

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392310 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.30

(22) Дата подачи заявки
2022.02.16

(51) Int. Cl. C03C 13/06 (2006.01)
C03C 25/24 (2018.01)
C03C 25/255 (2018.01)
C03C 25/26 (2018.01)
C09J 189/00 (2006.01)
D04H 1/64 (2012.01)
C09J 189/06 (2006.01)
D04H 1/4218 (2012.01)
D04H 1/587 (2012.01)

(54) СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ

(31) 21157503.0

(32) 2021.02.16

(33) EP

(86) PCT/EP2022/053793

(87) WO 2022/175312 2022.08.25

(71) Заявитель:
РОКВУЛ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Вихман Энс-Уве, Хьелмгард Томас
(DK)

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

(57) Настоящее изобретение относится к свободной от формальдегида композиции связующего для минеральных волокон.

202392310 A1

202392310

A1

СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композиции связующего для минеральных волокон и к способу изготовления изделия из минеральной ваты, который включает стадию приведения в контакт минеральных волокон с такой композицией связующего, а также к изделию из минеральной ваты, полученному с помощью такого способа. Настоящее изобретение дополнительно относится к применению композиции связующего для изготовления изделия из минеральной ваты и применению одного или более сульфированных фенолсодержащих соединений в композиции связующего для минеральных волокон для улучшения свойств такой композиции связующего.

Уровень техники

Изделия из минеральной ваты, как правило, содержат искусственные стекловидные волокна (MMVF), такие как, например, стекловолокно, керамическое волокно, базальтовое волокно, шлаковая вата, минеральная вата и каменная вата (каменная шерсть), которые связаны между собой отвержденным термореактивным полимерным связующим материалом. Для использования в качестве тепло- или звукоизоляционных материалов маты из связанного минерального волокна обычно изготавливают путем превращения расплава, полученного из подходящего сырья, в волокна традиционным способом, например, с помощью способа с вращающимся стаканом или с помощью способа с каскадным ротором. Волокна вдувают в формовочную камеру и, пока они находятся в воздухе и в горячем состоянии, их опрыскивают связующим раствором и случайным образом осаждают в виде мата или полотна на движущийся транспортер. Затем волокнистый мат перемещают в печь для отверждения, где через мат продувают нагретый воздух для отверждения связующего и жесткого связывания минеральных волокон друг с другом.

В прошлом предпочтительными связующими смолами являлись фенолформальдегидные смолы, которые могут быть изготовлены экономичным образом и которые могут быть разбавлены мочевиной перед использованием в качестве связующего. Однако, существующие и предложенные законопроекты, направленные на снижение или устранение выбросов формальдегида, привели к разработке связующих, не содержащих формальдегид, таких как, например, композиции связующего на основе поликарбоксиполимеров и полиолов или полиаминов, которые раскрыты в документах EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5,318,990 и US-A-2007/0173588.

Другая группа нефенолформальдегидных связующих представляет собой продукты реакции присоединения/отщепления алифатических и/или ароматических ангидридов с алканаминами, например, продукты, описанные в WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 и WO 2006/061249. Эти композиции связующего растворимы в воде и обладают превосходными свойствами связывания с точки зрения скорости отверждения и плотности отверждения. В документе WO 2008/023032 раскрыты модифицированные мочевиной связующие такого типа, которые обеспечивают изделия из минеральной ваты, имеющие пониженное влагопоглощение.

Поскольку некоторые из исходных материалов, используемых в изготовлении этих связующих, представляют собой довольно дорогие химические реагенты, существует постоянная потребность в обеспечении связующих, не содержащих формальдегид, изготовление которых является экономичным.

Дополнительным эффектом, связанным с ранее известными водными композициями связующего для минеральных волокон, является то, что по меньшей мере большинство исходных материалов, используемых для изготовления этих связующих, получают из ископаемого топлива. Существует постоянная тенденция потребителей отдавать предпочтение изделиям, которые полностью или по меньшей мере частично изготовлены из возобновляемых материалов, и поэтому существует потребность в обеспечении связующих для минеральной ваты, которые по меньшей мере частично изготовлены из возобновляемых материалов.

Дополнительным эффектом, связанным с ранее известными водными композициями связующего для минеральных волокон, является то, что они содержат компоненты, которые являются коррозионными и/или вредными. Это требует принятия защитных мер для оборудования, задействованного в изготовлении изделий из минеральной ваты, для предотвращения коррозии, а также требует соблюдения мер безопасности для лиц, работающих с этим оборудованием. Это приводит к увеличению затрат и проблемам со здоровьем, и поэтому существует потребность в обеспечении композиций связующего для минеральных волокон с пониженным содержанием коррозионно-активных и/или вредных материалов.

Предлагаются различные такие композиции связующего для минеральных волокон с пониженным содержанием коррозионных и/или вредных материалов. В некоторых из этих предложенных композиций связующего в качестве соединения композиции связующего предлагаются фенолсодержащие соединения, такие как таннины. Хотя могут быть достигнуты превосходные свойства изделий из минеральной ваты, изготовленных с использованием таких композиций связующего, было обнаружено, что в некоторых

случаях могут иметься определенные проблемы, связанные с сохраняемостью таких композиций связующего и пригодностью к манипулированию с ними. В частности, было обнаружено, что в некоторых случаях наблюдалось осаждение компонентов связующего во время хранения таких композиций связующего. Кроме того, в некоторых случаях при использовании таких композиций связующего наблюдалось засорение оборудования.

Таким образом, все еще существует потребность в обеспечении водных композиций связующего для минеральных волокон, которые имеют низкое содержание коррозионных и/или вредных материалов, обеспечивают превосходные свойства изделий из минеральной ваты, изготовленных с использованием таких композиций связующего, и в то же время демонстрируют очень хорошие свойства сохраняемости и пригодности к манипулированию.

Сущность изобретения

Соответственно, задачей настоящего изобретения является обеспечение композиции связующего для минеральных волокон, в которой используются возобновляемые материалы в качестве исходных материалов и снижено или исключено содержание коррозионных и/или вредных материалов, которая имеет превосходные свойства, связанные с сохраняемостью композиции связующего и пригодностью к манипулированию с ней, и в то же время обеспечивает превосходные свойства изделий из минеральной ваты, изготовленных с использованием такой композиции связующего.

Кроме того, задачей настоящего изобретения является обеспечение способа изготовления изделия из минеральной ваты, который включает стадии приведения в контакт минеральных волокон с композицией связующего.

Кроме того, задачей настоящего изобретения является обеспечение изделия из минеральной ваты, изготовленного с помощью такого способа.

Кроме того, задачей настоящего изобретения является обеспечение применения композиции связующего для изготовления изделия из минеральной ваты.

Кроме того, задачей настоящего изобретения является обеспечение применения одного или нескольких сульфированных фенолсодержащих соединений для улучшения свойств композиции связующего для минеральных волокон.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается композиция связующего для минеральных волокон, содержащая по меньшей мере одно сульфированное фенолсодержащее соединение и по меньшей мере один белок.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предлагается способ изготовления изделия из минеральной ваты, который включает стадии приведения в контакт минеральных волокон со композицией связующего.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения предлагается изделие из минеральной ваты, полученное с помощью указанного способа.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения предлагается применение композиции связующего для изготовления изделия из минеральной ваты.

В соответствии с пятым аспектом настоящего изобретения предлагается применение одного или нескольких сульфированных фенолсодержащих соединений в композиции связующего для минеральных волокон, содержащей по меньшей мере один белок, для улучшения растворимости компонентов связующего в воде, в частности, холодной воде, сохраняемости композиции связующего и пригодности к манипулированию с композицией связующего.

Раскрытие изобретения и варианты осуществления

Настоящее изобретение направлено на композицию связующего для минеральных волокон, содержащую по меньшей мере одно сульфированное фенолсодержащее соединение и по меньшей мере один белок.

В предпочтительном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением представляет собой свободную от формальдегида композицию связующего.

Для целей настоящей заявки термин «свободная от формальдегида» используется для характеристики изделия из минеральной ваты, где выбросы формальдегида из изделия из минеральной ваты составляют ниже 5 мкг/м²/ч, предпочтительно ниже 3 мкг/м²/ч. Предпочтительно испытание проводят в соответствии с ISO 16000 для контроля выбросов альдегида.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что при использовании сульфированных фенолсодержащих соединений значительно улучшаются сохраняемость композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением и пригодность к манипулированию с ней. Авторы настоящего изобретения полагают, что по сравнению с несulfированными фенолсодержащими соединениями, такими как несulfированные танины, сульфированные фенолсодержащие соединения, такие как сульфированные танины, обладают лучшей растворимостью и стабильностью, и в широком диапазоне условий.

К таким условиям относятся значение pH, температура и присутствие или отсутствие дополнительных компонентов в композиции связующего.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что сульфированные фенолсодержащие соединения, такие как сульфированные танины, полностью растворимы и остаются полностью растворимыми в широком диапазоне таких условий,

т.е. в широком диапазоне возможных значений рН, в широком диапазоне возможных температур композиций связующего и независимо от других компонентов связующего, включенных в композиции связующего.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в связующих в соответствии с настоящим изобретением не происходит осаждения компонентов при таких переменных условиях и даже в течение длительного времени хранения, что дает композициям связующего в соответствии с настоящим изобретением явные преимущества в отношении сохраняемости композиций связующего, гибкости использования таких композиций связующего в различных условиях и в присутствии или отсутствии различных дополнительных компонентов связующего. В дополнение к явным преимуществам, было обнаружено еще одно преимущество, которое обеспечивает пригодность к манипулированию и сохраняемость композиций связующего, отсутствие засорения оборудования во время использования композиций связующего.

Сульфированное фенолсодержащее соединение связующего

Композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит компонент связующего, представляющий собой сульфированное фенолсодержащее соединение, в частности, одно или несколько сульфированных фенольных соединений.

В контексте настоящего изобретения термин «сульфированное фенолсодержащее соединение» определяется как фенолсодержащее соединение, содержащее сульфонатную группу ($R-SO_3^-$).

В частности, в контексте настоящего изобретения сульфированное фенолсодержащее соединение представляет собой фенолсодержащее соединение, модифицированное сульфорирующим агентом, например, 1-10%-ным, таким как 3-7%-ный водный сульфитный раствор. Эта модификация может также привести к частичной деполимеризации соединений, таких как танины.

Что касается получения сульфированных танинов, мы ссылаемся на EP 3517595 A1, который включен в настоящий документ посредством ссылки.

Фенольные соединения, или фенолы, представляют собой соединения, которые имеют одну или несколько гидроксильных групп, присоединенных непосредственно к ароматическому кольцу. Полифенолы (или полигидроксифенолы) представляют собой соединения, которые имеют более одной фенольной гидроксильной группы, присоединенной к одному или нескольким ароматическим кольцам. Фенольные соединения характерны для растений, и как группа обычно встречаются в виде сложных эфиров или гликозидов, а не в виде свободных соединений.

Термин фенолы охватывает очень большую и разнообразную группу химических соединений. Предпочтительно фенолсодержащее соединение представляет собой соединение согласно схеме, основанной на количестве атомов углерода в молекуле, как подробно описано W. Vermeris, R. Nicholson в книге *Phenolic Compound Biochemistry*, Springer Netherlands, 2008.

В одном варианте осуществления сульфированное фенолсодержащее соединение представляет собой сульфированное фенолсодержащее соединение, такое как сульфированные простые фенолы, такие как сульфированные гидроксibenзойные кислоты, такие как сульфированные гидроксibenзойные альдегиды, такие как сульфированные гидроксиацетофеноны, такие как сульфированные гидроксифенилуксусные кислоты, такие как сульфированные коричные кислоты, такие как сульфированные сложные эфиры коричной кислоты, такие как сульфированные коричные альдегиды, такие как сульфированные коричные спирты, такие как сульфированные кумарины, такие как сульфированные изокумарины, такие как сульфированные хромоны, такие как сульфированные флавоноиды, такие как сульфированные халконы, такие как сульфированные дигидрохалконы, такие как сульфированные ауроны, такие как сульфированные флаваноны, такие как сульфированные флавонолы, такие как сульфированные флаваны, такие как сульфированные лейкоантоцианидины, такие как сульфированные флаван-3-олы, такие как сульфированные флавоны, такие как сульфированные антоцианидины, такие как сульфированные дезоксиантоцианидины, такие как сульфированные антоцианы, такие как сульфированные бифлавоны, такие как сульфированные бензофеноны, такие как сульфированные ксантоны, такие как сульфированные стильбены, такие как сульфированные бетацианины, такие как сульфированные полифенолы и/или сульфированные полигидроксифенолы, такие как сульфированные лигнаны, сульфированные неолигнаны (димеры или олигомеры в результате связывания монолигнолов, таких как *p*-кумариловый спирт, конифериловый спирт и синапиловый спирт), такие как сульфированные лигнины (синтезированные в основном из предшественников монолигнолов *p*-кумарилового спирта, кониферилового спирта и синапилового спирта), такие как сульфированные танины, такие как сульфированные таннаты (соли таннинов), такие как сульфированные конденсированные танины (проантоцианидины), такие как сульфированные гидролизуемые танины, такие как сульфированные галлотанины, такие как сульфированные эллагитанины, такие как сульфированные комплексные танины, такие как сульфированные дубильные кислоты, такие как сульфированные флорабены, такие как сульфированные флоротанины.

В одном варианте осуществления сульфированное фенолсодержащее соединение выбрано из группы, состоящей из сульфированных простых фенолов, сульфированных фенолсодержащих соединений с более сложной структурой, чем структура C_6 , таких как олигомеры сульфированных простых фенолов, сульфированные полифенолы и/или сульфированные полигидроксифенолы.

В одном варианте осуществления сульфированный таннин выбран из одного или нескольких компонентов из группы, состоящей из сульфированной дубильной кислоты, сульфированных конденсированных танинов (сульфированных проантоцианидинов), сульфированных таннинов, сульфированных гидролизуемых танинов, сульфированных галлотаннинов, сульфированных эллагитаннинов, сульфированных комплексных танинов и/или сульфированного таннина, происходящего из одного или нескольких видов, выбранных из дуба, каштана, сумаха оленерогого, теллимы крупноцветковой, квебрахо, акации, мимозы, коры черной акации, винограда, галла, гамбира, миробалана, колокозии съедобной, валонии и эвкалипта.

В одном варианте осуществления сульфированное фенолсодержащее соединение содержит одну или несколько синтетических или полусинтетических молекул, которые содержат сульфированные фенолы, сульфированные полифенолы, такие как белки, пептиды, пептоиды или арилопептоиды, модифицированные сульфированными фенолсодержащими боковыми цепями, такие как дендримеры, декорированные сульфированным фенолом, содержащим боковые цепи.

В одном варианте осуществления сульфированное фенолсодержащее соединение в соответствии со способом по настоящему изобретению представляет собой сульфированный хинон. Хиноны представляют собой окисленные производные ароматических соединений и их легко получить из реакционноспособных ароматических соединений с электронодонорными заместителями, такими как фенолы. Хиноны, подходящие для настоящего изобретения, включают сульфированные бензохиноны, сульфированный нафтохинон, сульфированный антрахинон и сульфированный лаусон.

Таннины представляют собой группу соединений с большим разнообразием структур, обладающих общей способностью связывать и осаждать белки. Таннины в изобилии содержатся во многих видах растений, в частности, в дубе, каштане, сумахе оленерогого и теллиме крупноцветковой. Таннины могут присутствовать в листьях, коре и плодах. Таннины можно разделить на три группы: конденсированные танины, гидролизуемые танины и комплексные таннины. Конденсированные танины, или проантоцианидины, представляют собой олигомерные или полимерные флавоноиды, состоящие из звеньев флаван-3-ола (катехина). Галлотаннины представляют собой

гидролизуемые танины с полиольным ядром, замещенным 10-12 остатками галловой кислоты. Наиболее часто встречающимся полиолом в галлотаннинах является D-глюкоза, хотя некоторые галлотаннины содержат катехиновые и тритерпеноидные звенья в качестве основного полиола. Эллагитанины представляют собой гидролизуемые танины, которые отличаются от галлотаннинов тем, что содержат дополнительные связи С-С между соседними галлоильными фрагментами. Сложные танины определяются как танины, в которых катехиновая единица гликозидно связана либо с галлотанниновой, либо с эллагитанниновой единицей.

Авторы изобретения обнаружили, что широкий спектр таких сульфированных фенолсодержащих соединений можно использовать для получения композиций связующего, которые можно использовать в способе по настоящему изобретению с превосходными результатами. Часто эти компоненты, представляющие собой сульфированное фенолсодержащее соединение, получают из растительных тканей и поэтому являются возобновляемым материалом. В некоторых вариантах осуществления эти соединения также являются нетоксичными и не вызывают коррозии. Еще одним преимуществом является то, что эти соединения являются противомикробными и поэтому придают свои противомикробные свойства изделию из минеральной ваты, связанному таким связующим.

В одном варианте осуществления содержание по меньшей мере одного сульфированного фенолсодержащего соединения в композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением, например, в виде сульфированного таннина, составляет 1-60 масс.%, такое как 2-60 масс.%, такое как 3-50 масс.%, такое как 4-40 масс.%, такое как 5-35 масс.%, такое как 2,5-15 масс.%, такое как 4-12 масс.%, в пересчете на сухой белок.

Белковый компонент связующего

Предпочтительно белковый компонент связующего выбирают из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными способами; белков насекомых, таких как шелкопряды, такие как серицин; белков из растительных источников, включая белки из водорослей, бобовых, злаков, цельных зерен, орехов, семян и фруктов, такие как белок из гречихи, овса, ржи, проса, маиса (кукурузы), риса, пшеницы, булгура, сорго, амаранта, лебеды, соевых бобов (соевый белок), чечевицы, фасоли, белой фасоли, маша, нута, вигна, лимской фасоли, голубинового гороха, люпина, крылатых бобов, миндаля, бразильских орехов, кешью, пекана, грецких орехов, семян рапса, семян хлопка, семян тыквы, семян

конопли, семян кунжута и подсолнечника, белков, полученных рекомбинантными методами; полифенольных белков, таких как белок ножки мидии.

Коллаген очень распространен в живых тканях: он является основным компонентом соединительной ткани и составляет 25-35% от общего содержания белков у млекопитающих. Желатин получают в результате химического разложения коллагена. Желатин также может быть получен рекомбинантными методами. Желатин растворим в воде и имеет молекулярную массу от 10000 до 500000 г/моль, например от 30000 до 300000 г/моль, в зависимости от степени гидролиза. Желатин является широко применяемым пищевым продуктом, и поэтому общепринято, что это соединение совершенно нетоксично, и поэтому при обращении с желатином не следует принимать никаких мер предосторожности.

Желатин представляет собой гетерогенную смесь одно- или многоцепочечных полипептидов, обычно имеющих спиральную структуру. В частности, тройная спираль коллагена I типа, извлеченного из кожи и костей в качестве источника желатина, состоит из двух цепей $\alpha 1(I)$ и одной $\alpha 2(I)$.

В растворах желатина могут происходить превращения типа клубок-спираль.

Желатины типа А получают при обработке кислотой. Желатины типа В получают при обработке основанием.

В желатин могут быть введены химические поперечные связи. В одном варианте осуществления для связывания лизина с остатками глутамина используют транsgлутаминазу; в одном варианте осуществления для связывания лизина с лизином используют глутаровый альдегид, в одном варианте осуществления танины используют для связывания нуклеофильных остатков, таких как остатки лизина.

Желатин также может быть дополнительно гидролизован до более мелких фрагментов вплоть до 3000 г/моль.

При охлаждении раствора желатина могут образовываться коллагеноподобные спирали. Желатин может образовывать спиральные структуры.

В одном варианте осуществления отвержденное связующее, содержащее белок, содержит спиральные структуры.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один белок представляет собой низкопрочный желатин, такой как желатин, имеющий прочность геля от 30 до 125 по Блуму.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один белок представляет собой среднепрочный желатин, такой как желатин, имеющий прочность геля от 125 до 180 по Блуму.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один белок представляет собой высокопрочный желатин, такой как желатин, имеющий прочность геля от 180 до 300 по Блуму.

В предпочтительном варианте осуществления желатин предпочтительно получают из одного или нескольких источников из группы, состоящей из видов млекопитающих, видов птиц, таких как корова, свинья, лошадь, птица и/или из чешуи, кожи рыб.

В одном варианте осуществления мочевины может быть добавлена к композициям связующего в соответствии с настоящим изобретением. Авторы изобретения обнаружили, что добавление даже небольших количеств мочевины вызывает денатурацию желатина, которая может замедлить гелеобразование, что может быть желательным в некоторых вариантах осуществления. Добавление мочевины может также привести к размягчению продукта.

Авторы изобретения обнаружили, что группы карбоновой кислоты в желатинах эффективно взаимодействуют с трехвалентными и четырехвалентными ионами, например, с солями алюминия. Это особенно касается желатинов типа В, которые содержат больше групп карбоновых кислот, чем желатины типа А.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в некоторых вариантах осуществления отверждение/сушка композиций связующего в соответствии с настоящим изобретением, включая желатин, не должно начинаться при очень высоких температурах.

Авторы изобретения обнаружили, что запуск отверждения при низких температурах может привести к получению более прочных изделий. Не привязываясь к какой-либо конкретной теории, авторы изобретения предполагают, что запуск отверждения при высоких температурах может привести к образованию непроницаемой внешней оболочки из композиции связующего, которая затрудняет выход воды под ней.

Неожиданно было обнаружено, что изделия из минеральной ваты, изготовленные с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, при использовании связующих, включая желатины, имеют очень высокую термостойкость. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в некоторых вариантах осуществления изделия из минеральной ваты могут выдерживать температуры до 300°C без разложения.

В одном варианте осуществления связующее в соответствии с настоящим изобретением содержит по меньшей мере два белка, причем один белок представляет собой по меньшей мере один белок, выбранный из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных

рекомбинантными способами; белков насекомых, таких как шелкопряды, таких как серицин, таких как белок ножки мидий;

и другой белок представляет собой по меньшей мере один белок из растительных источников, включая белки из водорослей, бобовых, злаков, цельных зерен, орехов, семян и фруктов, таких как белок из гречихи, овса, ржи, проса, маиса (кукурузы), риса, пшеницы, булгура, сорго, амаранта, лебеды, соевых бобов (соевый белок), чечевицы, фасоли, белой фасоли, маша, нута, вигна, лимской фасоли, голубинового гороха, люпина, крылатых бобов, миндаля, бразильских орехов, кешью, пекана, грецких орехов, семян рапса, семян хлопка, семян тыквы, семян конопли, семян кунжута и семян подсолнечника; и белков, полученных рекомбинантными методами.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением отличается тем, что она имеет условие, что водная композиция связующего не содержит белок из соевых бобов (соевый белок).

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением характеризуется тем, что белок содержит 50-400, такое как 100-300 (гидроксипролин + пролин) остатков на 1000 аминокислотных остатков.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит добавку, выбранную из группы, состоящей из окислителя, такого как тирозиназа, регулятора pH, предпочтительно в виде основания, такого как органическое основание, такое как амин или его соли, неорганические основания, такие как гидроксид лития и/или гидроксид натрия, и/или гидроксид калия, например, в количестве 0,01-10 масс.%, такое как 0,05-6 масс.%, в расчете на общую сухую массу фенолсодержащего соединения и белка, такого как аммоний или его соли.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением имеет значение pH 4-10, такое как 5-9, такое как 6-8.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением характеризуется тем, что содержание по меньшей мере одного белка составляет 1-99 масс.%, такое как 3-97 масс.%, такое как 5-95 масс.%, такое как 10-90 масс.%, такое как 20-80 масс.%, в расчете на содержание по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения и по меньшей мере одного белка.

Композиция связующего, содержащая по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+}

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением могут быть дополнительно

улучшены, когда связующее содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} .

Реакция компонентов связующего

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что реакция между фенолсодержащим соединением и белком по меньшей мере частично зависит от окисления фенолов до хинонов с последующей нуклеофильной атакой нуклеофильных групп, таких как amino- и/или тиоловые группы из белка, что приводит к сшиванию и/или модификации белков фенолсодержащими соединениями.

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшение свойств изделий из минеральной ваты, изготовленных с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, благодаря присутствию соединения, содержащего катион двухвалентного металла M^{2+} , можно объяснить эффектом хелатирования, при котором поперечные связи M^{2+} отрицательно заряжают группы отвержденного связующего.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} .

В одном варианте осуществления соединение, содержащее по меньшей мере один катион двухвалентного металла M^{2+} , содержит один или несколько катионов двухвалентного металла M^{2+} , выбранных из группы двухвалентных катионов щелочноземельных металлов, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn.

В одном варианте осуществления соединение, содержащее катион двухвалентного металла, содержит Ca^{2+} .

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит по меньшей мере одно соединение катиона двухвалентного металла в количестве от 0,1 масс.% до 10 масс.%, такое как от 0,2 масс.% до 8 масс.%, такое как от 0,3 масс.% до 5 масс.%, такое как от 0,4 масс.% до 4,3 масс.%, такое как от 1,0 масс.% до 4,3 масс.%, в расчете на общую сухую массу фенолсодержащего соединения и белка.

Путем обеспечения по меньшей мере одного соединения, содержащего катион двухвалентного металла M^{2+} , и по меньшей мере одного соединения, содержащего катион одновалентного металла M^+ , эффект сшивания может быть в соответствии с теорией авторов изобретения модулирован и свойства изделий из минеральной ваты могут быть адаптированы.

Композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением, дополнительно содержащая по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит компонент в виде по меньшей мере одного сложного эфира глицерина и жирных кислот.

Жирная кислота представляет собой карбоновую кислоту с алифатической цепью, которая может быть насыщенной или ненасыщенной.

Глицерин представляет собой полиольное соединение, имеющее название IUPAC пропан-1,2,3-триол.

Природные жиры и масла представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот (также называемые триглицеридами).

Для целей настоящего изобретения термин «сложный эфир глицерина и жирных кислот» относится к сложным моно-, ди- и триэфирам глицерина с жирными кислотами.

Хотя термин «жирная кислота» в контексте настоящего изобретения может обозначать любую карбоновую кислоту с алифатической цепью, предпочтительно, чтобы это была карбоновая кислота с алифатической цепью, имеющей от 4 до 28 атомов углерода, предпочтительно с четным числом атомов углерода. Предпочтительно, алифатическая цепь жирной кислоты является неразветвленной.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот находится в виде растительного масла и/или животного масла. В контексте настоящего изобретения термин «масло» включает по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот в виде масел или жиров.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот представляет собой масло растительного происхождения.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот находится в виде жиров фруктовой мякоти, таких как пальмовое масло, оливковое масло, масло авокадо; семенно-ядерных жиров, таких как масла, содержащие лауриновую кислоту, такие как кокосовое масло, пальмоядровое масло, масло бабассу и другие масла пальмовых семян, другие источники масел, содержащих лауриновую кислоту; масла, содержащие пальмитиновую-стеариновую кислоту, такие как масло какао, масло ши, масло семян *Shorea Stenoptera*, и родственные жиры (растительные масла); масла, содержащие пальмитиновую кислоту, такие как хлопковое масло, капок и родственные масла, масло семян тыквы, кукурузное (маисовое)

масло, масла злаков; масла, содержащие олеиновую-линолевую кислоту, такие как подсолнечное масло, кунжутное масло, льняное масло, перилловое масло, конопляное масло, масло из семян чайного дерева, масла из семян сафлора и растения *Guizotia oleifera*, масло из виноградных косточек, масло из семян мака, масло из бобовых культур, такое как соевое масло, арахисовое масло, масло из люпина; масла крестоцветных, такие как рапсовое масло, масло семян горчицы; масла, содержащие конъюгированные кислоты, такие как тунговое масло и родственные масла, ойтиковое масло и родственные масла; масла, содержащие замещенные жирные кислоты, такие как касторовое масло, масло хальмугра, масла из гиднокарпуса и *Gorli*, масло вернонии; животных жиров, таких как жиры наземных животных, такие как сало, говяжий жир, бараний жир, конский жир, гусиный жир, куриный жир; масла морских животных, такие как китовый жир и рыбий жир.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот находится в виде растительного масла, в частности, выбранного из одного или нескольких компонентов из группы, состоящей из льняного масла, кокосового масла, кукурузного масла, масла канолы, хлопкового масла, оливкового масла, пальмового масла, арахисового масла (масло земляных орехов), рапсового масла, включая масло канолы, сафлоровое масло, кунжутное масло, соевое масло, подсолнечное масло.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот выбран из одного или нескольких компонентов из группы, состоящей из растительного масла, имеющего йодное число в диапазоне приблизительно от 136 до 178, такого как льняное масло, имеющее йодное число в диапазоне приблизительно от 136 до 178, растительного масла, имеющего йодное число в диапазоне приблизительно от 80 до 88, такого как оливковое масло, имеющее йодное число в диапазоне приблизительно от 80 до 88, растительного масла, имеющего йодное число в диапазоне приблизительно от 163 до 173, такого как тунговое масло, имеющее йодное число в диапазоне приблизительно от 163 до 173, растительного масла, имеющего йодное число в диапазоне приблизительно от 7 до 10, такого как кокосовое масло, имеющее йодное число в диапазоне приблизительно от 7 до 10, растительного масла, имеющего йодное число в диапазоне приблизительно от 140 до 170, такого как конопляное масло, имеющее йодное число в диапазоне приблизительно от 140 до 170, растительного масла, имеющего йодное число в диапазоне приблизительно от 94 до 120, такого как рапсовое масло, имеющее йодное число в диапазоне приблизительно от 94 до 120, растительного масла, имеющего йодное число в диапазоне приблизительно от 118 до

144, такого как подсолнечное масло, имеющее йодное число в диапазоне приблизительно от 118 до 144.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот не имеет природного происхождения.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот представляет собой модифицированное растительное или животное масло.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот содержит по меньшей мере одну транс-жирную кислоту.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот находится в виде животного масла, такого как рыбий жир.

В одном варианте осуществления связующее образуется в результате отверждения композиции связующего, содержащей желатин, и при этом композиция связующего дополнительно содержит сульфированный таннин, выбранный из одного или более компонентов из группы, состоящей из сульфированной дубильной кислоты, сульфированных таннинов, сульфированных конденсированных таннинов (проантоцианидинов), сульфированных гидролизуемых таннинов, сульфированных галлотаннинов, сульфированных эллаготаннинов, сульфированных комплексных таннинов и/или сульфированных таннинов, происходящих из одного или нескольких видов, выбранных из дуба, каштана, сумаха оленерогого и теллимы крупноцветковой, предпочтительно сульфонируемой дубильной кислоты, и композиция связующего дополнительно содержит по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот, такой как по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот, выбранный из одного или более компонентов из группы, состоящей из льняного масла, кокосового масла, кукурузного масла, масла канолы, хлопкового масла, оливкового масла, пальмового масла, арахисового масла (масла из земляного ореха), рапсового масла, включая масло канолы, сафлоровое масло, кунжутное масло, соевое масло, подсолнечное масло.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что параметр для сложного эфира глицерина и жирных кислот, используемого в связующих в соответствии с настоящим изобретением, а именно степень ненасыщенности жирной кислоты, можно использовать для различения предпочтительных вариантов осуществления. Степень ненасыщенности жирных кислот обычно определяют йодным числом (также называемым содержанием йода или величиной поглощения йода, или йодным индексом). Чем выше йодное число,

тем больше связей $C=C$ присутствует в жирной кислоте. Для определения йодного числа как меры ненасыщенности жирных кислот делается ссылка на Thomas, Alfred (2012) "Fats and fatty oils" in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Weinheim, Wiley-VCH.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот содержит растительное масло и/или животное масло, имеющее йодное число ≥ 75 , такое как 75-180, такое как ≥ 130 , такое как 130-180.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот содержит растительное масло и/или животное масло, имеющее йодное число ≤ 100 , такое как ≤ 25 .

В одном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот представляет собой высыхающее масло. Определение высыхающего масла см. в Poth, Ulrich (2012) "Drying oils and related products" in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Weinheim, Wiley-VCH.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот выбран из одного или более компонентов из группы, состоящей из льняного масла, оливкового масла, тунгового масла, кокосового масла, конопляного масла, рапсового масла и подсолнечного масла.

Соответственно, авторы настоящего изобретения обнаружили, что особенно хорошие результаты достигаются, когда йодное число находится либо в довольно высоком диапазоне, либо, альтернативно, в довольно низком диапазоне. Не желая ограничиваться какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения предполагают, что полезные свойства, придаваемые сложными эфирами жирных кислот с высоким йодным числом, с одной стороны, и низким йодным числом, с другой стороны, основаны на разных механизмах. Авторы настоящего изобретения предполагают, что полезные свойства сложных эфиров глицерина и жирных кислот, имеющих высокое йодное число, могут быть обусловлены участием двойных связей $C=C$, обнаруженных в больших количествах в этих жирных кислотах, в реакции сшивания, в то время как сложные эфиры глицерина и жирных кислот с низким йодным числом и отсутствием большого количества двойных связей $C=C$ могут позволить стабилизировать отвержденное связующее за счет взаимодействий Ван-дер-Ваальса. Авторы настоящего изобретения предполагают, что полярный конец сложных эфиров глицерина и жирных кислот взаимодействует с полярными участками по меньшей мере одного белка, тогда как неполярные концы взаимодействуют с неполярными участками по меньшей мере одного белка.

В одном варианте осуществления в способе в соответствии с настоящим изобретением используют композицию связующего, в которой содержание сложного эфира глицерина и жирных кислот составляет 0,6-60, такое как 0,5-40, такое как 1-30, такое как 1,5-16, такое как 3-10, такое как 4-7,5 масс.% в расчете на сухую массу по меньшей мере одного белка и по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения.

Добавки

В предпочтительном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит добавки.

Указанные добавки могут представлять собой такие компоненты, такие как один или несколько реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов, которые можно добавлять к связующему. Предпочтительно, один или более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов выбирают из группы, состоящей из силикона, состоящего из основной цепи, которая содержит органосилоксановые остатки, в частности дифенилсилоксановые остатки, алкилсилоксановые остатки, предпочтительно диметилсилоксановые остатки, несущие по меньшей мере одну гидроксильную, ацильную, карбоксильную или ангидридную группу, аминогруппу, эпоксидную или виниловую функциональную группу, способную вступать в реакцию с по меньшей мере одним из компонентов связующей композиции, и предпочтительно присутствующие в количестве 0,1-15 масс.%, предпочтительно 0,1-10 масс.%, более предпочтительно 0,3-8 масс.%, в расчете на общую массу связующего.

В одном варианте осуществления к связующему может быть добавлено эмульгированное углеводородное масло.

Многие сульфированные фенолсодержащие соединения, в частности, сульфированные полифенолы, обладают противомикробными свойствами и поэтому придают связующему противомикробные свойства. Тем не менее, в одном варианте осуществления к композициям связующего может быть добавлен агент против обрастания.

В одном варианте осуществления к связующему может быть добавлен агент против набухания, такой как дубильная кислота и/или танины.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит добавки в виде аминовых линкеров и/или тиоловых/тиолатных линкеров. Указанные добавки в форме аминовых линкеров и/или тиоловых/тиолатных линкеров особенно полезны, когда реакция сшивания связующего протекает по хинон-аминовому и/или хинон-тиольному пути.

В одном варианте осуществления композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением содержат дополнительные добавки в виде добавок, выбранных из группы, состоящей из реагентов типа PEG, силанов, сложных эфиров глицерина и жирных кислот, а также гидроксилапатитов.

Окислители в качестве добавок могут способствовать увеличению скорости окисления фенольных соединений. Одним из примеров является фермент тирозиназа, который окисляет фенолы до гидроксифенолов/хинонов и, следовательно, ускоряет реакцию образования связующего.

В другом варианте осуществления окислителем является кислород, который подается в связующее.

В одном варианте осуществления отверждение проводят в среде, обогащенной кислородом.

Изделие из минеральной ваты, содержащее минеральные волокна, связанные связующим

Настоящее изобретение также относится к изделию из минеральной ваты, связанному связующим.

В предпочтительном варианте осуществления плотность изделия из минеральной ваты находится в диапазоне 10-1200 кг/м³, таком как 30-800 кг/м³, таком как 40-600 кг/м³, таком как 50-250 кг/м³, таком как 60-200 кг/м³.

В предпочтительном варианте осуществления изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением представляет собой изоляционное изделие, в частности, имеющее плотность от 10 до 200 кг/м³.

В альтернативном варианте осуществления изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением представляет собой фасадную панель, имеющую, в частности, плотность 1000-1200 кг/м³.

В предпочтительном варианте осуществления изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением является изоляционным изделием.

В предпочтительном варианте осуществления потери при прокаливании (LOI) изделия из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением находятся в диапазоне 0,1-25,0%, таком как 0,3-18,0%, таком как 0,5-12,0%, таком как 0,7-8,0% по массе.

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты представляет собой изоляционное изделие из минеральной ваты, такое как тепло- или звукоизоляционное изделие из минеральной ваты.

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты представляет собой среду для выращивания сельскохозяйственных культур.

Способ изготовления изделия из минеральной ваты

В настоящем изобретении предлагается способ изготовления изделия из минеральной ваты путем связывания минеральных волокон композицией связующего.

В одном варианте осуществления связующее подается в непосредственной близости от устройства для формирования волокна, такого как устройство чашечного прядения или устройство каскадного прядения, в любом случае сразу после формирования волокна. После этого волокна с нанесенным связующим подаются на конвейерную ленту в виде полотна, такого как собранное полотно.

Полотно, такое как собранное полотно, может быть подвергнуто продольному сжатию или сжатию по длине после формирования волокна и до того, как произойдет существенное отверждение.

Устройство для формирования волокна

Существуют различные типы центробежных прядильных машин для формирования волокна из минеральных расплавов.

Традиционная центрифугальная прядильная машина представляет собой каскадную прядильную машину, которая включает последовательно расположенные верхний (или первый) ротор и следующий (или второй) ротор и необязательно другие последующие роторы (например, третий и четвертый роторы). Каждый ротор вращается вокруг различных по существу горизонтальных осей, и направление вращения противоположно направлению вращения каждого соседнего ротора в последовательности. Эти разные горизонтальные оси расположены таким образом, что расплав, который наливается на верхний ротор, последовательно выбрасывается на периферийную поверхность каждого следующего ротора, и волокна сбрасываются с каждого последующего ротора и необязательно также с верхнего ротора.

В одном варианте осуществления каскадная прядильная машина или другая прядильная машина расположена так, чтобы волокна формировались из расплава и увлекались воздухом в виде облака волокон.

Многие устройства для формирования волокна содержат диск или чашку, которая вращается вокруг по существу вертикальной оси. Традиционным является расположение нескольких таких прядильных устройств в линии, т.е. по существу в первом направлении, например, как описано в документах GB-A-926749, US-A-3824086 и WO-A-83/03092.

Обычно используется поток воздуха, связанный с одним или каждым из формирующих волокна роторов, и по мере формирования волокна увлекаются этим потоком воздуха с поверхности ротора.

В одном варианте осуществления связующее и/или добавки добавляют к облаку волокон известными способами. Количество связующего и/или добавки может быть одинаковым для каждой прядильной машины или может быть разным.

В одном варианте осуществления в облако волокон может быть добавлено углеводородное масло.

Используемый в настоящем документе термин «собранное полотно» включает любые минеральные волокна, которые были собраны вместе на поверхности, т.е. они больше не увлекаются воздухом, например, образованные минеральные волокна, гранулы, пучки или переработанные отходы полотна. Собранное полотно может быть первичным полотном, сформированным путем сбора волокон на конвейерной ленте и предоставленным в качестве исходного материала без перекрестного переплетения или иной консолидации.

Альтернативно, собранное полотно может быть вторичным полотном, сформированным путем перехлеста или иной консолидации первичного полотна. Предпочтительно собранное полотно является первичным полотном.

В одном варианте осуществления смешивание связующего с минеральными волокнами производится после получения собранного полотна на следующих стадиях:

- воздействие на собранное полотно из минеральных волокон с помощью процесса распутывания,
- суспендирование минеральных волокон в первичном воздушном потоке,
- смешивание композиции связующего с минеральными волокнами до, во время или после процесса распутывания с образованием смеси минеральных волокон и связующего.

Способ изготовления изделия из минеральной ваты, включающий технологическую стадию распутывания, описан в документе ЕР 10190521, который включен посредством ссылки.

В одном варианте осуществления процесс распутывания включает подачу собранного полотна из минеральных волокон из канала с более низкой скоростью потока воздуха в канал с более высокой скоростью потока воздуха. Считается, что в данном варианте осуществления происходит распутывание, поскольку волокна, которые входят в канал с относительно более высокой скоростью потока воздуха, первыми отрываются от последующих волокон полотна. Такой тип распутывания особенно эффективен для

получения открытых пучков волокон, а не уплотненных комков, что может привести к неравномерному распределению материалов в изделии.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления процесс распутывания включает подачу собранного полотна по меньшей мере к одному ролику, который вращается вокруг своей продольной оси и имеет шипы, выступающие из его периферической поверхности. В этом варианте осуществления вращающийся ролик обычно также способствует, по меньшей мере частично, относительно более высокой скорости воздушного потока. Часто вращение ролика является единственным источником относительного более высокой скорости потока воздуха.

В предпочтительных вариантах осуществления минеральные волокна и необязательно связующее подаются к валику сверху. Кроме того, предпочтительно, чтобы распутанные минеральные волокна и необязательно связующее сбрасывались с валика в латеральном направлении от нижней части его окружности. В наиболее предпочтительном варианте осуществления минеральные волокна совершают на валике оборот приблизительно 180 градусов, прежде чем они сбрасываются.

Связующее может смешиваться с минеральными волокнами до, в течение или после процесса распутывания. В некоторых вариантах осуществления связующее предпочтительно смешивать с волокнами до процесса распутывания. В частности, волокна могут иметь форму неотвержденного собранного полотна, содержащего связующее.

Также, возможно предварительное смешивание связующего с собранным полотном из минеральных волокон до процесса распутывания. Дополнительное смешивание можно проводить в процессе распутывания и после него. Альтернативно, связующее может подаваться в первичный воздушный поток отдельно и смешиваться с первичным воздушным потоком.

Смесь минеральных волокон и связующего собирают из первичного потока воздуха любым подходящим способом. В одном варианте осуществления первичный поток воздуха направляют в верхнюю часть циклонной камеры, которая открыта с нижнего конца, и смесь собирают из нижнего конца циклонной камеры.

Смесь минеральных волокон и связующего предпочтительно выводят из процесса распутывания в формующую камеру.

После применения процесса распутывания смесь минеральных волокон и связующего собирают, прессуют и отверждают. Предпочтительно смесь собирают на перфорированной конвейерной ленте, под которой расположены средства отсоса.

В предпочтительном способе в соответствии с изобретением собранную смесь связующего и минеральных волокон прессуют и отверждают.

В предпочтительном способе в соответствии с изобретением смесь связующего и минеральных волокон после сбора отделяют от подложки перед прессованием и отверждением.

Способ можно осуществлять в виде периодического процесса, однако в соответствии с одним вариантом осуществления способ выполняется на линии по изготовлению изделия из минеральной ваты с подачей первичного или вторичного полотна из минеральной ваты в процесс разделения волокон, что обеспечивает особенно экономичный и универсальный способ получения композитных материалов, обладающих благоприятными механическими свойствами и теплоизоляционными свойствами в широком диапазоне значений плотности.

Стадия отверждения

Полотно отверждают путем химической и/или физической реакции компонентов связующего.

В одном варианте осуществления отверждение происходит в отверждающем устройстве.

В одном варианте осуществления отверждение проводят при температурах от 5°C до 250°C, такой как от 5°C до 95°C, такой как от 10°C до 60°C, такой как от 20°C до 40°C, такой как 130°C-250°C, такой как 130°C-225°C, такой как >130°C-225°C, такой как 150°C-220°C.

В одном варианте осуществления в способе в соответствии с настоящим изобретением используется композиция связующего, в которой содержание сложного эфира глицерина и жирных кислот составляет 0,6-60, такое как 0,5-40, такое как 1-30, такое как 1,5-16, такое как 3-10, такое как 4-7,5 масс.% в расчете на сухую массу по меньшей мере одного белка и по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что при использовании температуры отверждения, описанной выше на стадии отверждения, стадию отверждения легче осуществлять в поточном процессе по сравнению со стадией отверждения, проводимой при более низкой температуре, например, комнатной температуре.

Процесс отверждения может начаться сразу после нанесения связующего на волокна.

В одном варианте осуществления процесс отверждения включает сшивание и/или включение воды в виде кристаллизационной воды.

В одном варианте осуществления отвержденное связующее содержит кристаллизационную воду, содержание которой может уменьшаться и увеличиваться в зависимости от преобладающих условий температуры, давления и влажности.

В одном варианте осуществления отверждение происходит в традиционной печи отверждения для производства минеральной ваты, работающей при температуре от 5°C до 250°C, такой как от 5°C до 95°C, такой как от 10°C до 60°C, такой как 20°C-40°C, такой как 130°C-250°C, такой как 130°C-225°C, такой как >130°C-225°C, такой как 150°C-220°C.

В одном варианте осуществления процесс отверждения включает процесс сушки.

В предпочтительном варианте осуществления отверждение связующего, находящегося в контакте с минеральными волокнами, происходит в термопрессе.

Отверждение связующего, контактирующего с минеральными волокнами, в термопрессе имеет особое преимущество, поскольку позволяет получать изделия с высокой плотностью.

В одном варианте осуществления процесс отверждения включает сушку под давлением. Давление может быть приложено путем продувки смеси минерального волокна и связующего воздухом или газом. Процесс продувки может сопровождаться нагревом или охлаждением или может происходить при температуре окружающей среды.

В одном варианте осуществления процесс отверждения происходит во влажной среде.

Влажная среда может иметь относительную влажность 60-99%, например 70-95%, например 80-92%. За отверждением во влажной среде может следовать отверждение или сушка для достижения состояния преобладающей влажности.

Изделие из минеральной ваты может иметь любую обычную конфигурацию, например, мат или плиту, и может быть разрезано и/или сформировано (например, в виде секций трубы) до, во время или после отверждения связующего.

Применение композиции связующего

Настоящее изобретение также направлено на применение композиции связующего для изготовления изделия из минеральной ваты.

Применение сульфированных фенолсодержащих соединений в композиции связующего

Настоящее изобретение также направлено на применение одного или нескольких сульфированных фенолсодержащих соединений, таких как сульфированные танины, в композиции связующего для минеральных волокон, предпочтительно свободной от формальдегида, содержащей по меньшей мере один белок, для улучшения растворимости

компонентов связующего в воде, в частности, холодной воде, сохраняемости композиции связующего и пригодности к манипулированию с композицией связующего.

В одном варианте осуществления применение характеризуется тем, что одно или несколько сульфированных фенолсодержащих соединений и/или по меньшей мере один белок, и/или другие соединения свободной от формальдегида композиции связующего являются такими, как охарактеризовано выше в описании связующего в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры

Примеры А. Лабораторные примеры

В следующих примерах несколько связующих, подпадающих под определение настоящего изобретения, готовили и сравнивали со связующими предыдущего уровня техники.

Экспериментальные методы и определения

Общие экспериментальные методы

Желатин IMAGEL® LA (тип А, свиной, 120 по Блуму), IMAGEL® RA (тип А, свиной, 180 по Блуму) и желатин IMAGEL® LB (тип В, свиной, 122 по Блуму) получали от компании GELITA AG. Порошок рыбного желатина (250 по Блуму) получали от компании Modernist Pantry. Пшеничный белок Glustar 100 и порошок конопляного белка Hemp Yeah получали от компании Kröner-Stärke и Manitoba Harvest, соответственно. Гидроксид кальция получали от компании Alfa Aesar. Моногидрат лимонной кислоты получали от компании VWR Life Science. Таннин экстракт квебрахо Indusol АТО (сульфированный таннин квебрахо) получали от компании Otto Dille. Таннин каштанового дерева (Vinoferm Tannorange, пищевой) получали от компании Brouwland bvba. Таннин квебрахо (Tannivin® Structure, высокое содержание проантоцианидина) получали от компании Erbslöh. Льняное масло Leinöl Firnis получали от компании OLI-NATURA. Льняное масло (первого сорта, холодного отжима) получали от компании Borup Kemi. Кокосовое масло (первого сорта, холодного отжима) получали от компании COOP. 75% водн. глюкозный сироп со значением DE от 95 до менее 100 (C*sweet D 02767 ex Cargill) поставлялся компанией Cargill. Силан (Momentive VS-142) поставлялся компанией Momentive. Мука соевая типа 1, дубильная кислота, гидроксид натрия, 50% водн. гипофосфористая кислота, 28% водн. аммоний и все остальные компоненты высокой чистоты получали от компании Sigma-Aldrich. Все компоненты, концентрация которых не указана выше, для упрощения считались полностью чистыми и безводными.

Измерения pH выполняли с использованием pH-метра Mettler Toledo SevenCompactTM S220, оснащенного pH-электродом Mettler Toledo InLab® Expert Pro-ISM и датчиком температуры.

Дикую каменную дробь (преимущественно округлые частицы, имеющие тот же состав расплава, что и волокна каменной ваты), образующиеся в процессе каскадного формирования каменного расплава при производстве волокон каменной ваты, получали с завода ROCKWOOL® в Нидерландах. Очищенную и просеянную каменную дробь, подходящую для изготовления композитных брусков, изготавливала из этой дикой каменной дроби компания ProChem GmbH, Germany. Вкратце, каменную дробь подвергали термообработке в течение ночи при температуре 590°C для удаления любых следов органических веществ. После охлаждения каменную дробь просеивали через сита 0,50 мм и 0,25 мм. Крупную и мелкую фракции отбрасывали, а оставшиеся каменные дроби тщательно промывали несколько раз в деминерализованной воде. Просеянные и очищенные каменные дроби сушили и затем хранили в закрытом мешке до использования.

FUNKTION термостойкие силиконовые формы для изготовления брусков (4x5 прорезей в форме; размер прорези сверху: длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см; размер прорези снизу: длина = 5,3 см, ширина = 2,2 см; высота прорези = 1,1 см) получали от компании F&H of Scandian A/S.

Испытания на трехточечный изгиб были зарегистрированы на испытательной машине Bent Tram SUT 3000/520 (скорость испытания: 10,0 мм/мин; уровень разрыва: 50 Н; номинальная сила: 30 Н/мм²; расстояние между опорами: 40 мм; максимальный прогиб 20 мм; номинальный модуль упругости 10000 Н/мм²). Бруски помещали в машину «верхней поверхностью» вверх (т.е. лицевой стороной с длиной = 5,6 см, шириной = 2,5 см).

Новые контейнеры из оловянной фольги, предназначенные для измерения содержания твердых веществ связующего (только эталонные связующие А и В) и потери при прокаливании композитных брусков, перед использованием подвергали термообработке при 590°C в течение 15 минут для удаления всех органических веществ.

Для образования выбросов при отверждении связующего использовали открытую трубчатую печь с подогревом (Nabertherm). Выбросы, образующиеся от образцов связующего, помещенных в трубчатую печь при заданной температуре, измеряли путем пропускания постоянного потока воздуха через образец через нагретые трубки к газоанализатору Gasmeter DX4000 FTIR. Программное обеспечение CALMET (версия 12.18) использовали для анализа выбросов.

Содержание твердых веществ компонентов связующего – определение

Содержание каждого из компонентов в заданном растворе связующего до отверждения рассчитывается в пересчете на безводную массу компонентов. Можно использовать следующую формулу:

Содержание твердых веществ компонентов связующего (%) = [(твердые вещества компонента А связующего (г) + твердые вещества компонента В связующего (г) + ...) / (общая масса смеси (г)) × 100%.

Твердые вещества связующего – определение и методика (только эталонные связующие А и В)

Содержание связующего после отверждения называется «твердыми веществами связующего».

Образцы каменной ваты в форме дисков (диаметр: 5 см; высота 1 см) вырезали из каменной ваты и подвергали термообработке при 590°C в течение не менее 30 минут для удаления всех органических веществ. Содержание твердых веществ в смеси связующего (примеры смесей см. ниже) измеряли путем распределения образца смеси связующего (около 2 г) по прошедшему термообработку диску из каменной ваты в контейнере из оловянной фольги. Контейнер из оловянной фольги, содержащий диск из каменной ваты, взвешивали до и сразу после добавления смеси связующего. Изготавливали два таких диска из каменной ваты с нанесенной смесью связующего в контейнерах из оловянной фольги, которые затем нагревали при 200°C в течение 1 часа. После охлаждения и хранения при комнатной температуре в течение 10 минут образцы взвешивали, и содержание твердых веществ связующего рассчитывали как среднее двух результатов.

Реакционные потери – определение

Реакционные потери определяются как разница между содержанием твердых веществ компонентов связующего и твердых веществ связующего, полученных с помощью способов, подробно описанных выше. Для всех связующих, за исключением эталонных связующих А и В, реакционные потери получали как разницу потери при прокаливании (LOI) композитных брусков, изготовленных при комнатной температуре, и LOI соответствующих композитных брусков, изготовленных при 150-225°C.

Изготовление композитных брусков (только эталонные связующие А и В)

15% раствор твердых веществ связующего получали, как описано в приведенных ниже примерах. Образец раствора связующего (17,8 г) хорошо смешивали с дробью (100,0 г). Затем полученную смесь заливали в четыре отсека в термостойкой силиконовой форме для изготовления брусков. При изготовлении каждого композитного бруска смеси, помещенные в отсеки, при необходимости прессовали, а затем выравнивали пластиковым

шпателем для получения ровной поверхности бруска. В целом, из каждой композиции связующего таким образом было изготовлено 32 бруска. Изготовление излишков брусков позволило отбросить бруски во время различных процессов обработки из-за наличия визуальных неровностей, таких как неровные поверхности, трещины и/или воздушные карманы, образовавшиеся в процессе производства. Бруски, изготовленные с использованием эталонного связующего А, отверждали в течение 1 ч при 200°C, а бруски, изготовленные с использованием эталонного связующего вещества В, отверждали в течение 1 ч при 225°C.

Изготовление композитных брусков (связующих в соответствии с настоящим изобретением, а также всех других эталонных связующих)

20 масс.% смесь связующего получали, как описано в приведенных ниже примерах. Образец смеси связующего (61,3 г) добавляли к дробе (460,0 г), предварительно нагретой до 50°C в смесительной чаше, также нагретой до 50°C. Затем полученную смесь перемешивали в течение приблизительно 2-5 минут с помощью смесителя, при этом продолжая нагревать смесительную чашу до 50°C. Затем полученную смесь заливали в 16 отсеков в термостойкой силиконовой форме для изготовления брусков. При изготовлении каждого композитного бруска смеси, помещенные в отсеки, при необходимости прессовали, а затем выравнивали пластиковым шпателем для получения ровной поверхности бруска. В целом, из каждой композиции связующего изготавливали таким образом 16-32 бруска. Производство излишков брусков позволило отбросить их во время различных процессов обработки из-за наличия визуальных неровностей, таких как неровные поверхности, трещины и/или воздушные карманы, образовавшиеся в процессе производства. Бруски отверждали либо при 150-225°C в течение 1 часа, либо при комнатной температуре в течение 2-3 дней. Бруски, отвержденные при комнатной температуре, после начального периода отверждения осторожно вынимали из контейнеров, переворачивали вверх дном и оставляли еще на 1-2 дня при комнатной температуре для полного отверждения и высыхания.

Старение композитных брусков

Старение композитных брусков проводили путем их обработки в автоклаве (15 мин/120°C/1,2 бар) или обработки в водяной бане (3 ч/80°C) с последующим охлаждением до комнатной температуры и сушкой в течение 2-3 дней.

Измерение механической прочности композитных брусков

Максимальная сила нагрузки, необходимая для разрушения композитных брусков, была зафиксирована при испытании на трехточечный изгиб. Для каждой точки данных

рассчитывалось среднее значение на основе четырех-восьми брусков, подвергнутых идентичной обработке.

Измерение потери при прокаливании (LOI) композитных брусков

Потери при прокаливании (LOI) композитных брусков измеряли в небольших контейнерах из оловянной фольги при нагревании при 590°C. Контейнер из оловянной фольги взвешивали и помещали в него четыре бруска (обычно после переламывания в испытании на трехточечный изгиб). Затем контейнер с брусками взвешивали и подвергали термообработке при 590°C в течение 30 минут. После охлаждения до комнатной температуры снова регистрировали массу и рассчитывали потерю при прокаливании (LOI) по следующей формуле:

$$\text{LOI (\%)} = (\text{Масса брусков до термообработки (г)} - \text{Масса брусков после термообработки (г)}) / (\text{Масса брусков до термообработки (г)}) \times 100\%$$

Растворимость связующего – определение

Растворимость связующего определяется как разница в потери при прокаливании (LOI) композитных брусков после старения по сравнению с LOI композитных брусков до старения.

Измерения поглощения воды

Поглощение воды связующими измеряли путем взвешивания трех брусков и последующего погружения брусков в воду (около 250 мл) в стакане (565 мл, Ø дна = 9,5 см; Ø верха = 10,5 см; высота = 7,5 см) на 3 часа или 24 часа. Бруски располагали рядом друг с другом на дне стакана «верхней поверхностью» вниз (т.е. поверхностью с размерами длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см). По прошествии установленного времени бруски поднимали один за другим и оставляли на одну минуту для стекания воды. Бруски удерживали (осторожно) длинной стороной почти вертикально, чтобы капли капали с угла бруска. Затем бруски взвешивали и рассчитывали поглощение воды по следующей формуле:

$$\text{Поглощение воды (\%)} = (\text{Масса брусков после обработки водой (г)} - \text{Масса брусков до обработки водой (г)}) / (\text{Масса брусков до обработки водой (г)}) \times 100\%$$

Измерения выбросов аммиака во время отверждения

Раствор связующего с 15% содержанием твердых веществ компонентов связующего получали аналогично методикам, описанным в приведенных ниже примерах. Непосредственно перед началом каждого измерения выбросов 1,5 г раствора связующего равномерно распределяли по образцам каменной ваты без связующего в небольшом керамическом тигле. Фоновые выбросы аммиака получали путем начала измерений выбросов в предварительно нагретой трубчатой печи за несколько минут до помещения

образца. Затем образец загружали в трубчатую печь и рядом с образцом вставляли температурный датчик для измерения фактической температуры отверждения. Затем выбросы аммиака регистрировали с частотой выборки 30 секунд в течение 10 минут. Подобным образом были сделаны три такие 10-минутные записи выбросов для каждой композиции связующего. Записанные отдельные измерения выбросов аммиака затем накапливались и усреднялись для каждой композиции связующего. Результаты представлены в таблице 1-12 как относительные индексы выбросов аммиака по сравнению с композицией связующего, которая произвела самые высокие выбросы аммиака (индекс 100).

Эталонные композиции связующего предыдущего уровня техники и эталонные связующие

Эталонное связующее, пример А (фенолформальдегидная смола, модифицированная мочевиной, PUF-resol)

Фенолформальдегидную смолу получали путем реакции 37% водн. формальдегида (606 г) и фенола (189 г) в присутствии 46% водн. гидроксида калия (25,5 г) при температуре реакции 84°C, которой предшествовало нагревание со скоростью приблизительно 1°C в минуту. Реакцию продолжали при 84°C до тех пор, пока кислотоустойчивость смолы не достигла 4 и не израсходовалась большая часть фенола. Затем добавляли мочевины (241 г) и смесь охлаждали.

Кислотоустойчивость (АТ) показывает, во сколько раз данный объем связующего может быть разбавлен кислотой без помутнения смеси (осаждения связующего). Для определения критерия остановки при изготовлении связующего использовали серную кислоту, и кислотоустойчивость ниже 4 указывала на завершение реакции связующего. Для измерения АТ получали титрующий раствор путем разведения 2,5 мл конц. серной кислоты (>99%) 1 л воды, очищенной ионным обменом. Затем 5 мл изучаемого связующего титровали при комнатной температуре данным титрующим раствором, при этом поддерживая связующее в движении путем его встряхивания вручную; при желании можно использовать магнитную мешалку и магнитный стержень-мешалник. Титрование продолжали до появления легкого помутнения, не исчезающего при встряхивании связующего.

Кислотоустойчивость (АТ) рассчитывается путем деления количества кислоты, использованной для титрования (мл), на объем образца (мл):

$$AT = (\text{Использованный объем титрующего раствора (мл)}) / (\text{Объем образца (мл)})$$

Используя полученную модифицированную мочевиной фенолформальдегидную смолу, связующее получали путем добавления 25% водн. аммиака (90 мл) и сульфата

аммония (13,2 г) с последующей водой (1,30 кг). Затем измеряли содержание твердых веществ связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана (Momentive VS-142) для исследований механической прочности (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силана из твердых веществ связующего).

Эталонное связующее, пример В

Смесь 75% водн. глюкозного сиропа (38,9 г), сульфат аммония (1,17 г), 50% фосфорноватистой кислоты (0,58 г) и мочевины (1,46 г) в воде (106,4 г) перемешивали при комнатной температуре до получения прозрачного раствора. Затем по каплям добавляли 28% водн. аммиак (0,38 г) с последующим добавлением 10% силана Momentive VS-142 (1,13 г). Конечная смесь связующего содержала 15% твердого вещества связующего и имела pH 8.

Эталонное связующее, примеры С и D

Композиции связующего С и D смешивали в соответствующих процентных соотношениях ингредиентов, как подробно описано в WO 2010/132641 и таблице 1-1, для обеспечения смесей компонентов твердых веществ связующего с содержанием 20%. Полученные смеси затем использовали в последующих экспериментах.

Композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением

Пример связующего, пример 2

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol ATO (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,26 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol ATO (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) и 4,0% силана (1,26 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 5,9). Затем добавляли 1М NaOH (2,58 г) с последующей водой (8,96 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,3) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 6

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol ATO (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь порошка рыбного желатина (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,7). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,26 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol АТО с (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) и 4,0% силана (1,26 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 7,6). Затем добавляли воду (11,0 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,6) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 9

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин квебрахо Tannivin® Structure (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,1) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,0). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,26 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина квебрахо Tannivin® Structure (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) и 4,0% силана (1,26 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 5,7). Затем добавляли 1М NaOH (2,92 г) с последующей водой (8,69 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,2) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 13

К 0,15 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol АТО (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре дополнительно в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 8,2) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (20,0 г) в воде (85,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,07 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol АТО (31,5 г; таким образом, фактически 7,00 г таннина) и 4,0% силана (1,35 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 6,7). Затем добавляли 1М NaOH (2,01 г) с последующей водой (21,1 г). После перемешивания дополнительно в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,5) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 15

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли танин экстракта квебрахо Indusol ATO (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли кокосовое масло (1,26 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol ATO (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) и 4,0% силана (1,26 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 5,8). Затем добавляли 1М NaOH (2,69 г) с последующей водой (8,87 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,3) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 18

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли танин экстракта квебрахо Indusol ATO (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (22,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (4,62 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol ATO (4,95 г; таким образом, фактически 1,10 г таннина) и 4,0% силана (1,16 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 5,9). Затем добавляли 1М NaOH (2,59 г) с последующей водой (14,4 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,3) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 20

К воде (38,5 г), перемешиваемой при комнатной температуре, добавляли танин экстракта квебрахо Indusol ATO (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 5,2) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,2). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,26 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol ATO (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) и 4,0% силана (1,26 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 5,1). Затем

добавляли воду (10,6 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 5,1) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 21

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol АТО (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,26 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol АТО (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) и 4,0% силана (1,26 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 5,8). Затем добавляли 1М NaOH (8,57 г) с последующей водой (4,12 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 22

К воде (200 мл), перемешиваемой при комнатной температуре, добавляли Ca(OH)₂ (3,70 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученную бесцветную суспензию использовали в последующих экспериментах (при постоянном перемешивании).

К части вышеуказанной смеси Ca(OH)₂ (38,5 г), перемешиваемой при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol АТО (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученную смесь темно-коричневого цвета (pH 8,7) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,26 г) с последующей частью вышеуказанной смеси таннина экстракта квебрахо Indusol АТО (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) и 4,0% силана (1,26 г, таким образом, фактически 0,05 г силана) (pH 5,8). Затем добавляли часть указанной выше смеси Ca(OH)₂ (6,44 г) с последующей водой (5,16 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,2) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 23

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol АТО (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при

комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (24,0 г) в воде (90,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,26 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol ATO (5,40 г; таким образом, фактически 1,20 г таннина) (pH 5,7). Затем добавляли 1М NaOH (3,42 г) с последующей водой (9,29 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,5) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 24

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol ATO (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (21,0 г) и пшеничного белка Glustar 100 (7,0 г) в воде (100,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения однородной суспензии (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло Leinöl Firnis (1,47 г) с последующей частью вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol ATO Quebracho (6,30 г; таким образом, фактически 1,40 г таннина) и 4,0% силана (1,47 г, таким образом, фактически 0,06 г силана) (pH 6,0). Затем добавляли 1М NaOH (2,49 г) с последующей водой (15,9 г). После дальнейшего перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,3) использовали в последующих экспериментах.

Пример связующего, пример 26

К 0,5 М NaOH (38,5 г), перемешиваемому при комнатной температуре, добавляли таннин экстракта квебрахо Indusol ATO (11,0 г). После дальнейшего перемешивания при комнатной температуре в течение 5-10 мин полученный раствор темно-коричневого цвета (pH 9,0) использовали в последующих экспериментах.

Смесь желатина IMAGEL® LA (22,5 г) и порошка конопляного белка Hemp Yeah (7,50 г) в воде (100,0 г) перемешивали при 50°C в течение приблизительно 15-30 мин до получения однородной суспензии (pH 5,3). Затем добавляли часть вышеуказанного раствора таннина экстракта квебрахо Indusol ATO (6,75 г; таким образом, фактически 1,50 г таннина) и 4,0% силана (1,58 г, таким образом, фактически 0,06 г силана) (pH 5,9). Затем добавляли 1М NaOH (3,74 г) с последующей водой (17,0 г). После дальнейшего

перемешивания в течение 1-2 минут при 50°C полученную коричневую смесь (pH 7,2) использовали в последующих экспериментах.

Таблица 1-1. Композиции связующего в соответствии с предшествующим уровнем техники

Пример	A	B	C	D
Композиция связующего				
Компоненты ^[a]				
Соевая мука	-	-	96,7	70,4
Лимонная кислота	-	-	-	23,5
Дубильная кислота	-	-	-	5,9
Гидроксид натрия	-	-	3	-
Добавка ^[b]				
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков				
Твердые вещества связующего (%)	15,0	15,0	-	-
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	-	-	20,0	20,0
pH смеси связующего	9,6	8	10,5	2,9
Температура отверждения (°C)	200	225	175	175
Свойства брусков				
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,41	0,39	0,17	0,00
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (AC) (кН)	0,15	0,16	0,12	0,01
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (WB) (кН)	0,17	0,12	0,07	0,00
LOI, не состаренные (%)	2,6	2,4	2,2	2,3
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,7	2,6	2,3	2,4
LOI, состаренные в воде (%)	2,6	2,4	1,5	1,6
Реакционные потери (%)	28,5	30,3	4	8
Растворимость связующего (%)	-	-	32	32
Масса бруска (г на брусок)	24,7	24,3	25,4	22,9
Поглощение воды, 3 ч (%)	6	23	22	- ^[c]
Поглощение воды, 24 ч (%)	16	24	23	- ^[c]

^[a] Процентное содержание ингредиентов. ^[b] Содержание твердых веществ связующего или компонентов связующего. ^[c] Разрушается во время измерения. «rt» во всех таблицах означает комнатную температуру.

Таблица 1-2. Изучение температуры отверждения

Пример	1	2	3	4	2rt
Композиция связующего					
Белок (%-масс.) ^[a]					
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	100	100	100
Желатин IMAGEL® RA (A, 180 по Блуму)	-	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-	-
Порошок рыбного желатина (250 по Блуму)	-	-	-	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	-	-	-
Конопляный белок	-	-	-	-	-
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]					
Квебрахо Idusol ATO (сульфированный)	5	5	5	5	5

Таннин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-	-
Таннин каштанового дерева (гидролизуемый)	-	-	-	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]					
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	5	5	5
Льняное масло (Borup Jomfru)	-	-	-	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-	-
Основание (%-масс.) ^[b]					
Гидроксид натрия	0,74	0,72	0,77	0,83	0,72
Гидроксид кальция	-	-	-	-	-
Добавка ^[b]					
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление бруска					
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH смеси связующего	7,3	7,3	7,4	7,5	7,3
Температура отверждения (°C)	150	175	200	225	rt
Свойства бруска					
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,68	0,71	0,67	0,30	0,65
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,62	0,69	0,60	0,14	0,65
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,06	0,20	0,34	0,05	0,45
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,4	2,3	2,2	2,6
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,5	2,5	2,4	2,6
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,0	1,3	1,9	1,6	2,2
Реакционные потери (%)	7	8	10	13	-
Растворимость связующего (%)	57	44	19	28	15
Масса бруска (г на брусок)	26,1	26,0	26,2	25,6	26,3
Поглощение воды, 3 ч (%)	22	17	11	14	4
Поглощение воды, 24 ч (%)	25	23	17	19	9

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-3. Изучение желатина

Пример	2	2rt	5	5rt	6	6rt	7	7rt
Композиция связующего								
Белок (%-масс.) ^[a]								
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	-	-	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® RA (A, 180 по Блуму)	-	-	100	100	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-	-	-	100	100
Рыбный желатин (250 по Блуму)	-	-	-	-	100	100	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	-	-	-	-	-	-
Конопляный белок	-	-	-	-	-	-	-	-
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]								
Квебрахо Idusol АТО (сульфированный)	5	5	5	5	5	5	5	5
Таннин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-	-	-	-	-
Таннин каштанового дерева (гидролизуемый)	-	-	-	-	-	-	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]								
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	5	5	5	5	5	5

Льняное масло (Borup Jomfru)	-	-	-	-	-	-	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-	-	-	-	-
Основание (%-масс.) ^[b]								
Гидроксид натрия	0,72	0,72	0,62	0,62	0,33	0,33	0,75	0,75
Гидроксид кальция	-	-	-	-	-	-	-	-
Добавка ^[b]								
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков								
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH смеси связующего	7,3	7,3	7,2	7,2	7,6	7,6	7,2	7,2
Температура отверждение (°C)	175	rt	175	rt	175	rt	175	rt
Свойства брусков								
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,71	0,65	0,81	0,69	0,84	0,82	0,80	0,70
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,69	0,65	0,75	0,71	0,62	0,82	0,70	0,79
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,20	0,45	0,38	0,56	0,39	0,84	0,22	0,42
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,6	2,4	2,5	2,5	2,6	2,4	2,6
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,6	2,5	2,5	2,6	2,6	2,5	2,6
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,3	2,2	1,9	2,3	2,2	2,5	1,7	2,3
Реакционные потери (%)	8	-	6	-	5	-	7	-
Растворимость связующего (%)	44	15	18	10	9	5	29	11
Масса бруска (г на брусок)	26,0	26,3	26,9	26,6	26,5	27,0	26,8	26,8
Поглощение воды, 3 ч (%)	17	4	14	3	10	4	20	8
Поглощение воды, 24 ч (%)	23	9	20	8	33	9	31	14

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-4. Изучение типа таннина

Пример	2	2rt	8	8rt	9	9rt
Композиция связующего						
Белок (%-масс.) ^[a]						
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	100	100	100	100
Желатин IMAGEL® RA (A, 180 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Рыбный желатин (250 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	-	-	-	-
Конопляный белок	-	-	-	-	-	-
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]						
Квебрахо Idusol АТО (сульфированный)	5	5	-	-	-	-
Таннин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-	5	5
Таннин каштанового дерева (гидролизуемый)	-	-	5	5	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]						
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	5	5	5	5
Льняное масло (Borup Jomfru)	-	-	-	-	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-	-	-
Основание (%-масс.) ^[b]						
Гидроксид натрия	0,72	0,72	1,02	1,02	0,77	0,77
Гидроксид кальция	-	-	-	-	-	-
Добавка ^[b]						
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков						

Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH смеси связующего	7,3	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2
Температура отверждения (°C)	175	rt	175	rt	175	rt
Свойства брусков						
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,71	0,65	0,76	0,74	0,74	0,62
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,69	0,65	0,86	0,66	0,72	0,54
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,20	0,45	0,45	0,49	0,37	0,43
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,6	2,4	2,5	2,3	2,5
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,3	2,2	2,2	2,3	1,8	2,2
Реакционные потери (%)	8	-	6	-	8	-
Растворимость связующего (%)	44	15	7	8	22	13
Масса бруска (г на брусок)	26,0	26,3	26,2	26,5	27,2	26,3
Поглощение воды, 3 ч (%)	17	4	11	5	13	4
Поглощение воды, 24 ч (%)	23	9	18	11	19	9

[a] Белок [b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-5. Изучение количества таннина

[illegible]

Смешивание связующего и изготовление брусков										
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	17,5	17,5
pH смеси связующего	7,3	7,3	7,3	7,3	7,2	7,2	7,3	7,3	7,5	7,5
Температура отверждения (°C)	175	rt	175	rt	175	rt	175	rt	175	rt
Свойства брусков										
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,77	0,68	0,71	0,65	0,59	0,58	0,56	0,44	0,40	0,26
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,64	0,52	0,69	0,65	0,54	0,67	0,48	0,49	0,28	0,25
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,14	0,33	0,20	0,45	0,23	0,42	0,24	0,38	0,19	0,21
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,6	2,4	2,6	2,4	2,6	2,4	2,6	2,4	2,6
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,6	2,5	2,6	2,5	2,6	2,5	2,5	2,5	2,6
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,0	2,0	1,3	2,2	1,6	2,2	1,8	2,2	1,8	2,2
Реакционные потери (%)	7	-	8	-	7	-	8	-	8	-
Растворимость связующего (%)	54	21	44	15	32	14	23	13	22	16
Масса бруска (г на брусок)	26,1	26,2	26,0	26,3	25,7	26,2	26,0	25,5	26,1	26,2
Поглощение воды, 3 ч (%)	13	4	17	4	17	4	13	5	11	6
Поглощение воды, 24 ч (%)	25	9	23	9	23	10	19	10	17	11

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-6. Сложный эфир глицерина и жирных кислот

Пример	2	2rt	14	14rt	15	15rt
Композиция связующего						
Белок (%-масс.) ^[a]						
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	100	100	100	100
Желатин IMAGEL® RA (A, 180 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Рыбный желатин (250 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	-	-	-	-
Конопляный белок	-	-	-	-	-	-
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]						
Квебрахо Idusol ATO (сульфированный)	5	5	5	5	5	5
Танин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-	-	-
Танин каштанового дерева (гидролизуемый)	-	-	-	-	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]						
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	-	-	-	-
Льняное масло (Borup Jomfru)	-	-	5	5	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-	5	5
Основание (%-масс.) ^[b]						
Гидроксид натрия	0,72	0,72	0,74	0,74	0,74	0,74
Гидроксид кальция	-	-	-	-	-	-
Добавка ^[b]						
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков						
Содержание твердых веществ компонентов	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

изготовление брусков										
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH смеси связующего	7,3	7,3	7,3	7,3	7,2	7,2	7,3	7,3	7,2	7,2
Температура отверждения (°C)	175	rt	175	rt	175	rt	175	rt	175	rt
Свойства брусков										
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,68	0,67	0,71	0,65	0,65	0,57	0,69	0,59	0,45	0,61
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,63	0,64	0,69	0,65	0,58	0,58	0,61	0,55	0,50	0,57
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,14	0,54	0,20	0,45	0,22	0,44	0,19	0,48	0,27	0,48
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,6	2,4	2,6	2,4	2,6	2,5	2,6	2,8	3,0
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,6	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,9	2,9
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,3	2,3	1,3	2,2	1,4	2,3	1,8	2,3	2,4	2,7
Реакционные потери (%)	9	-	8	-	8	-	7	-	7	-
Растворимость связующего (%)	47	13	44	15	43	14	27	11	12	10
Масса бруска (г на брусок)	25,7	26,0	26,0	26,3	25,6	26,1	26,5	26,6	27,1	27,4
Поглощение воды, 3 ч (%)	28	4	17	4	19	4	12	6	9	5
Поглощение воды, 24 ч (%)	34	10	23	9	23	9	20	12	21	9

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-8. Изучение pH связующего

Пример	20	20rt	2	2rt	21	21rt
Композиция связующего						
Белок (%-масс.) ^[a]						
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	100	100	100	100
Желатин IMAGEL® RA (A, 180 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Рыбный желатин (250 по Блуму)	-	-	-	-	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	-	-	-	-
Конопляный белок	-	-	-	-	-	-
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]						
Квебрахо Idusol ATO (сульфированный)	5	5	5	5	5	5
Таннин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-	-	-
Таннин каштанового дерева (гидролизуемый)	-	-	-	-	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]						
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	5	5	5	5
Льняное масло (Vogel Jomfru)	-	-	-	-	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-	-	-
Основание (%-масс.) ^[b]						
Гидроксид натрия	-	-	0,72	0,72	1,63	1,63
Гидроксид кальция	-	-	-	-	-	-
Добавка ^[b]						
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков						
Содержание твердых веществ компонентов	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

связующего (%)						
рН смеси связующего	5,1	5,1	7,3	7,3	9,0	9,0
Температура отверждения (°C)	175	rt	175	rt	175	rt
Свойства брусков						
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,58	0,62	0,71	0,65	0,67	0,66
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,60	0,62	0,69	0,65	0,65	0,61
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,11	0,61	0,20	0,45	0,39	0,42
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,6	2,4	2,6	2,4	2,5
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,6	2,5	2,6	2,5	2,5
LOI, состаренные в водяной бане (%)	0,9	2,3	1,3	2,2	2,0	2,2
Реакционные потери (%)	8	-	8	-	7	-
Растворимость связующего (%)	63	10	44	15	16	14
Масса брусков (г на брусок)	25,6	26,0	26,0	26,3	26,5	26,4
Поглощение воды, 3 ч (%)	18	3	17	4	16	5
Поглощение воды, 24 ч (%)	23	8	23	9	22	11

[a] Белок [b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-9. Изучение металлического иона

Пример	2	2rt	22	22rt
Композиция связующего				
Белок (%-масс.) [a]				
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	100	100
Желатин IMAGEL® RA (A, 180 по Блуму)	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-
Рыбный желатин (250 по Блуму)	-	-	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	-	-
Конопляный белок	-	-	-	-
Сшивающий агент (%-масс.) [a]				
Квебрахо Idusol АТО (сульфированный)	5	5	5	5
Таннин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-
Таннин каштанового дерева (гидролизуемый)	-	-	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот [b]				
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	5	5
Льняное масло (Borup Jomfru)	-	-	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-
Основание (%-масс.) [b]				
Гидроксид натрия	0,72	0,72	-	-
Гидроксид кальция	-	-	0,77	0,77
Добавка [b]				
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков				
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0
рН смеси связующего	7,3	7,3	7,2	7,2
Температура отверждения (°C)	175	rt	175	rt
Свойства брусков				
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,71	0,65	0,67	0,67
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,69	0,65	0,67	0,55
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,20	0,45	0,21	0,58
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,6	2,4	2,6
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,6	2,5	2,6
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,3	2,2	1,2	2,4

Реакционные потери (%)	8	-	7	-
Растворимость связующего (%)	44	15	50	7
Масса бруска (г на брусок)	26,0	26,3	26,5	26,6
Поглощение воды, 3 ч (%)	17	4	13	4
Поглощение воды, 24 ч (%)	23	9	24	9

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-10. Изучение силана

Пример	23	23rt	2	2rt
Композиция связующего				
Белок (%-масс.) ^[a]				
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	100	100
Желатин IMAGEL® RA (A, 180 по Блуму)	-	-	-	-
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-
Рыбный желатин (250 по Блуму)	-	-	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	-	-
Конопляный белок	-	-	-	-
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]				
Квебрахо Idusol АТО (сульфированный)	5	5	5	5
Таннин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-
Таннин каштанового дерева (гидролизуемый)	-	-	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]				
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	5	5
Льняное масло (Borup Jomfru)	-	-	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-
Основание (%-масс.) ^[b]				
Гидроксид натрия	0,85	0,85	0,72	0,72
Гидроксид кальция	-	-	-	-
Добавка ^[b]				
Силан	-	-	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков				
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0
pH смеси связующего	7,5	7,5	7,3	7,3
Температура отверждения (°C)	175	rt	175	rt
Свойства брусков				
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,69	0,59	0,71	0,65
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,62	0,54	0,69	0,65
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,29	0,40	0,20	0,45
LOI, не состаренные (%)	2,3	2,7	2,4	2,6
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,7	2,5	2,6
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,8	2,3	1,3	2,2
Реакционные потери (%)	12	-	8	-
Растворимость связующего (%)	24	12	44	15
Масса бруска (г на брусок)	25,8	25,6	26,0	26,3
Поглощение воды, 3 ч (%)	17	4	17	4
Поглощение воды, 24 ч (%)	20	9	23	9

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-11. Изучение белка

Пример	2	2rt	24	24rt	25	25rt	26	26rt
Композиция связующего								
Белок (%-масс.) ^[a]								
Желатин IMAGEL® LA (A, 120 по Блуму)	100	100	75	75	75	75	75	75
Желатин IMAGEL® RA (A,	-	-	-	-	-	-	-	-

180 по Блуму)								
Желатин IMAGEL® LB (B, 122 по Блуму)	-	-	-	-	-	-	-	-
Рыбный желатин (250 по Блуму)	-	-	-	-	-	-	-	-
Пшеничный белок Glustar 100	-	-	25	25			-	-
Конопляный белок	-	-	-	-	25	25	25	25
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]								
Квебрахо Idusol АТО (сульфированный)	5	5	5	5	5	5	5	5
Таннин квебрахо (конденсированный)	-	-	-	-	-	-	-	-
Таннин каштанового дерева (гидролизующий)	-	-	-	-	-	-	-	-
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]								
Льняное масло (Leinöl Firnis)	5	5	5	5	5	5	-	-
Льняное масло (Borup Jomfru)	-	-	-	-	-	-	-	-
Кокосовое масло	-	-	-	-	-	-	-	-
Основание (%-масс.) ^[b]								
Гидроксид натрия	0,72	0,72	0,65	0,65	0,74	0,74	0,78	0,78
Гидроксид кальция	-	-	-	-	-	-	-	-
Добавка ^[b]								
Силан	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Смешивание связующего и изготовление брусков								
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH смеси связующего	7,3	7,3	7,3	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2
Температура отверждения (°C)	175	rt	175	rt	175	rt	175	rt
Свойства брусков								
Механическая прочность, не состаренные (кН)	0,71	0,65	0,60	0,57	0,58	0,45	0,54	0,43
Механическая прочность, состаренные в автоклаве (кН)	0,69	0,65	0,45	0,67	0,45	0,40	0,50	0,39
Механическая прочность, состаренные в водяной бане (кН)	0,20	0,45	0,22	0,35	0,19	0,34	0,20	0,30
LOI, не состаренные (%)	2,4	2,6	2,4	2,5	2,4	2,5	2,3	2,5
LOI, состаренные в автоклаве (%)	2,5	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
LOI, состаренные в водяной бане (%)	1,3	2,2	1,7	2,1	1,5	2,2	1,5	2,1
Реакционные потери (%)	8	-	6	-	6	-	6	-
Растворимость связующего (%)	44	15	28	16	37	13	37	15
Масса бруска (г на брусок)	26,0	26,3	26,4	26,9	26,9	26,9	26,4	26,2
Поглощение воды, 3 ч (%)	17	4	23	7	27	6	26	10
Поглощение воды, 24 ч (%)	23	9	25	12	29	11	28	14

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Таблица 1-12. Выбросы аммиака во время отверждения

Пример	1	2	3
Композиция связующего			
Белок (%-масс.) ^[a]			
Желатин IMAGEL® LA	100	100	100
Сшивающий агент (%-масс.) ^[a]			
Квебрахо Idusol ATO	10	5	5
Сложный эфир глицерина и жирных кислот ^[b]			
Льняное масло (Leinöl Firnis)	-	-	5
Основание (%-масс.) ^[b]			
Гидроксид натрия	-	0,57	0,75
Гидроксид кальция	1,74	-	-
Смешивание связующего и температура отверждения			
Содержание твердых веществ компонентов связующего (%)	15,0	15,0	15,0
pH смеси связующего	9,2	7,3	7,3
Температура отверждения (°C)	125	200	225
Характеристики выбросов аммиака			
Сравнительный индекс выбросов аммиака	100	53	81

^[a] Белок ^[b] Белок + сшивающий агент

Примеры В. Примеры получения

Смешивание связующего

К перемешиваемому раствору NaOH (0,4 кг) в воде (60 кг) при температуре окружающей среды добавляли таннин (6,2 кг; экстракт квебрахо Indusol ATO, Otto Dille). Перемешивание продолжали до получения раствора темно-коричневого цвета (pH 9,0).

Смесь желатина (125 кг; IMAGEL® LA, GELITA AG) в воде (528 л) перемешивали при температуре приблизительно 50°C до получения прозрачного раствора (pH 5,1). Затем добавляли льняное масло (6,6 кг; Leinöl Firnis, OLI-NATURA), гидроксид натрия (0,3 кг) и 40% силан (0,7 кг; Silquest VS 142, Momentive) и перемешивание продолжали при 50°C (pH 6,3). Затем добавляли вышеуказанный раствор таннина и перемешивание продолжали при 50°C (pH 7,3). Альтернативно, компоненты можно смешивать в поточном режиме.

Дозирование связующего и добавок

Вышеупомянутую смесь связующего разбавляли как установлено/требуется водой и дозировали в каскадную центрифугу. Для уменьшения образования пыли в полученном изделии из каменной ваты и для придания изделию из каменной ваты достаточной гидрофобности добавляли пропиточное масло (технологическое масло 815, Brenntag) и гидрофобизирующий агент (Silres 5140, Wacker) поточно и/или отдельно в количестве, которое соответствует 0,2% массы каменной ваты.

Отверждение

Изделие из каменной ваты отверждали воздухом, нагретым до температуры, которая приводила к внутренней/поверхностной температуре ваты на выходе из печи отверждения приблизительно 200°C.

Результаты

	Норма/методика	Спецификации	Изделие из минеральной ваты
Свойства продукта			
LOI (%)		-	5,0
Содержание масла (%)		-	0,22
Прочность при сжатии 10% σ_{10} (кПа)	EN 826	≥ 20	20
Плотность (кг/м ³)	EN 1602	80	83,3
Расслоение σ_{mt} (кПа)	EN 1607	$\geq 7,5$	8,5
Плотность (кг/м ³)	EN 1602	80	81,3
Поглощение воды (кг/м ²)	EN 1609	≤ 1	0,95

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Свободная от формальдегида композиция связующего для минеральных волокон, содержащая:

- по меньшей мере одно сульфированное фенолсодержащее соединение,
- по меньшей мере один белок.

2. Композиция связующего по п. 1, в котором по меньшей мере одно сульфированное фенолсодержащее соединение представляет собой сульфированное фенолсодержащее соединение, такое как сульфированные простые фенолы, такие как сульфированные гидроксibenзойные кислоты, такие как сульфированные гидроксibenзойные альдегиды, такие как сульфированные гидроксиацетофеноны, такие как сульфированные гидроксифенилуксусные кислоты, такие как сульфированные коричные кислоты, такие как сульфированные сложные эфиры коричной кислоты, такие как сульфированные коричные альдегиды, такие как сульфированные коричные спирты, такие как сульфированные кумарины, такие как сульфированные изокумарины, такие как сульфированные хромоны, такие как сульфированные флавоноиды, такие как сульфированные халконы, такие как сульфированные дигидрохалконы, такие как сульфированные ауроны, такие как сульфированные флаваноны, такие как сульфированные флаванонолы, такие как сульфированные флаваны, такие как сульфированные лейкоантоцианидины, такие как сульфированные флаван-3-олы, такие как сульфированные флавоны, такие как сульфированные антоцианидины, такие как сульфированные дезоксиантоцианидины, такие как сульфированные антоцианы, такие как сульфированные бифлавоны, такие как сульфированные бензофеноны, такие как сульфированные ксантоны, такие как сульфированные стильбены, такие как сульфированные бетацианины, такие как сульфированные полифенолы и/или сульфированные полигидроксифенолы, такие как сульфированные лигнаны, сульфированные неолигнаны (димеры или олигомеры, образующиеся в результате связывания монолигнолов, таких как р-кумариловый спирт, конифериловый спирт и синапиловый спирт), такие как сульфированные лигнины (синтезированные в основном из предшественников монолигнола р-кумарилового спирта, кониферилового спирта и синапилового спирта), такие как сульфированные танины, такие как сульфированные таннаты (соли танинов), такие как сульфированные конденсированные таннины (проантоцианидины), такие как сульфированные гидролизуемые таннины, такие как сульфированные галлотаннины, такие как сульфированные эллаготаннины, такие как сульфированные комплексные таннины, такие как сульфированная дубильная кислота, такие как сульфированные флобабены, такие как сульфированные флоротаннины.

3. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где сульфированный таннин выбран из одного или нескольких компонентов из группы, состоящей из сульфированной дубильной кислоты, сульфированных конденсированных таннинов (сульфированных проантоцианидинов), сульфированных таннинов, сульфированных гидролизуемых таннинов, сульфированных галлотаннинов, сульфированных эллаготаннинов, сульфированных комплексных таннинов и/или сульфированного таннина, происходящего из одного или нескольких видов, выбранных из дуба, каштана, сумаха оленерогого, теллимы крупноцветковой, квебрахо, акации, мимозы, коры черной акации, винограда, галла, гамбира, миробалана, колоказии съедобной, валонии и эвкалипта.

4. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где сульфированное фенолсодержащее соединение содержит одну или несколько синтетических или полусинтетических молекул, которые содержат сульфированные фенолы, сульфированные полифенолы, такие как белки, пептиды, пептоиды или арилопептоиды, модифицированные сульфированными фенолсодержащими боковыми цепями, такие как дендримеры, декорированные содержащими фенол боковыми цепями.

5. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где содержание по меньшей мере одного сульфированного фенолсодержащего соединения, например, в форме сульфированного таннина, составляет 1-60 масс.%, такое как 2-60 масс.%, такое как 3-50 масс.%, такое как 4-40 масс.%, такое как 5-35 масс.%, такое как 2,5-15 масс.%, такое как 4-12 масс.%, в пересчете на сухой белок.

6. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где по меньшей мере один белок выбран из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизованный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными способами; белков насекомых, таких как шелкопряды, таких как серицин; белков из растительных источников, включая белки из водорослей, бобовых, злаков, цельных зерен, орехов, семян и фруктов, таких как белок из гречихи, овса, ржи, проса, маиса (кукурузы), риса, пшеницы, булгура, сорго, амаранта, лебеды, соевых бобов (соевый белок), чечевицы, фасоли, белой фасоли, маша, нута, вигна, лимской фасоли, голубинового гороха, люпина, крылатых бобов, миндаля, бразильских орехов, кешью, пекана, грецких орехов, семян рапса, семян хлопка, семян тыквы, семян конопли, семян кунжута и подсолнечника, белков, полученных рекомбинантными способами; полифенольных белков, таких как белок ножки мидии.

7. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где композиция связующего содержит по меньшей мере два белка, где один белок представляет собой по меньшей мере один белок, выбранный из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными способами; белков насекомых, таких как шелкопряды, таких как серицин, таких как белок ножки мидий; белков из растительных источников, включая белки из водорослей, бобовых, злаков, цельных зерен, орехов, семян и фруктов, таких как белок из гречихи, овса, ржи, проса, маиса (кукурузы), риса, пшеницы, булгура, сорго, амаранта, лебеды, соевых бобов (соевый белок), чечевицы, фасоли, белой фасоли, маша, нута, вигна, лимской фасоли, голубинового гороха, люпина, крылатых бобов, миндаля, бразильских орехов, кешью, пекана, грецких орехов, семян рапса, семян хлопка, семян тыквы, семян конопли, семян кунжута и подсолнечника, белков, полученных рекомбинантными способами.

8. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, при условии, что водная композиция связующего не содержит белок из соевых бобов (соевый белок).

9. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где белок содержит 50-400, такое как 100-300 (гидроксипролин + пролин) остатков на 1000 аминокислотных остатков.

10. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где композиция связующего дополнительно содержит добавку, выбранную из группы, состоящей из окислителя, такого как тирозиназа, регулятора pH, предпочтительно в форме основания, такого как органическое основание, такое как амин или его соли, неорганические основания, такие как аммоний или его соли.

11. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где композиция связующего имеет pH 4,5-9,5, такое как 6,0-8,0.

12. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где содержание по меньшей мере одного белка составляет 1-99 масс.%, такое как 3-97 масс.%, такое как 5-95 масс.%, такое как 10-90 масс.%, такое как 20-80 масс.%, в расчете на содержание по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения и по меньшей мере одного белка.

13. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где связующее содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} .

14. Композиция связующего по п. 13, где по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} , содержит один или более катионов двухвалентного металла M^{2+} , выбранных из группы двухвалентных катионов щелочноземельных металлов, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn.

15. Композиция связующего по любому из пп. 13-14, где соединение, содержащее катион двухвалентного металла, содержит Ca^{2+} .

16. Композиция связующего по любому из пп. 13-15, где композиция связующего содержит по меньшей мере одно соединение катиона двухвалентного металла в количестве от 0,1 масс.% до 10 масс.%, такое как от 0,2 масс.% до 8 масс.%, такое как от 0,3 масс.% до 5 масс.%, такое как от 0,4 масс.% до 4,3 масс.%, такое как от 1,0 масс.% до 4,3 масс.%, в расчете на объединенную сухую массу фенолсодержащего соединения и белка.

17. Композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, где композиция связующего дополнительно содержит по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот.

18. Композиция связующего по п. 17, где по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот выбран из одного или более компонентов из группы, состоящей из льняного масла, кокосового масла, кукурузного масла, масла канолы, хлопкового масла, оливкового масла, пальмового масла, арахисового масла (масло из земляного ореха), рапсового масла, включая масло канолы, сафлоровое масло, кунжутное масло, соевое масло, подсолнечное масло.

19. Композиция связующего по п. 17 или 18, где содержание сложного эфира глицерина и жирных кислот составляет 0,6-60, такое как 0,5-40, такое как 1-30, такое как 1,5-16, такое как 3-10, такое как 4-7,5 масс.% в расчете на сухую массу по меньшей мере одного белка и по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения.

20. Способ изготовления изделия из минеральной ваты, включающий стадии приведения в контакт минеральных волокон с композицией связующего по любому из пп. 1-19 и отверждения связующего.

21. Способ по п. 20, в котором стадию отверждения связующего проводят при температуре $5^{\circ}C$ - $250^{\circ}C$, такой как $5^{\circ}C$ - $95^{\circ}C$, такой как $10^{\circ}C$ - $60^{\circ}C$, такой как $20^{\circ}C$ - $40^{\circ}C$, такой как $130^{\circ}C$ - $250^{\circ}C$, такой как $130^{\circ}C$ - $225^{\circ}C$, такой как $>130^{\circ}C$ - $225^{\circ}C$, такой как $150^{\circ}C$ - $220^{\circ}C$.

22. Изделие из минеральной ваты, полученное с помощью способа по любому из пп. 1-21.

23. Применение композиции связующего по любому из пп. 1-19 для изготовления изделия из минеральной ваты.

24. Применение одного или более сульфированных фенолсодержащих соединений в свободной от формальдегида композиции связующего для минеральных волокон, содержащей по меньшей мере один белок, для улучшения растворимости компонентов связующего в воде, в частности, холодной воде, сохраняемости композиции связующего и пригодности к манипулированию с композицией связующего.

25. Применение по п. 24, где одно или более сульфированных фенолсодержащих соединений и/или по меньшей мере один белок, и/или другие соединения свободной от формальдегида композиции связующего являются такими, как описано по любому из пп. 1-19.