лимонной кислоты.

13. Способ производства отверждаемой смолы, не содержащей формальдегида, по любому из пп.1-12, включающий стадию, на которой предварительно смешивают компонент с) и компонент d).

14. Связующее для минеральной ваты, содержащее отверждаемую смолу, не содержащую формальдегида, по любому из пп.1-12.

15. Изделие из минеральной ваты, содержащее минеральные волокна и отвержденное связующее, причем указанное отвержденное связующее получено путем отверждения связующего по п.14 при температуре выше 100°C.