

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392312 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.17

(22) Дата подачи заявки
2021.02.16

(51) Int. Cl. C03C 13/06 (2006.01)
C03C 25/002 (2018.01)
C03C 25/40 (2006.01)
C09J 189/00 (2006.01)
D04H 1/4218 (2012.01)
D04H 1/64 (2012.01)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО ВОЛОКНА

(86) PCT/EP2021/053799
(87) WO 2022/174890 2022.08.25
(71) Заявитель:
РОКВУЛ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Хьелмгард Томас (DK)
(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу изготовления изделия из минеральной ваты, которое содержит стадию приведения в контакт минеральных волокон со свободной от формальдегида композицией связующего для минеральных волокон.

A1

202392312

202392312

A1

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО ВОЛОКНА

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу изготовления изделия из минеральной ваты, который включает стадию приведения в контакт минеральных волокон с композицией связующего, и к изделию из минеральной ваты, полученному с помощью указанного способа. Настоящее изобретение также относится к изделию из минеральной ваты, характеризующемуся низким водопоглощением, и к применению стадии отверждения в определенном температурном диапазоне в способе изготовления изделия из минеральной ваты.

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 вдвуют 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.

Такие водные композиции связующего применяют в способах изготовления изделий из минеральной ваты путем нанесения водных композиций связующего на минеральные волокна.

Было предложено множество различных композиций связующих для минеральной ваты, по меньшей мере частично изготовленных из возобновляемых материалов. Белки были предложены в качестве одного из возможных компонентов таких связующих для

минеральной ваты. Хотя связующие для минеральной ваты, содержащие белки в качестве возобновляемого материала, демонстрируют превосходные свойства, было обнаружено, что связующие для минеральной ваты, содержащие белки в качестве основного компонента, в частности, связующие для минеральной ваты, содержащие белки в количестве ≥ 35 масс.% в расчете на общее количество твердых веществ компонентов связующего, может привести к повышенному водопоглощению изделий из минеральной ваты, изготовленных из этих связующих.

Еще одним важным фактором в этих способах, помимо используемого водного связующего, является используемая в способе температура отверждения.

Как правило, желательны низкие температуры отверждения, поскольку они обеспечивают возможность использования недорогого оборудования для отверждения и низкого потребления энергии во время процесса отверждения, что является экономически выгодным. Еще одним преимуществом применения низких температур отверждения является то, что они, как ожидается, приведут к снижению выбросов вредных газов во время процесса отверждения, что опять же позволяет использовать в процессе отверждения менее дорогостоящее оборудование.

С другой стороны, высокие температуры отверждения обеспечивают относительно быстрое время отверждения и относительно быстрое завершение процесса отверждения, что, как ожидается, приведет к достижению хороших механических свойств, а также более низкого водопоглощения.

Таким образом, по-прежнему существует потребность в обеспечении способа изготовления изделий из минеральной ваты, в котором используют водную композицию связующего, изготовленную в значительной степени из возобновляемых материалов, которые не являются коррозионными или вредными и в процессе работы которых выделяется лишь небольшое количество вредных газов, и в то же время изделие из минеральной ваты, полученное в результате отверждения, имеет очень хорошие механические свойства, а также низкое водопоглощение.

Краткое описание изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение способа изготовления изделия из минеральной ваты, который включает стадию приведения в контакт минеральных волокон с композицией связующего для минеральных волокон, в которой используются возобновляемые материалы в качестве исходных материалов, и в которой уменьшено или устранено содержание коррозионных и/или вредных материалов, сведены к минимуму вредные выбросы в процессе отверждения, и которая в то же время позволяет улучшить свойства изделий из минеральной ваты, изготовленных указанным

способом, и в то же время обеспечивает низкое водопоглощение.

Кроме того, целью настоящего изобретения является обеспечение изделия из минеральной ваты, изготовленного таким способом.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается способ изготовления изделия из минеральной ваты, который включает стадию приведения в контакт минеральных волокон со свободной от формальдегида композицией связующего для минеральных волокон, содержащей:

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и
- по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизованных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей,

и отверждение композиции связующего при температуре 150°C - 250°C , такой как $>150^{\circ}\text{C}$ - 250°C , такой как 175°C - 225°C .

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что они смогли предоставить ранее неизвестное изделие из минеральной ваты, а именно изделие из минеральной ваты, которое характеризуется тем, что оно связано отвержденным свободным от формальдегида связующим, при этом связующее в неотвержденном состоянии содержит по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.% и при этом имеет водопоглощение ≤ 5 кг/м², такое как ≤ 2 кг/м², такое как ≤ 1 кг/м².

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предлагается изделие из минеральной ваты, полученное таким способом.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно обеспечить способ изготовления изделия из минеральной ваты, в котором используется композиция связующего, изготовленная из возобновляемых материалов в виде белков, и стадия отверждения проводится в определенном температурном диапазоне, что обеспечивает очень низкие выбросы во время процесса отверждения и достижение превосходных механических свойств готового изделия из минеральной ваты, и в то же время обеспечивает свойства низкого водопоглощения.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что недостатки, которые могут быть обнаружены в некоторых случаях, заключаются в том, что водопоглощающие свойства изделий из минеральной ваты, изготовленных из связующих на белковой основе, могут быть значительно улучшены путем реализации комбинации, включающей

добавление добавок, выбранных из группы, состоящей из силиконовых масел и силиконовых смол, и любых их смесей, в связующее, используемое для изготовления изделия из минеральной ваты, и путем проведения стадии отверждения в способе изготовления изделия из минеральной ваты таким образом, чтобы температуры отверждения находились в диапазоне 130°C-250°C, таком как 130°C-225°C, таком как >130°C-225°C, таком как 150°C-220°C. Было удивительно и ранее неизвестно, что путем выбора этого конкретного температурного диапазона для стадии отверждения и включения в связующие этих конкретных добавок, может быть достигнуто такое значительное улучшение водопоглощающих свойств изделий из минеральной ваты.

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

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 со стандартом ISO 16000 для контроля выбросов альдегида.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

Настоящее изобретение направлено на способ изготовления изделия из минеральной ваты, который включает стадию приведения в контакт минеральных волокон со свободной от формальдегида композицией связующего для минеральных волокон, содержащей:

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и

- по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизованных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей,

и отверждение композиции связующего при температуре 150°C-250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C.

Настоящее изобретение также относится к изделию из минеральной ваты, содержащему минеральные волокна, связанные отвержденным связующим, при этом

связующее в неотвержденном состоянии содержит

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и
 - по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизированных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей,
- и изделие из минеральной ваты имеет водопоглощение ≤ 5 кг/м², такое как ≤ 2 кг/м², такое как ≤ 1 кг/м².

В предпочтительном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением включает стадию нанесения свободной от формальдегида композиции связующего.

Для целей настоящей заявки термин «свободная от формальдегида» определяется для характеристики продукта из минеральной ваты, в котором выбросы формальдегида из продукта из минеральной ваты составляют менее 5 мкг/м²/ч, предпочтительно ниже 3 мкг/м²/ч. Предпочтительно испытание проводят в соответствии со стандартом ISO 16000 для контроля выбросов альдегида.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что при использовании температурного диапазона 150°C-250°C, такого как >150°C-250°C, такого как 175°C-225°C, для стадии отверждения в способе в соответствии с настоящим изобретением может быть достигнуто очень выгодное сочетание характеристик быстрого отверждения, низкого выделения вредных газов во время процесса отверждения и превосходных механических свойств изделия из минеральной ваты в результате применения указанного способа, и при этом водопоглощающие свойства могут быть значительно улучшены по сравнению с ранее известными изделиями из ваты, изготовленными с использованием связующих на белковой основе.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу, который включает следующие стадии:

- приготовление расплава сырья,
- волокнообразование расплава с помощью волокнообразующей установки для образования минеральных волокон,
- предоставление минеральных волокон в виде собранного полотна,
- смешивание связующего с минеральными волокнами до, во время или после предоставления собранного полотна с образованием смеси минеральных волокон и

связующего,

и отверждение смеси минерального волокна и связующего.

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 методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например серицин, таких как белок ножки мидий; 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, 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 трансглутаминазу; 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 желатинового раствора 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, домашняя 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 должна начинаться при очень высоких температурах.

Авторы настоящего 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, включающих желатины, имеют очень высокую термостойкость. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в некоторых вариантах осуществления изделия из минеральной ваты могут выдерживать температуры до 250°C без разложения.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что по меньшей мере один белок выбирают из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например 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 методами; полифенольных белков, таких как белок ножки мидии.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что композиция связующего 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 методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например серицин, таких как белок ножки мидий; и другой белок представляет собой по меньшей мере один белок, выбранный из группы белков из растительных источников, включая белки из водорослей, бобовых, злаков, цельных зерен, орехов, семян и фруктов, таких как белок из гречки, 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,

белков, полученных рекомбинатными методами.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют при условии, что водная композиция связующего не содержит белок из соевых бобов (соевый белок).

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что белок содержит 50-400, такое как 100-300 (гидроксипролин + пролин) остатков на 1000 аминокислотных остатков.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что 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 гидроксид лития и/или гидроксид натрия, и/или гидроксид калия, например, в количестве 0,01-10 масс.%, таком 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 способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что композиция связующего имеет значение pH 4,5-9,5, такое как 6,0-8,0.

Компонент связующего, представляющий собой фенолсодержащее соединение

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением отличается тем, что композиция связующего, используемая для этого способа, дополнительно содержит по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение, в частности, одно или несколько фенольных соединений.

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 описано подробно W. Vermerris, R. Nicholson в книге *Phenolic Compound Biochemistry*, Springer Netherlands, 2008.

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

В одном варианте осуществления фенолсодержащее соединение выбрано из группы, состоящей из простых фенолов, фенолсодержащих соединений с более сложной структурой, чем структура C₆, таких как олигомеры простых фенолов, полифенолы и/или полигидроксифенолы.

Фенолсодержащие соединения в соответствии со способом по настоящему изобретению также могут быть синтетическими или полусинтетическими молекулами или конструкциями, которые содержат фенолы, полифенолы. Примером такой конструкции является белок, пептид, пептоиды (такие как линейные и/или циклические олигомеры и/или полимеры *N*-замещенных глицинов, *N*-замещенных бета-аланинов) или арилопептоиды (такие как линейные и/или циклические олигомеры и/или полимеры *N*-замещенных аминометилбензамидов), модифицированные фенолсодержащими боковыми цепями. Другим примером является дендример, декорированный фенолсодержащими боковыми цепями.

В одном варианте осуществления фенолсодержащее соединение в соответствии со способом по настоящему изобретению представляет собой хинон. Хиноны представляют

собой окисленные производные ароматических соединений и их часто легко получить из реакционноспособных ароматических соединений с электронодонорными заместителями, такими как фенолы. Хиноны, подходящие для настоящего изобретения, включают бензохиноны, нафтохинон, антрахинон и 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 таннины, гидролизуемые таннины и комплексные таннины. Конденсированные таннины, или проантоцианидины, представляют собой олигомерные или полимерные флавоноиды, состоящие из единиц флаван-3-ола (катехина). Галлотаннины представляют собой гидролизуемые таннины 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. Эллагитаннины представляют собой гидролизуемые таннины, которые отличаются от галлотаннинов тем, что содержат дополнительные связи C-C между соседними галлоильными фрагментами. Сложные таннины определяются как таннины, в которых катехиновая единица гликозидно связана либо с галлотанниновой, либо с эллагитанниновой единицей.

В одном варианте осуществления таннин выбран из одного или нескольких компонентов из группы, состоящей из дубильной кислоты, конденсированных таннинов (проантоцианидинов), сульфированных таннинов, гидролизуемых таннинов, галлотаннинов, эллагитаннинов, комплексных таннинов и/или таннинов, происходящих 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.

Авторы изобретения обнаружили, что широкий спектр таких фенолсодержащих соединений можно использовать для получения композиций связующего, которые можно использовать в способе по настоящему изобретению с превосходными результатами. Часто эти компоненты, представляющие собой фенолсодержащие соединения, получают из растительных тканей и поэтому являются возобновляемым материалом. В некоторых вариантах осуществления эти соединения также нетоксичны и не вызывают коррозии. Дополнительным преимуществом является то, что эти соединения являются противомикробными и поэтому придают свои противомикробные свойства изделию из

минеральной ваты, связанному таким связующим.

Способ, в котором связующее содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+}

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что способ в соответствии с настоящим изобретением может быть дополнительно улучшен, когда связующее содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} .

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением включает следующие стадии:

нанесение связующего, содержащего:

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего,
- по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение, и
- по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизованных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей,

и отверждение композиции связующего при температуре 150°C - 250°C , такой как $>150^{\circ}\text{C}$ - 250°C , такой как 175°C - 225°C ,

где

- по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение представляет собой таннин, выбранный из одного или более компонентов из группы, состоящей из дубильной кислоты, конденсированных танинов (проантоцианидинов), сульфированных танинов, гидролизуемых танинов, галлотаннинов, эллаготаннинов, комплексных таннинов и/или таннинов, происходящих 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,

- по меньшей мере один белок выбран из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например серицин, таких как белок ножки мидий; белков из растительных источников, не содержащих соевых бобов (соевый белок), 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, 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, белков, полученных рекомбинантными методами; полифенольных белков, таких как белок ножки мидии.

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 амино- и/или тиоловые группы из белка, что приводит к сшиванию и/или модификации белков фенолсодержащими соединениями.

Соответственно, было обнаружено, что включение по меньшей мере одного катиона двухвалентного металла M^{2+} в связующее, используемое в способе в соответствии с настоящим изобретением, особенно полезно, когда связующее дополнительно содержит по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение.

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 способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что связующее содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} .

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что по меньшей мере одно соединение, содержащее 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 способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что соединение, содержащее катион двухвалентного металла, содержит Ca^{2+} .

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что 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 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 поперечного сшивания может быть в соответствии с теорией авторов изобретения модулирован и свойства изделий из минеральной ваты могут быть адаптированы.

Способ, в котором композиция связующего дополнительно содержит по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот

В одном варианте осуществления в способе в соответствии с настоящим изобретением используется композиция связующего, которая 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 фруктов, 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-линолеовую 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 вероники; 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 136 до 178, 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 таннин, выбранный из одного или более компонентов из группы, состоящей из дубильной кислоты, сульфированных таннинов, конденсированных таннинов (проантоцианидинов), гидролизуемых таннинов, галлотаннинов, эллагитаннинов, комплексных таннинов и/или таннинов, происходящих из одного или нескольких видов, выбранных из дуба, каштана, сумаха оленерогого и теллимы крупноцветковой, предпочтительно 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 канола, 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 способе в соответствии с настоящим изобретением используется композиция связующего для минеральных волокон, которая содержит добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизированных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы и любых их смесей.

В одном варианте осуществления в способе в соответствии с настоящим изобретением используется композиция связующего, которая содержит добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизированных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей, в количестве 0,2-30 масс.%, таком как 0,6-20 масс.%, в расчете на твердые вещества связующего.

В одном варианте осуществления добавка выбрана из группы, состоящей из силиконовых масел и силиконовых смол, и любых их смесей. В одном варианте осуществления в способе в соответствии с настоящим изобретением используется композиция связующего, которая содержит дополнительные добавки.

В одном варианте осуществления силиконовое масло и/или силиконовую смолу выбирают из реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов, которые могут быть добавлены 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.

Как уже было описано выше, многие фенолсодержащие соединения, в частности полифенолы, обладают противомикробными свойствами и поэтому придают связующему противомикробные свойства. Тем не менее, в одном варианте осуществления к связующим композициям 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-аминному 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 к связующему.

В одном варианте осуществления отверждение проводят в обогащенной кислородом среде.

Изделие из минеральной ваты, содержащее волокна минеральной ваты, связанные связующим

Настоящее изобретение также относится к изделию из минеральной ваты, связанному связующим, полученным способом в соответствии с настоящим изобретением.

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты, связанное

связующим, полученным в результате способа в соответствии с настоящим изобретением, характеризуется тем, что оно имеет водопоглощение ≤ 5 кг/м², такое как ≤ 2 кг/м², такое как ≤ 1 кг/м².

В предпочтительном варианте осуществления плотность изделия из минеральной ваты находится в диапазоне 10-1200 кг/м³, например, 30-800 кг/м³, например, 40-600 кг/м³, например, 50-250 кг/м³, например, 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 от 0,1 до 25,0%, например, от 0,3 до 18,0%, например, от 0,5 до 12,0%, например, от 0,7 до 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.

Более подробная информация о способе 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 центрифугальных 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 добавляются 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 EP 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.

Подробное описание стадии 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 температуре от 150°C до 250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C.

Процесс отверждения может начинаться 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 сушильной печи для производства минеральной ваты, работающей при температуре от 150°C до 250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°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.

Изделие из минеральной ваты, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденным связующим, свободным от формальдегида

Настоящее изобретение также относится к изделию из минеральной ваты, содержащему минеральные волокна, связанные отвержденным связующим, свободным от

формальдегида, причем связующее в неотвержденном состоянии содержит

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и
 - по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизированных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей,
- и изделие из минеральной ваты имеет водопоглощение ≤ 5 кг/м², такое как ≤ 2 кг/м², такое как ≤ 1 кг/м².

Для целей настоящей заявки термин «свободная от формальдегида» определяется для характеристики продукта из минеральной ваты, в котором выбросы формальдегида из продукта из минеральной ваты составляют менее 5 мкг/м²/ч, предпочтительно ниже 3 мкг/м²/ч. Предпочтительно испытание проводят в соответствии со стандартом ISO 16000 для контроля выбросов альдегида.

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 методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например серицин, таких как белок ножки мидий; 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, 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 желатинового раствора 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, домашняя 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 йонами, 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 должна начинаться при очень высоких температурах.

Авторы настоящего 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, включающих желатины, имеют очень высокую термостойкость. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в некоторых вариантах осуществления изделия из минеральной ваты могут выдерживать температуры до 250°C без разложения.

В одном варианте осуществления по меньшей мере один белок выбирают из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например 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 методами; полифенольных белков, таких как белок ножки мидии.

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты изготавливают с использованием композиции связующего, которая 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 методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например серицин, таких как белок ножки мидий; и другой белок представляет собой по меньшей мере один белок, выбранный из группы белков из растительных источников, включая белки из водорослей, бобовых, злаков, цельных зерен, орехов, семян и фруктов, таких как белок из гречки, 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, белков, полученных рекомбинантными методами.

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты изготавливают с использованием композиции связующего при условии, что водная композиция связующего не содержит белок из соевых бобов (соевый белок).

В одном варианте осуществления белок содержит 50-400, такое как 100-300 (гидроксипролин + пролин) остатков на 1000 аминокислотных остатков.

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением изготавливают с использованием композиции связующего, которая 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.

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты изготавливают с использованием композиции связующего, которая имеет значение pH 4,5-9,5, такое как 6,0-8,0.

Компонент связующего, представляющий собой фенолсодержащее соединение

В одном варианте осуществления изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением отличается тем, что связующее в неотвержденном состоянии дополнительно содержит по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение, в частности, одно или несколько фенольных соединений.

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 описано подробно W. Vermeris, R. Nicholson в книге *Phenolic Compound Biochemistry*, Springer Netherlands, 2008.

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

В одном варианте осуществления фенолсодержащее соединение выбрано из группы, состоящей из простых фенолов, фенолсодержащих соединений с более сложной структурой, чем структура C₆, таких как олигомеры простых фенолов, полифенолы и/или полигидроксифенолы.

Фенолсодержащие соединения также могут быть синтетическими или полусинтетическими молекулами или конструкциями, которые содержат фенолы,

полифенолы. Примером такой конструкции является белок, пептид, пептоиды (такие как линейные и/или циклические олигомеры и/или полимеры *N*-замещенных глицинов, *N*-замещенных бета-аланинов) или арилопептоиды (такие как линейные и/или циклические олигомеры и/или полимеры *N*-замещенных аминометилбензамидов), модифицированные фенолсодержащими боковыми цепями. Другим примером является дендимер, декорированный фенолсодержащими боковыми цепями.

В одном варианте осуществления фенолсодержащее соединение в соответствии со способом по настоящему изобретению представляет собой хинон. Хиноны представляют собой окисленные производные ароматических соединений и их часто легко получить из реакционноспособных ароматических соединений с электронодонорными заместителями, такими как фенолы. Хиноны, подходящие для настоящего изобретения, включают бензохиноны, нафтохинон, антрахинон и 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 таннины, гидролизуемые таннины и комплексные таннины. Конденсированные таннины, или проантоцианидины, представляют собой олигомерные или полимерные флавоноиды, состоящие из единиц флаван-3-ола (катехина). Галлотаннины представляют собой гидролизуемые таннины 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. Эллагитаннины представляют собой гидролизуемые таннины, которые отличаются от галлотаннинов тем, что содержат дополнительные связи C-C между соседними галлоильными фрагментами. Сложные таннины определяются как таннины, в которых катехиновая единица гликозидно связана либо с галлотанниновой, либо с эллагитанниновой единицей.

В одном варианте осуществления таннин выбран из одного или нескольких компонентов из группы, состоящей из дубильной кислоты, конденсированных таннинов (проантоцианидинов), сульфированных таннинов, гидролизуемых таннинов, галлотаннинов, эллагитаннинов, комплексных таннинов и/или таннинов, происходящих 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.

Авторы изобретения обнаружили, что широкий спектр таких фенолсодержащих соединений можно использовать с превосходными результатами. Часто эти компоненты, представляющие собой фенолсодержащие соединения, получают из растительных тканей и поэтому являются возобновляемым материалом. В некоторых вариантах осуществления эти соединения также нетоксичны и не вызывают коррозии. Дополнительным преимуществом является то, что эти соединения являются противомикробными и поэтому придают свои противомикробные свойства изделию из минеральной ваты, связанному таким связующим.

Соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+}

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением может быть дополнительно улучшено, когда связующее включает 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 амино- и/или тиоловые группы из белка, что приводит к сшиванию и/или модификации белков фенолсодержащими соединениями.

Соответственно, было обнаружено, что включение по меньшей мере одного катиона двухвалентного металла M^{2+} в связующее, используемое в способе в соответствии с настоящим изобретением, особенно полезно, когда связующее дополнительно содержит по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение.

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

В одном варианте по меньшей мере одно соединение, содержащее 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 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 поперечного сшивания может быть в соответствии с теорией авторов изобретения модулирован и свойства изделий из минеральной ваты могут быть адаптированы.

Изделие из минеральной ваты, которое дополнительно содержит по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот

В одном варианте осуществления в изделии из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением используется композиция связующего, которая 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 фруктов, 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-линолеовую 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 вероники; 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 таннин, выбранный из одного или более компонентов из группы, состоящей из дубильной кислоты, сульфированных таннинов, конденсированных таннинов (проантоцианидинов), гидролизуемых таннинов, галлотаннинов, эллагитаннинов, комплексных таннинов и/или таннинов, происходящих из одного или нескольких видов, выбранных из дуба, каштана, сумаха оленерогого и теллимы крупноцветковой, предпочтительно 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

Изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением содержит минеральные волокна, связанные отвержденным связующим, где связующее в неотвержденном состоянии содержит по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизованных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы и любые их смеси, и изделие из минеральной ваты имеет водопоглощение $\leq 5 \text{ кг/м}^2$, такое как $\leq 2 \text{ кг/м}^2$, такое как $\leq 1 \text{ кг/м}^2$.

В одном варианте осуществления добавка выбрана из группы, состоящей из силиконовых масел и силиконовых смол, и любых их смесей.

В одном варианте осуществления силиконовое масло и/или силиконовую смолу выбирают из 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 связующее в неотвержденном состоянии содержит по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизированных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей, и изделие из минеральной ваты имеет водопоглощение ≤ 5 кг/м², такое как ≤ 2 кг/м², такое как ≤ 1 кг/м².

В одном варианте осуществления связующее содержит дополнительные добавки.

Как уже было описано выше, многие фенолсодержащие соединения, в частности полифенолы, обладают противомикробными свойствами и поэтому придают связующему противомикробные свойства. Тем не менее, в одном варианте осуществления к связующим композициям 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 связующее 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-аминному и/или хинон-тиольному пути.

В одном варианте осуществления связующее содержит 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 к связующему.

В одном варианте осуществления отверждение проводят в обогащенной кислородом среде.

Изделие из минеральной ваты

В предпочтительном варианте осуществления плотность изделия из минеральной ваты находится в диапазоне 10-1200 кг/м³, например, 30-800 кг/м³, например, 40-600 кг/м³, например, 50-250 кг/м³, например, 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 от 0,1 до 25,0%, например, от 0,3 до 18,0%, например, от 0,5 до 12,0%, например, от 0,7 до 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.

Более подробная информация о способе 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 центрифугальных 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 EP 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.

Подробное описание стадии 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 температуре от 150°C до 250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C, такой как до 220°C, такой как до 215°C.

Процесс отверждения может начинаться 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 сушильной печи для производства минеральной ваты, работающей при температуре от 150°C до 250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C, такой как до 220°C, такой как до 215°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.

Использование стадии отверждения

Настоящее изобретение также направлено на стадию отверждения, характеризующуюся температурой отверждения 150°C-250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C, в способе изготовления изделия из минеральной ваты, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденным связующим, свободным от формальдегида, причем связующее в неотвержденном состоянии содержит

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и
- по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из

силиконовых масел, силиконовых смол, минеральных масел, растительных масел, гидролизированных растительных масел, парафинов, восков, супергидрофобных покрытий, таких как наночастицы, и любых их смесей.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что использование стадии отверждения при таких температурах отверждения может значительно улучшить водопоглощающие свойства изделия из минеральной ваты, полученного из связующего на основе белка.

Соответственно, настоящее изобретение также направлено на описанное выше применение для улучшения водопоглощающих свойств изделия из минеральной ваты.

Пример

Смешивание связующего

К перемешиваемому раствору NaOH (0,4 кг) в воде (60 кг) при температуре окружающей среды добавляли танин (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% силана (0,7 кг; Silquest VS 142, Momentive) и продолжали перемешивание при 50°C (pH 6,3). Затем добавляли вышеуказанный раствор танина и продолжали перемешивание 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, при которой внутренняя/поверхностная температура ваты на выходе из печи отверждения составляла около 200°C.

Полученные 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. Способ изготовления изделия из минеральной ваты, включающий стадию приведения в контакт минеральных волокон со свободной от формальдегида композицией связующего для минеральных волокон, содержащей:

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и

- по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел и силиконовых смол, и любых их смесей,

и отверждение композиции связующего при температуре 150°C-250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C.

2. Способ по п. 2, включающий следующие стадии:

- приготовление расплава сырья,
- волокнообразование расплава с помощью волокнообразующей установки для образования минеральных волокон,
- предоставление минеральных волокон в виде собранного полотна,
- смешивание композиции связующего с минеральными волокнами до, во время или после предоставления собранного полотна с образованием смеси минеральных волокон и связующего,
- отверждение смеси минеральных волокон и связующего.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором по меньшей мере один белок выбран из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например 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 семян подсолнечника, белков, полученных рекомбинантными методами; полифенольных белков, таких как белок ножки мидии.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором связующее в неотвержденном состоянии 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 методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например серицин; таких как белок ножки мидий; а другой белок представляет собой по меньшей мере один белок, выбранный из группы 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 (соевого белка), 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, белков, полученных рекомбинантными методами.

5. Способ по любому из пп. 1-4, при условии, что связующее в неотвержденном состоянии не содержит белок из соевых бобов (соевый белок).

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором белок содержит 50-400, такое как 100-300 остатков (гидроксипролин + пролин) на 1000 аминокислотных остатков.

7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором композиция связующего содержит по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение.

8. Способ по п. 7, в котором по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение представляет собой фенолсодержащее соединение, такое как простые фенолы, такие как гидроксибензойные кислоты, такие как гидроксибензойные альдегиды, такие как гидроксиацетофеноны, такие как гидроксифенилуксусные кислоты, такие как коричные кислоты, такие как сложные эфиры коричной кислоты, такие как коричные альдегиды, такие как коричные спирты, такие как кумарины, такие как изокумарины, такие как хромоны, такие как флавоноиды, такие как халконы, такие как дигидрохалконы, такие как ауроны, такие как флаваноны, такие как флаванолы, такие как флаваны, такие как лейкоантоцианидины, такие как флаван-3-олы, такие как флавоны, такие как антоцианидины, такие как дезоксиантоцианидины, такие как антоцианины, такие как бифлавоны, такие как бензофеноны, такие как ксантоны, такие как стильбены, такие как бетацианины, такие как полифенолы и/или полигидроксифенолы, такие как лигнаны, неолигнаны (димеры или олигомеры, образующиеся в результате связывания монолигнолов, таких как *p*-кумариловый спирт, конифериловый спирт и синапиловый спирт), такие как лигнины (синтезированные в основном из предшественников монолигнолов *p*-кумарилового спирта, кониферилового спирта и синапилового спирта), такие как танины, такие как таннаты (соли таннинов), такие как конденсированные

таннины (проантоцианидины), такие как гидролизуемые таннины, такие как галлотаннины, такие как эллаготаннины, такие как комплексные таннины, такие как дубильная кислота, такие как флобабены, такие как флоротаннины, такие как сульфированные фенолсодержащие соединения.

9. Способ по любому из п. 8, в котором таннин выбран из одного или более компонентов из группы, состоящей из дубильной кислоты, конденсированных таннинов (проантоцианидинов), сульфированных таннинов, гидролизуемых таннинов, галлотаннинов, эллаготаннинов, комплексных таннинов и/или таннина, происходящего из одного или более видов, выбранных из дуба, каштана, сумаха оленерогого, теллимы крупноцветковой, квебрахо, акации, мимозы, коры черной акации, винограда, галла, гамбира, миробалана, колоказии съедобной, валонии и эвкалипта.

10. Способ по любому из пп. 7-9, в котором фенолсодержащее соединение содержит одну или более синтетических или полусинтетических молекул, которые содержат фенолы, полифенолы, такие как белки, пептиды, пептоиды или арилопептоиды, модифицированные фенолсодержащими боковыми цепями, такие как дендримеры, декорированные фенолсодержащими боковыми цепями.

11. Способ по любому из пп. 7-10, в котором содержание по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения в связующем в неотвержденном состоянии, например, в виде 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 расчете на массу сухого белка.

12. Способ по любому из пп. 1-11, в котором связующее в неотвержденном состоянии 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 гидроксид лития и/или гидроксид натрия, и/или гидроксид калия, например, в количестве 0,01-10 масс.%, таком как 0,05-6 масс.%, в расчете на объединенную сухую массу фенолсодержащего соединения и белка, такого как аммоний или его соли.

13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором связующее в неотвержденном состоянии имеет значение pH 4,5-9,5, такое как 6,0-8,0.

14. Способ по любому из пп. 1-13, в котором связующее в неотвержденном состоянии содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} .

15. Способ по любому из пп. 1-14, в котором 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.

16. Способ по любому из пп. 1-15, в котором соединение, содержащее катион двухвалентного металла, содержит Ca^{2+} .

17. Способ по любому из пп. 1-16, в котором связующее в неотвержденном состоянии 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.

18. Способ по любому из пп. 1-17, в котором связующее в неотвержденном состоянии дополнительно содержит по меньшей мере один сложный эфир глицерина и жирных кислот.

19. Способ по любому из п. 18, в котором 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 (масла из земляного ореха), рапсового масла, включая масло канолы, сафлоровое масло, кунжутное масло, соевое масло, подсолнечное масло.

20. Способ по п. 18 или 19, в котором 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.

21. Изделие из минеральной ваты, изготовленное с помощью способа по любому из пп. 1-20.

22. Изделие из минеральной ваты по п. 21, отличающееся тем, что изделие из минеральной ваты имеет водопоглощение $\leq 5 \text{ кг/м}^2$, такое как $\leq 2 \text{ кг/м}^2$, такое как $\leq 1 \text{ кг/м}^2$.

23. Изделие из минеральной ваты, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденным связующим, свободным от формальдегида, в котором связующее в неотвержденном состоянии содержит

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и

- по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел и силиконовых смол, и любых их смесей, и изделие из минеральной ваты имеет водопоглощение ≤ 5 кг/м², такое как ≤ 2 кг/м², такое как ≤ 1 кг/м².

24. Изделие из минеральной ваты по п. 23, в котором по меньшей мере один белок выбран из группы, состоящей из белков животного происхождения, включая коллаген, желатин, гидролизированный желатин и молочный белок (казеин, сыворотка), яйца; белков медуз, белков, полученных рекомбинантными методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например 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 (соевого белка), 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, белков, полученных рекомбинантными методами; полифенольных белков, таких как белок ножки мидии.

25. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-24, в котором связующее в неотвержденном состоянии 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 методами; белков насекомых, таких как шелкопряды, например серицин; таких как белок ножки мидий; а другой белок представляет собой по меньшей мере один белок, выбранный из группы 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 (соевого белка), 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, белков, полученных рекомбинантными методами.

26. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-25, при условии, что связующее в неотвержденном состоянии не содержит белка из соевых бобов (соевый белок).

27. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-26, в котором белок содержит 50-400, такое как 100-300 (гидроксипролин + пролин) остатков на 1000 аминокислотных

остатков.

28. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-27, где содержание белка в связующем в его неотвержденном состоянии составляет 1-99 масс.%, такое как 3-97 масс.%, такое как 5-95 масс.%, такое как 10-90 масс.%, такое как 10-80 масс.%, в расчете на содержание по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения и по меньшей мере одного белка.

29. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-28, где изделие из минеральной ваты содержит по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение.

30. Изделие из минеральной ваты по п. 29, где по меньшей мере одно фенолсодержащее соединение представляет собой фенолсодержащее соединение, такое как простые фенолы, такие как гидроксibenзойные кислоты, такие как гидроксibenзойные альдегиды, такие как гидроксиацетофеноны, такие как гидроксифенилуксусные кислоты, такие как коричные кислоты, такие как сложные эфиры коричной кислоты, такие как коричные альдегиды, такие как коричные спирты, такие как кумарины, такие как изокумарины, такие как хромоны, такие как флавоноиды, такие как халконы, такие как дигидрохалконы, такие как ауроны, такие как флаваноны, такие как флаванолы, такие как флаваны, такие как лейкоантоцианидины, такие как флаван-3-олы, такие как флавоны, такие как антоцианидины, такие как дезоксиантоцианидины, такие как антоцианины, такие как бифлавоны, такие как бензофеноны, такие как ксантоны, такие как стильбены, такие как бетацианины, такие как полифенолы и/или полигидроксифенолы, такие как лигнаны, неолигнаны (димеры или олигомеры, образующиеся в результате связывания монолигнолов, таких как *p*-кумариловый спирт, кониферилловый спирт и синапиловый спирт), такие как лигнины (синтезированные в основном из предшественников монолигнолов *p*-кумарилового спирта, кониферилового спирта и синапилового спирта), такие как таннины, такие как таннаты (соли таннинов), такие как конденсированные таннины (проантоцианидины), такие как гидролизуемые таннины, такие как галлотаннины, такие как эллаготаннины, такие как комплексные таннины, такие как дубильная кислота, такие как флорабены, такие как флоротаннины, такие как сульфированные фенолсодержащие соединения.

31. Изделие из минеральной ваты по п. 30, где таннин выбран из одного или более компонентов из группы, состоящей из дубильной кислоты, конденсированных танинов (проантоцианидинов), сульфированных танинов, гидролизуемых танинов, галлотаннинов, эллаготаннинов, комплексных танинов и/или таннинов, происходящих из одного или более видов, выбранных из дуба, каштана, сумаха оленерогого, теллимы крупноцветковой, квебрахо, акации, мимозы, коры черной акации, винограда, галла,

гамбира, миробалана, колоказии съедобной, валонии и эвкалипта.

32. Изделие из минеральной ваты по любому из пп. 29-31, где фенолсодержащее соединение содержит одну или более синтетических или полусинтетических молекул, которые содержат фенолы, полифенолы, такие как белки, пептиды, пептоиды или арилопептоиды, модифицированные фенолсодержащими боковыми цепями, такие как дендримеры, декорированных фенолсодержащими боковыми цепями.

33. Изделие из минеральной ваты по любому из пп. 29-32, в котором содержание по меньшей мере одного фенолсодержащего соединения в связующем в неотвержденном состоянии, например, в форме 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 расчете на массу сухого белка.

34. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-33, в котором связующее в неотвержденном состоянии 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.

35. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-34, где связующее в неотвержденном состоянии имеет значение pH 4,5-9,5, такое как 6,0-8,0.

36. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-35, где связующее в неотвержденном состоянии содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее катион двухвалентного металла M^{2+} .

37. Изделие из минеральной ваты по п. 36, 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.

38. Изделие из минеральной ваты по п. 36 или 37, где соединение, содержащее катион двухвалентного металла, содержит Ca^{2+} .

39. Изделие из минеральной ваты по любому из пп. 36-38, где связующее в неотвержденном состоянии 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.

40. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-39, где связующее в неотвержденном состоянии дополнительно содержит по меньшей мере один сложный

эфир глицерина и жирных кислот.

41. Изделие из минеральной ваты по п. 40, 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 (масла из земляного ореха), рапсового масла, включая масло канолы, сафлоровое масло, кунжутное масло, соевое масло, подсолнечное масло.

42. Изделие из минеральной ваты по п. 40 или 41, 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.

43. Изделие из минеральной ваты по пп. 23-42, где изделие из минеральной ваты изготавливают способом, который включает следующие стадии:

- приведение в контакт минеральных волокон со связующим в неотвержденном состоянии, и
- отверждение композиции связующего при температуре 150°C-250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C.

44. Применение стадии отверждения, характеризующейся температурой отверждения 150°C-250°C, такой как >150°C-250°C, такой как 175°C-225°C, в способе изготовления изделия из минеральной ваты, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденным связующим, свободным от формальдегида, где связующее в неотвержденном состоянии содержит

- по меньшей мере один белок в количестве ≥ 35 масс.%, таком как ≥ 40 масс.%, таком как ≥ 50 масс.%, таком как ≥ 70 масс.%, в расчете на общую массу твердых веществ компонентов связующего, и
- по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из силиконовых масел и силиконовых смол, и любых их смесей.