

**УКРАЇНА****(19) UA (11) 112010 (13) C2**
(51) МПК**C08L 3/02 (2006.01)****C08L 33/08 (2006.01)****C04B 26/06 (2006.01)****C04B 26/28 (2006.01)****ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ****(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2014 13548	(72) Винахідник(и): Кастро-Кабадо Марія Мерседес (ES), Касадо Домінгес Артуро Луїс (ES), Аснар Есіха Ана Ісабель (ES), Пі Масіас Марк (ES), Молінеро Аренас Алехандро (ES)
(22) Дата подання заявки: 28.06.2013	(73) Власник(и): УРСА ІНСУЛЕЙШН С.А., Paseo de Recoletos 3, E-28004 Madrid, Spain (ES)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.07.2016	(74) Представник: Кістерський Кирило Арсенійович, реєстр. №207
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12174362.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: GB1016105, A, 05.01.1966 CN101081742, A, 05.12.2007 WO02/088468, A2, 07.11.2002 US2010/326614, A1, 30.12.2010 DE4344670, A1, 29.06.1995
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 29.06.2012	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.03.2015, Бюл.№ 5	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.07.2016, Бюл.№ 13	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2013/063660, 28.06.2013	

(54) СПОЛУЧНЕ, ЩО НЕ МІСТИТЬ ФОРМАЛЬДЕГІД, І ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ІЗОЛЯЦІЙНИХ ВИРОБІВ ІЗ МІНЕРАЛЬНОЇ ВАТИ**(57) Реферат:**

Даний винахід належить до композиції нового зв'язуючого, що не містить формальдегід, для виробів із мінеральної вати, при цьому зазначена композиція зв'язуючого являє собою водну композицію, яка містить крохмаль, в якому 95 мас. % крохмалю або більше являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, і акриловий компонент. Даний винахід належить також до застосування зазначеної композиції зв'язуючого, що не містить формальдегід, для виробництва ізоляційних виробів із мінеральної вати. Нарешті, даний винахід належить до способу одержання композиції зв'язуючого, що не містить формальдегід, в якій дисперсію крохмалю, де 95 масових % крохмалю або більше являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, приводять у контакт з акриловим компонентом при температурі не більше 40 °С.

UA 112010 C2

Область техніки

Даний винахід відноситься до смол, що не містять формальдегід, і їх застосування для виробництва ізоляційних виробів із мінеральної вати з нульовим виділенням формальдегіду.

Рівень техніки

5 Вироби з мінеральної вати традиційно виготовляють шляхом склеювання мінеральних волокон за допомогою фенолоформальдегідних смол, що забезпечує перевагу щодо низьких витрат і гарних механічних властивостей, стабільності та водостійкості, яка передається готовим виробам. Найпоширеніші фенолоформальдегідні смоли для виготовлення мінеральної вати являють собою резولي, які одержують конденсацією формальдегіду та фенолу, що каталізується лугами, і з використанням великого молярного надлишку формальдегіду.

10 Основний недолік використовуваних фенолоформальдегідних смол полягає у повільному вивільненні формальдегіду з готових виробів у навколишнє середовище, що сприяє погіршенню якості повітря у приміщенні; це обумовлює інтерес до смол, що не містять формальдегід, для виробів із мінеральної вати. У даній області техніки описані різні альтернативні смоли.

15 Одна з альтернатив застосуванню фенолоформальдегідних смол у виробництві мінеральної вати являє собою складнополіефірні смоли на основі карбоксильованих полімерів. Найпоширеніші з них містять комбінацію одного акрилового (спів)полімеру й одного низькомолекулярного поліолу. Зазначена смола стверджується при високих температурах у кислотних умовах за рахунок утворення складноефірних зв'язків. Наприклад, у публікаціях EP 583086 (US 5763524), EP 0990729 A1 (US 6331350), US 6136916 і US 6221973 [Rohm&Haas] описане застосування поліакрилової кислоти й або гідроксиламінів (таких як триетаноламін), або гліцерину в якості перехреснозшиваючих агентів. У публікації US 5318990 [Owens Corning] запропоноване застосування полікарбоксилового полімеру та гліцерину або триметилпропану. У публікації US 6331350 [Johns Manville] описане сполучне, яке складається з полікарбоксилового полімеру та поліолу, такого як триетаноламін, при pH не більше 3,5. Інша група сполучних містить смоли на основі співполімерів акрилової кислоти. Наприклад, у публікації US 6071994 [BASF] описане застосування співполімерів на основі акрилової та малеїнової кислот і поліолів у якості перехреснозшиваючих агентів при pH менше 3,5. У публікації US 2010/0029160 [Georgia Pacific] описане застосування гідролізованого співполімеру малеїнового ангідриду та вінілової сполуки, такої як стирол, і мономерного поліолу в якості перехреснозшиваючого агента при pH більше 7. Акрилові смоли, перераховані вище, передають чудові механічні властивості виробам із мінеральної вати. На жаль, вартість зазначених смол приблизно у два-три рази вище, ніж стандартних фенольних смол, і це являє собою істотний недолік для їх застосування у промисловості. Крім того, акрилові смоли зазвичай мають технологічний недолік, який полягає у відносно високій в'язкості, що обмежує їхнє застосування для виготовлення виробів із мінеральної вати, що мають високу щільність.

Інша важлива група смол, що не містять формальдегіду, які зустрічаються в даній області техніки, відноситься до біосмол на основі вуглеводів і низькомолекулярних полікислот, таких як лимонна кислота, в якості перехреснозшиваючого агента. Зазначені смоли стверджуються при високих температурах у кислотних умовах, у багатьох випадках за рахунок утворення складноефірних зв'язків. Як правило, переважно використовувати розчинні у воді вуглеводи для полегшення переробки й стверджування смол. Одна з ілюстративних груп являє собою смоли на основі цукрів. Наприклад, у публікації WO 2009/19232 і US 2011/260094 [Knauf] описане сполучне, отримане за реакцією типу Майяра, що складається з відновлюючого цукру, попередника кислоти, отриманого з неорганічної солі, і джерела азоту. У публікації WO 2012/028810 [Isover] описана композиція сполучного, що складається з невідновлюючого цукру, такого як глюкоза, і однієї солі неорганічної кислоти та металу. У публікації WO 2010/139899 [Isover] описана композиція сполучного, що складається з сахариду, такого як глюкоза, і полі карбонової кислоти. Друга ілюстративна група складається з комбінації декстринів, отриманих при хімічній або ферментативній обробці нативних крохмалів. Наприклад, у публікації US 2005/0215153 A1 [Owens Corning] описане застосування декстрину в комбінації з перехреснозшиваючими агентами. У публікації WO 2011/044490 A1 описане застосування водорозчинних вуглеводів, що мають декстрозний еквівалент (DE) від 2 до 20, у комбінації з перехреснозшиваючими агентами. У публікації WO 2011/002730 A1 описане застосування модифікованих крохмалів зі ступенем полімеризації від 20 до 4000 одиниць у комбінації з перехреснозшиваючими агентами. У цій групі патентних заявок заявлено, що декстринізування з одержанням водорозчинних модифікованих крохмалів поліпшує технологічність сполучного за рахунок зниження його в'язкості та збільшення швидкості отверджування у присутності перехреснозшиваючих агентів. У публікаціях US 2008/108741 і WO 2008/053332 [Dynea] описані суміші водорозчинних крохмалів, що містять більше 80 масових % амілопектину та

полікарбоніву кислоту в якості перехреснозшиваючого агента. Біосмоли на основі поновлюваних поліолів забезпечують важливі переваги над синтетичними смолами, зокрема завдяки їх більш низькій вартості та кращому профілю стійкості. Однак ці біосмоли слід використовувати для мінеральних волокон у більш високій дозі у порівнянні з фенольними або акриловими смолами, оскільки механічні властивості, зокрема при старінні, які передають мінеральній ваті, зазвичай більш низькі, а також через більш високі втрати маси за рахунок термічного руйнування у процесі отверджування. Дійсно, процес отверджування зазначених біосмол вимагає суворого контролю температури у вузьких діапазонах. Це необхідно для досягнення підходящих механічних властивостей і щоб уникнути небажаного термічного руйнування.

Завданням даного винаходу є забезпечення сполучного, що не містить формальдегіду, яке є особливо коштовним для застосування у виробництві мінеральної вати завдяки чудовій міцності зв'язування, простоті виробництва та низькій вартості.

Додатковим завданням даного винаходу є забезпечення способу одержання нового сполучного, що не містить формальдегіду.

Короткий опис винаходу

Поставлене вище завдання вирішене за допомогою водної композиції сполучного, що не містить формальдегіду, яка містить

- крохмаль, в якому 95 або більше мас. % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, і

- один або більше акрилових компонентів.

Відповідно до переважного варіанта реалізації зазначене завдання вирішене за допомогою водної композиції сполучного, що не містить формальдегіду, у формі дисперсії, яка містить крохмаль, в якому 95 або більше мас. % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, і один або більше акрилових компонентів, при цьому зазначений акриловий компонент (-и) вибраний (-і) з групи, що складається з поліакрилової кислоти, співполімерів акрилової та малеїнової кислот, співполімерів етилен-ненасичених фрагментів, що містять щонайменше 10 мольних % акрилової кислоти, малеїнової кислоти або малеїнового ангідриду; солей будь-якого з попередніх (спів)полімерів, стверджуваних смол на основі будь-якого з попередніх (спів)полімерів, і їх сумішей.

Інше завдання даного винаходу полягає в забезпеченні виробу з мінеральної вати, який містить отверджене сполучне, що не містить формальдегіду, яке може бути виготовлене у відповідності з наступними технологічними стадіями:

- просочування мінеральних волокон виробу з мінеральної вати, що не містить сполучного, водною композицією сполучного у формі дисперсії, яка містить а) крохмаль, в якому 95 або більше мас. % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль; і б) один або більше акрилових компонентів, вибраних із групи, що складається з поліакрилової кислоти, співполімерів акрилової та малеїнової кислот, співполімерів етилен-ненасичених фрагментів, що містять щонайменше 10 мольних % акрилової кислоти, малеїнової кислоти або малеїнового ангідриду; солей будь-якого з попередніх (спів)полімерів, стверджуваних смол на основі будь-якого з попередніх (спів)полімерів, і їх сумішей, при цьому зазначені мінеральні волокна просочують шляхом розпилення водної композиції сполучного зі вмістом твердої речовини від 4 до 10 масових %, і

- отверджування водної композиції сполучного при температурі більше 100°C.

Автори даного винаходу зненацька виявили три синергетичних ефекти між нативним крохмалем, який не розчинний у воді, і акриловим компонентом, таким як акрилова смола або акрилові спів(полімери), які утворюють нове сполучне, що не містить формальдегіду, за даним винаходом, найбільш підходяще в якості сполучного для мінеральної вати:

- По-перше, міцність зв'язування, яка передається мінеральним волокнам зазначеною сумішшю, зберігається або навіть поліпшується у порівнянні з акриловими сполучними. Останнє особливо помітно під впливом «вологих» умов, які є прогностичними для поведінки нових сполучних при старінні. Отже, суміш цих двох компонентів у винятковому ступені поліпшує співвідношення «витрат до продуктивності» і довговічність нового сполучного.

- По-друге, в'язкість та стабільність нового сполучного є дуже підходящою, незважаючи на нерозчинність нативного крохмального компонента, завдяки ефекту диспергування та стабілізації, яким акриловий компонент наділяє нативний крохмаль. Це забезпечує можливість одержання дисперсій сполучного, що мають низьку в'язкість, які дуже підходять для подальшого нанесення на мінеральні волокна за допомогою розпилення.

- По-третє, стверджування нового сполучного може бути виконане при знижених температурах у порівнянні з іншими біосмолами на основі вуглеводів з високим DE типу

декстринів або цукрів, що призводить до істотної економії енергії. Додаткова перевага у порівнянні з біосмолами на основі вуглеводів з високим DE типу декстринів або цукрів полягає в тому, що процес стверджування нового сполучного не вимагає суворого контролю температури. Це обумовлене тим, що втрата маси за рахунок термічного руйнування нової смоли під час стверджування є незначною. Дійсно, виріб із мінеральної вати, виготовлений з новим сполучним, має характерний білуватий колір замість коричнюватого кольору виробів, виготовлених з вищезгаданими біосмолами.

Короткий опис креслень

Фігура 1 ілюструє сполучні властивості сполучних A-D за даним винаходом, нативного крохмалю Meritena 120 й акрилової смоли Aquaset BI700.

Фігура 2 ілюструє в'язкість сполучних A-D за даним винаходом й окремо акрилової смоли Aquaset BI700. В'язкість вимірювали на водних композиціях зі вмістом твердої речовини 50 масових %.

Фігура 3 ілюструє час седиментації для сполучних A-D за даним винаходом і дисперсії нативного крохмалю Meritena 120. Час седиментації вимірювали на водних композиціях зі вмістом твердої речовини 45 масових %.

Фігура 4 ілюструє модуль Юнга при вологих умовах для сполучних B і D за даним винаходом, а також для біосмоли на основі декстрази, описаної у публікації WO 2008/089851 A1 на сторінці 6.

Фігура 5 ілюструє втрату маси (ТГА, 10°C/хв, % втрати твердої речовини при 200°C) для сполучних B і D за даним винаходом, для акрилової смоли Aquaset BI700 і для біосмоли на основі декстрази, описаної у публікації WO 2008/089851 A1 на сторінці 6.

Композиція нового сполучного

Відповідно до даного винаходу нове сполучне, що не містить формальдегіду, являє собою водну композицію, яка містить щонайменше один крохмаль, в якому 95 масових % крохмалю або більше являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, і один або більше акрилових компонентів. Це означає, що нове сполучне, що не містить формальдегіду, за даним винаходом містить щонайменше один крохмаль, в якому від 95 до 100 масових % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, і один або більше акрилових компонентів. Переважно, сполучне, що не містить формальдегіду, знаходиться у водній композиції, яка містить щонайменше один крохмаль, в якому 99 або 100 масових % крохмалю або кількість у діапазоні між цими двома значеннями являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, і один або більше акрилових компонентів.

Композиція сполучного за даним винаходом є такою, що «не містить формальдегіду». Термін «не містить формальдегіду» відносно даної заявки означає, що композиція сполучного за даним винаходом по суті не містить формальдегіду та не виділяє його.

95 масових % крохмалю або більше, який використовують в якості першого компонента нового сполучного за даним винаходом, являє собою нативний крохмаль без якої-небудь хімічної модифікації. Він може бути отриманий з рослинних джерел, таких як кукурудза, картопля, пшениця, рис, кассава, соя або інші рослини з високим вмістом крохмалю. Нативні крохмалі зазвичай випускають у вигляді білих порошоків, які все ще містять невеликі кількості неуглеводних компонентів, таких як білки та солі. Вони також характеризуються вологістю приблизно від 10 до 15 масових %, яка може бути виміряна відповідно до методу в ISO 1666. У даній заявці масові % значення для нативного крохмалю відносяться до «сухого» нативного крохмалю без вмісту води.

Від 95 до 100 масових % крохмалю, який використовують в сполучному за даним винаходом, не розчинне у воді. Особливо переважно, щоб увесь крохмаль, який використовують у композиції сполучного за даним винаходом, був не розчинний у воді. Термін «не розчинний у воді», який використовується у даному документі, означає, що розчинність крохмалю становить менше 0,15 г на 100 г води при 20°C. Розчинність може бути виміряна наступним чином: готують однорідну дисперсію крохмалю у воді при 20°C, фільтрують її через стандартний лабораторний фільтрувальний папір з одержанням прозорого розчину та випарюють 100 г зазначеного прозорого розчину при 135°C протягом 120 хвилин з одержанням твердого залишку. Розчинність записують за масою твердого залишку в грамах, що міститься в 100 г прозорого розчину крохмалю.

Переважно, щоб нативні крохмалі, які містяться в сполучному за даним винаходом, мали декстрозний еквівалент (DE) менше 2, більш переважно - менше 1.

Необмежуючі приклади нативних крохмалів, які підходять для сполучного за даним винаходом, являють собою Meritena 120, Amyzet 150, Meritena 400 або Amyzet 500 виробництва Syral, маїсовий крохмаль виробництва Roquette або серію C*Gel виробництва Cargill.

Один або більше акрилових компонентів, які використовують в якості другого компонента нового сполучного, що не містить формальдегіду, за даним винаходом, являють собою стверджувану акрилову смолу, акриловий (спів)полімер або їх суміш.

В одному варіанті реалізації даного винаходу акриловий компонент, який використовують в якості компонента сполучного, що не містить формальдегіду, за даним винаходом, являє собою стверджувану акрилову смолу, описану в даній області техніки. Переважно, стверджувана акрилова смола містить щонайменше один акриловий (спів)полімер і поліол. Вона може необов'язково містити каталізатори етерифікації та/або модифікатори рН. Акриловий (спів)полімер являє собою співполімер етилен-ненасичених фрагментів, що містять щонайменше 10 мольних % акрилової кислоти, малеїнової кислоти або малеїнового ангідриду, і їх сумішей; переважно поліакрилову кислоту або співполімери акрилової та малеїнової кислот. Поліол являє собою алкан-поліол або алканоламіни з молекулярною масою менше 1000 г/моль, описані в даній області техніки, такі як триетаноламін, гліцерин, триметилпропан і т.п. Необмежуючі приклади стверджуваної акрилової смоли, яка підходить для нового сполучного, що не містить формальдегіду, за даним винаходом, являють собою Aquaset BI700 виробництва Dow Chemicals, Acrodur DS3530 виробництва BASF або серію Leaf Free виробництва Georgia Pacific.

В іншому варіанті реалізації даного винаходу акриловий компонент, який використовують в якості другого компонента нового сполучного, що не містить формальдегіду, за даним винаходом, являє собою акриловий (спів)полімер. Переважно, акриловий (спів)полімер являє собою співполімер етилен-ненасичених фрагментів, що містять щонайменше 10 мольних % акрилової кислоти, малеїнової кислоти або малеїнового ангідриду, і їх сумішей. Більш переважно, акриловий (спів)полімер являє собою поліакрилову кислоту або співполімери акрилової та малеїнової кислот. Акрилові (спів)полімери, як правило, випускають у вигляді водних розчинів, дисперсії або порошків, які можуть бути розчинені або дисперговані у воді механічним шляхом при температурах приблизно від 10 до 50°C. Необмежуючі приклади акрилових (спів)полімерів, які підходять для нового сполучного за даним винаходом, являють собою Syntran 8220 виробництва Interpolymer, Craymul 2154 виробництва Cray Valley або Acumer 1000 виробництва Dow Chemicals.

Якщо акриловий компонент, який використовують в якості другого компонента нового сполучного, що не містить формальдегіду, за даним винаходом, являє собою акриловий (спів)полімер, більш переважний варіант реалізації полягає в комбінуванні зазначеного акрилового (спів)полімеру щонайменше з одним перехреснозшиваючим агентом, таким як алкан-поліол або алканоламіни з молекулярною масою менше 1000 г/моль, описані в даній області техніки, такі як триетаноламін, гліцерин, триметилпропан і т.п.

Термін «водна композиція сполучного» при використанні в даній заявці означає композицію сполучного, яка складається з твердої речовини та води. Через нерозчинність у воді не розчинного у воді нативного крохмалю водна композиція сполучного, що не містить формальдегіду, за даним винаходом являє собою дисперсію.

Вміст твердої речовини у водних композиціях сполучного не обмежений спеціальним чином і залежить від передбачуваного застосування. Так, наприклад, для нанесення композиції сполучного у формі дисперсії на мінеральні волокна шляхом розпилення переважно, щоб композиція сполучного, що не містить формальдегіду, відповідно до даного винаходу мала вміст твердої речовини від 4 до 10 масових %. У цьому випадку особливо переважний вміст твердої речовини становить від 5 до 8 масових %. Можливі також інші способи нанесення водної композиції сполучного за даним винаходом, наприклад, намазування або занурення. У цих випадках можуть бути більш доречні інші діапазони вмісту твердої речовини. Так, наприклад, вміст твердої речовини від 15 до 30 масових %, наприклад, 20 масових %, може бути більш підходящим, якщо композицію сполучного наносять зануренням основи у водну композицію сполучного відповідно до даного винаходу. Винятково для цілей порівняння властивостей композицій сполучних у тексті представленого опису й у прикладах вибраний стандартний вміст твердої речовини, що становить 50 масових %.

Кількість нативного крохмалю та кількість акрилового компонента, які використовують у сполучному за даним винаходом, не обмежено спеціальним чином. Однак доцільно, щоб кількість нативного крохмалю становила від 10 до 95 масових % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного, кількість акрилового компонента становила від 5 до 90 масових % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного, а сума кількості нативного крохмалю та кількості акрилового компонента становила щонайменше 70 масових % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного.

Відповідно до іншого переважного варіанта реалізації дуже підходящі композиції сполучного у формі дисперсій з низькою в'язкістю одержують при вмісті нативного крохмалю від 25 до 80 масових % щодо загального вмісту твердої речовини, вмісті акрилового компонента від 75 до 20 масових % щодо загального вмісту твердої речовини, і при цьому сума кількості нативного крохмалю й акрилового компонента становить щонайменше 80% щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного.

Відповідно до більш переважного варіанта реалізації кількість нативного крохмалю становить від приблизно 60 до приблизно 90 масових % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного, кількість акрилового компонента становить від приблизно 10 до приблизно 40 масових % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного, а сума кількості нативного крохмалю й акрилового компонента становить щонайменше 70 масових % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного.

Представлений вище варіант реалізації охоплює композиції сполучного, які є економічно перспективними (акриловий компонент зазвичай є більш дорогим, ніж нативний крохмаль), і в той самий час після їх нанесення й стверджування на основах демонструють гарну міцність зв'язування в сухих і вологих умовах, а також гарні характеристики старіння.

Відповідно до іншого переважного варіанта реалізації композиція сполучного у формі дисперсії відповідно до даного винаходу має вміст нативного крохмалю від 25 до 50 масових % щодо загального вмісту твердої речовини, при цьому кількість акрилового компонента становить від 75 до 50 масових % відносного загального вмісту твердої речовини, а сума кількості нативного крохмалю та кількості акрилового компонента становить щонайменше 90 масових % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного. Такі композиції сполучного після нанесення й стверджування на основах забезпечують поліпшену міцність зв'язування у вологих умовах і поліпшені характеристики старіння зв'язаних продуктів у вологих умовах.

Відповідно до ще більш переважного варіанта реалізації композиція сполучного за даним винаходом містить також добавки, описані в даній області техніки, для поліпшення характеристик її застосування для мінеральної вати. Необмежуючі приклади добавок являють собою каталізatori етерифікації, такі як гіпофосфіт натрію, агенти регулювання pH, такі як сульфат амонію, гідрофобізуючі агенти, такі як силікони, знепилюючі агенти, такі як парафінові масла, агенти-промотори адгезії, такі як алкоксисилани, пом'якшувачі волокон, консерванти, барвники й інгібітори корозії. Переважно також, щоб нове сполучне додатково містило щонайменше один наповнювач або подовжувач ланцюга, такий як, але не обмежуючись цим, сечовина, цукри, меласса, лігносульфонати або таніни.

Не існує обмеження відносно pH композиції нового сполучного. Проте, переважно, щоб pH нового сполучного становив більше 2.

З урахуванням придатності в якості композиції сполучного для мінеральних волокон, особливо переважно, щоб композиція сполучного за даним винаходом мала наступну характеристику: якщо композиція сполучного має вміст твердої речовини 50 масових %, то в'язкість композиції сполучного становить менше 200 мПа·с при 20°C і переважно менше 50 мПа·с при 20°C.

Одержання нового сполучного

Спосіб одержання композиції сполучного, що не містить формальдегіду, відповідно до даного винаходу включає стадії:

(а) одержання дисперсії крохмалю у воді при температурі від 10 до 40°C, при цьому 95 масових % крохмалю або більше являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль;

(b) приведення дисперсії, отриманої на стадії (а), у контакт із одним або більше акриловими компонентами та, необов'язково, з додатковими добавками при температурі від 10 до 40°C.

Переважно, стадію диспергування (а) виконують при механічному перемішуванні до одержання однорідної суміші. Важливо виконувати цю стадію при температурі від 10 до 40°C і переважно - від 20 до 30°C. Цей діапазон температур є підходящим для диспергування крохмалю у воді та досить низьким, щоб запобігти «желатинізації» гранул крохмалю, яка у протилежному випадку призведе до збільшення в'язкості й утруднить переробку. Час диспергування не обмежений спеціальним чином, оскільки залежить від конкретного встаткування для диспергування.

Переважно, контактування на стадії (b) виконують при механічному перемішуванні до одержання однорідної суміші. Важливо виконувати зазначений процес приведення в контакт при температурі від 10 до 40°C і переважно - від 20 до 30°C, за вищезгаданими причинами. Крім того, цей діапазон температур є підходящим також для запобігання небажаного гідролізу та солюбілізації нативного крохмалю. Час контактування на стадії (b) не обмежений спеціальним

чином. Проте, переважно виконувати цю стадію менше ніж за 60 хвилин. При цих умовах можливо, наприклад, одержати композицію сполучного, яка має в'язкість менше 50 мПа·с при вмісті твердої речовини 50 масових %.

Щоб уникнути реакції передчасного дозрівання та/або желатинізації крохмалю та для збереження композиції сполучного у формі дисперсії з низькою в'язкістю, слід підтримувати температуру під час готування композиції сполучного за даним винаходом нижче 65°C, переважно нижче 50°C і найбільше переважно нижче 40°C. Відповідно до особливо переважного варіанта реалізації даного винаходу, температура під час процесу одержання композиції сполучного за даним винаходом не повинна підніматися вище кімнатної температури. Інакше кажучи, немодифікований нерозчинний нативний крохмаль наносять у тому вигляді, як є, на волокна в складі композиції сполучного. Потім композицію сполучного на волокнах висушують й отверджують при температурах вище 100°C.

Альтернативно, спосіб одержання композиції нового сполучного, що не містить формальдегіду, за даним винаходом може включати стадію диспергування крохмалю у водній суміші, яка містить акриловий компонент і, необов'язково, додаткові добавки, при температурі від 10 до 40°C, при цьому 95 масових % крохмалю або більше являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль.

Застосування нових сполучних для мінеральної вати

Нові сполучні, що не містять формальдегіду, за даним винаходом можуть бути використані в якості сполучної речовини для волокнистих основ, зокрема волокон мінеральної вати. Нове сполучне наносять на мінеральні волокна так, щоб вони просочилися. Переважно, зазначене нанесення здійснюють шляхом розпилення. Для цього застосування загальний вміст твердих речовин у композиції нового сполучного не обмежений спеціальним чином. Однак особливо доцільно застосовувати водну композицію сполучного, в якій вміст твердої речовини становить від 4 до 10 масових %. Кількість нового сполучного, яке наносять на мінеральні волокна, не обмежена спеціальним чином і підбирається залежно від типу виробу з мінеральної вати. Стандартна кількість висушеного сполучного, яке нанесене на волокна, знаходиться в діапазоні від 4 до 20 масових % висушеного сполучного щодо маси волокон мінеральної вати.

Потім просочені волокна збирають у камеру волокноосадження, а потім транспортують у піч для стверджування, де нове сполучне отверджують до затвердіння. Композицію сполучного за даним винаходом отверджують при температурах більше 100°C, переважно при температурі від 140°C до 180°C, наприклад, при 170°C, що менше, ніж температури стверджування, необхідні для біосполучних на основі цукру, описаних у даній області техніки. Наприклад, біосполучне, описане у публікації WO 2008/089851 A1 на сторінці 6, має температуру стверджування 190°C, як показано на Фігурі 4. Крім того, композиція нового сполучного за даним винаходом втрачає дуже малу кількість маси у процесі стверджування, переважно менше 1 % при 200°C. Це є дуже підходящим для збільшення ефективності сполучного, яку визначають як кількість твердої речовини сполучного після стверджування щодо кількості твердої речовини сполучного, нанесеного на мінеральні волокна. Напроти, біосполучні на основі цукру, описані в даній області техніки, втрачають значно більшу кількість маси. Це погіршує ефективність сполучного. Наприклад, біосполучне, описане у публікації WO 2008/089851 A1 на сторінці 6, втрачає приблизно 25% маси при 200°C.

Потім із мінеральної вати вирізають мат, формують його до кінцевих розмірів і впаковують. Виріб із мінеральної вати, який виготовлений з новим сполучним, може містити щонайменше один додатковий зовнішній шар, виготовлений з паперу, алюмінію, склополотна, або їх комбінацій. Отриманий виріб із мінеральної вати може бути використаний для цілей теплової або звукової ізоляції в будинках, трубопроводах, особливо в трубопроводах повітряного кондиціювання, в електроприладах, на кораблях, у літаках і космічних кораблях.

Приклади

Один приклад першого варіанта реалізації даного винаходу являє собою сполучне, отримане змішуванням нативного крохмалю Meritena 120 виробництва Syral й акрилової смоли Aquaset BI700 виробництва Dow Chemicals зі вмістом кожного 50 масових % щодо загального % сухої речовини. Meritena 120 являє собою нативний крохмаль, отриманий з кукурудзи, зі значенням DE, близьким до нуля, який продається у вигляді білуватого порошку зі вмістом вологи 12%. Aquaset BI700 являє собою акрилову смолу на основі поліакрилової кислоти та триетаноламіну, що випускається у вигляді водного розчину зі вмістом твердої речовини 55 масових %.

В 2,5-літрову круглодонну колбу завантажили 489 мл води та встановили механічну мішалку. Потім додали 511 грам порошку Meritena 120 і енергійно перемішували суміш протягом 30 хвилин при 20°C з одержанням однорідної дисперсії білого кольору зі вмістом твердої

речовини приблизно 45 масових %. Потім додали 818 грам Aquaset BI700 і перемішували суміш ще 10 хвилин при 20°C. Отримане сполучне С являло собою молочно-білу дисперсію зі вмістом твердої речовини приблизно 50 масових %, що складається з 50:50 суміші твердих речовин крохмалю й акрилового компонента.

- 5 Серія нових сполучних на основі сумішей Meritena 120 й Aquaset BI700 представлена в Таблиці 1. Всі вони можуть бути отримані таким самим чином за описаним вище способом, шляхом зміни співвідношень змішування обох компонентів.

Таблиця 1

Нові сполучні на основі сумішей нативного крохмалю Meritena 120 й акрилової смоли Aquaset BI700. Склад представлений в масових % щодо загального % твердої речовини

Склад	A	B	C	D
Meritena 120	20%	35%	50%	70%
Aquaset BI700	80%	65%	50%	30%

- 10 Міцність зв'язування нових сполучних A-D на мінеральних волокнах вимірювали у випробуванні розтягання-міцності за модулем Юнга паперу зі скловолокна, обробленого сполучним. Обробка паперу зі скловолокна складалася з просочування паперу зі скловолокна суспензією нового сполучного зі вмістом твердої речовини 20 масових % і стверджування протягом 3 хвилин при 170°C. Модуль, виміряний при цих умовах, позначений як модуль в «сухих» умовах. Вплив старіння на властивості зв'язування нових сполучних також оцінювали в наступному експерименті, що складався із занурення стверджуваних оброблених зразків паперу зі скловолокна у воду при 85°C на 10 хвилин, висушування та повторного вимірювання значення модуля Юнга у випробуванні розтягання-міцності. Модуль Юнга, виміряний в цих умовах, позначений як модуль у «вологих» умовах. На Фіг. 1 показані модулі Юнга, виміряні в «сухих» і «вологих» умовах для сполучних A-D, що складаються з сумішей нативного крохмалю Meritena 120 й акрилової смоли Aquaset BI700. Для порівняння представлені власні значення модуля Юнга нативного крохмалю Meritena 120 й акрилової смоли Aquaset BI700, виміряні за тих самих умов. Примітним є той факт, що міцність зв'язування нових сполучних у вологих умовах поліпшується у порівнянні з цим показником тільки для акрилової смоли або тільки для нативного крохмалю. Найкращі показники у вологих умовах продемонструвало сполучне B; тобто композиція приблизно з 35 масових % нативного крохмалю та 65% акрилового компонента. Сполучні властивості в «сухих» умовах для сполучних A-D дуже підходящі.

- Модуль Юнга вимірювали на смужках 25x75 мм паперу зі скловолокна типу Borosilicate GF/A виробництва Whatman International, просоченого сполучним та отвердженого так, як описано вище, за допомогою динамометра, встановленого на постійну швидкість розтягання 6 мм/хв.

- В'язкість нових сполучних вимірювали віскозиметром Brookfield зі шпинделем 1 при 20°C при вмісті твердої речовини 50 масових %. На Фіг. 2 показана в'язкість для сполучних A-D на основі сумішей нативного крохмалю Meritena 120 й акрилової смоли Aquaset BI700 зі вмістом твердих речовин 50 масових %. Для порівняння представлено власне значення в'язкості акрилової смоли Aquaset BI700 зі вмістом твердих речовин 50 масових %. Можна бачити, що всі сполучні A-D мають в'язкість менше 50 мПа·с при 20°C, що дуже вигідно для їх застосування при виробництві мінеральної вати. Крохмальний компонент робить суттєвий вплив на зниження в'язкості високов'язкого акрилового компонента.

- Стабільність дисперсій нових сполучних вимірювали візуально у випробуваннях седиментації як час до початку поділу фаз однорідної суміші при 20°C. На Фіг. 3 показаний час седиментації для сполучних A-D відповідно до даного винаходу, отриманих із сумішей нативного крохмалю Meritena 120 й акрилової смоли Aquaset BI700 при вмісті твердих речовин 45 масових %. Для порівняння представлений час седиментації однорідної дисперсії тільки нативного крохмалю Meritena 120 у воді. Можна бачити, що всі дисперсії сполучних A-D за даним винаходом мають поліпшену стабільність з часом седиментації більше 5 хвилин, у порівнянні з низькою стабільністю дисперсії нерозчинного нативного крохмалю у воді. Це також є дуже підходящим для застосування нових сполучних при виробництві мінеральної вати.

- Температуру стверджування нових сполучних порівняли з іншими біосмолами за допомогою відповідних значень модуля Юнга у вологих умовах. На Фігурі 4 показаний модуль Юнга у вологих умовах для сполучних B і D відповідно до даного винаходу на основі сумішей нативного крохмалю Meritena 120 й акрилової смоли Aquaset BI700, стверджуваних протягом 3 хвилин при 170°C. Для порівняння виміряли також модуль Юнга у вологих умовах для біосмоли, що

складається з декстрази (82%), лимонної кислоти (15%) й аміаку (3,1%) (див. WO 2008/089851 A1; сторінка 6). В останньому випадку біосмолу стверджували при 170°C і 190°C, в обох випадках по 3 хвилини. Можна бачити, що сполучні В і D відповідно до даного винаходу досягають механічної міцності вже при ствердженні при 170°C, тоді як зазначена біосмола потребує ствердження при 190°C для забезпечення достатньої механічної міцності.

Втрату маси в % при ствердженні нових сполучних вимірювали за допомогою ТГА (термогравіметричний аналіз), як відносно зменшення маси твердих речовин при 200°C, використовуючи швидкість нагрівання 10°C/хв. в атмосфері азоту. Це моделює максимальні температури, які зазвичайно впливають на смоли у процесі ствердження. На Фігурі 5 показана втрата маси для сполучних В і D відповідно до даного винаходу. Для порівняння показаний також % втрати маси для акрилової смоли Aquaset BI700 і біосмоли, що складається з декстрази (82%), лимонної кислоти (15%) й аміаку (3,1%) (описаної у патентній заявці WO 2008/089851 A1 на сторінці 8). Можна бачити, що втрата маси, виражена як відносно зменшення маси твердих речовин, для нових сполучних В і D склала менше 0,3%, як і для акрилової смоли, але значно менше, ніж для біосмоли на основі декстрази, для якої втрата маси становила до 25%.

Інші нові сполучні за даним винаходом представлені в Таблиці 2 разом з їх основними характеристиками. Всі вони можуть бути отримані відповідно до такого самого способу, як описаний вище для сполучного С.

Таблиця 2

Нові сполучні на основі сумішей нативного крохмалю й акрилового компонента. Склад виражений в масових % щодо загального % твердої речовини

Склад	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Meritena 120 ⁽¹⁾	20%	35%	50%	70%	46,5%				64%	60,5%
Маїсовий крохмаль ⁽²⁾						35%	50%	70%		
Aquaset BI700 ⁽³⁾	80%	65%	50%	30%	47%	65%	50%	30%		
Поліакрилова кислота ⁽⁴⁾									30%	27%
Триетаноламін									5%	4%
Гіпофосфіт натрію									1%	1%
Емульсія мінерального масла Hydrowax 296 ⁽⁵⁾					6%					7%
Епоксид-триметилсилан					0,5%					0,5%
Властивості										
Модуль в «сухих» умовах (Н/мм ²) ⁽⁶⁾	564	517	519	383	464	506	443	381	492	474
Модуль у «вологих» умовах (Н/мм ²) ⁽⁷⁾	279	314	242	194	210	92	72	153	26	151
В'язкість (МПа·с) ⁽⁸⁾	47	32	25	17	28	40	31	24	150	195

(1) Закупили в компанії Syral

(2) Закупили в компанії Roquette

(3) Закупили в компанії Dow Chemicals

(4) Закупили в компанії Sigma Aldrich. Молекулярна маса 8000 г/моль, при pH 2,5

(5) Закупили в компанії Sasol

(6) Скляний папір, просочений композицією зі вмістом твердої речовини сполучного 20 масових % та отверджений протягом 3 хвилин при 170°C.

(7) Скляний папір, просочений композицією зі вмістом твердої речовини сполучного 20 масових % та отверджений протягом 3 хвилин при 170°C, потім занурений у воду при 85°C на 10 хвилин і висушений.

(8) Brookfield, шпindel 1 при 20°C. При вмісті твердої речовини 50 масових %.

(9) ТГА, 10°C/хв. % втрати маси при 200°C залежно від вихідного масового % вмісту твердої речовини.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Водна композиція сполучного, що не містить формальдегід, у формі дисперсії, яка містить:

- крохмаль, в якому 95 або більше мас. % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль, і

10 - один або більше акрилових компонентів, вибраних із групи, яка складається з поліакрилової кислоти, співполімерів акрилової та малеїнової кислот, співполімерів етилен-ненасичених фрагментів, що містять щонайменше 10 % моль акрилової кислоти, малеїнової кислоти або малеїнового ангідриду; солей будь-якого з попередніх спів(полімерів), отверджуваних смол на основі будь-якого з попередніх (спів)полімерів і їх сумішей.

15 2. Композиція сполучного, що не містить формальдегід, за п. 1, яка **відрізняється** тим, що нативний крохмаль має DE (декстрозний еквівалент) менше 2.

3. Композиція сполучного, що не містить формальдегід, за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що кількість нативного крохмалю становить від 10 до 95 мас. % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного, кількість акрилового компонента становить від 5 до 90 мас. % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного, а сумарна кількість нативного крохмалю й акрилового компонента становить щонайменше 70 мас. % щодо загального вмісту твердої речовини в композиції сполучного.

20 4. Композиція сполучного, що не містить формальдегід, за п. 1, яка **відрізняється** тим, що акриловий компонент являє собою отверджувану водну смолу, яка містить щонайменше один акриловий (спів)полімер і один поліол, де:

- акриловий (спів)полімер являє собою поліакрилову кислоту або співполімер акрилової та малеїнової кислот, і

- поліол являє собою поліалканолі або алканоламіни з молекулярною масою менше 1000 г/моль.

30 5. Композиція сполучного, що не містить формальдегід, за п. 1, яка **відрізняється** тим, що акриловий компонент являє собою поліакрилову кислоту або співполімери акрилової та малеїнової кислот.

6. Композиція сполучного, що не містить формальдегід, за п. 5, яка додатково містить перехреснозшиваючий агент, такий як поліолі з молекулярною масою менше 1000 г/моль.

35 7. Композиція сполучного, що не містить формальдегід, за будь-яким із попередніх пунктів, яка додатково містить добавки, такі як каталізатори етерифікації, агенти для регулювання рН, гідрофобізуючі агенти, знепилюючі агенти, промотори адгезії, пом'якшувачі волокна, консерванти, барвники, інгібітори корозії, наповнювачі або подовжувачі ланцюга.

40 8. Застосування композиції сполучного, що не містить формальдегід, за будь-яким із пп. 1-7 для виробництва ізоляційних виробів із мінеральної вати.

9. Виріб із мінеральної вати, який містить отверджене сполучне, що не містить формальдегід, одержуваний у відповідності з наступними стадіями способу:

- просочування мінеральних волокон виробу з мінеральної вати, що не містить сполучного, водною композицією сполучного у формі дисперсії, що містить а) крохмаль, в якому 95 або більше мас. % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль; і б) один або більше акрилових компонентів, вибраних із групи, що складається з поліакрилової кислоти, співполімерів акрилової та малеїнової кислот, співполімерів етилен-ненасичених фрагментів, що містять щонайменше 10 мольних % акрилової кислоти, малеїнової кислоти або малеїнового ангідриду; солей будь-якого з попередніх (спів)полімерів, отверджуваних смол на основі будь-якого з попередніх (спів)полімерів, і їх сумішей, при цьому зазначені мінеральні волокна просочують шляхом розпилення водної композиції сполучного із вмістом твердої речовини від 4 до 10 мас. %, і

- отвердження водної композиції сполучного при температурі більше 100 °C.

55 10. Застосування виробу з мінеральної вати за п. 9 для теплової або звукової ізоляції в будинках, трубопроводах, електроприладах, у кораблях, літаках і космічних кораблях.

11. Спосіб одержання композиції сполучного, що не містить формальдегід, за будь-яким із пп. 1-7, який включає стадії:

(а) одержання дисперсії крохмалю у воді при температурі від 10 до 40 °C, при цьому 95 або більше мас. % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль;

(b) приведення дисперсії, отриманої на стадії (a), у контакт із акриловим компонентом і, необов'язково, з додатковими добавками при температурі від 10 до 40 °С.

12. Спосіб одержання композиції сполучного, що не містить формальдегід, за будь-яким із пп. 1-7, який містить диспергований крохмаль у водній суміші, що містить акриловий компонент, як визначено у п. 1, і, необов'язково, додаткові добавки, при температурі від 10 до 40 °С, при цьому 95 або більше мас. % крохмалю являє собою не розчинний у воді нативний крохмаль.

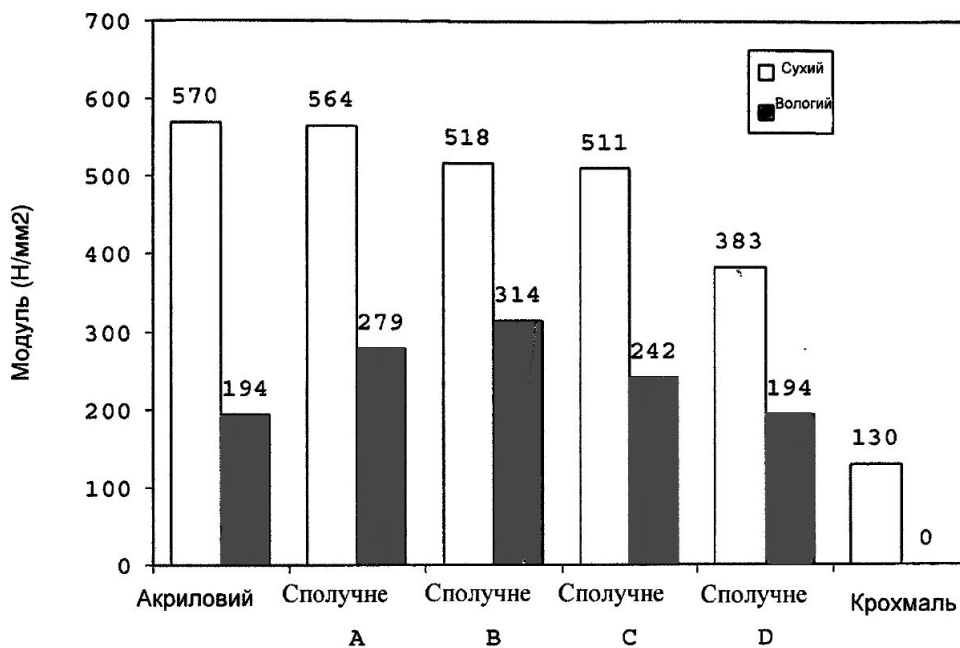


Fig.1

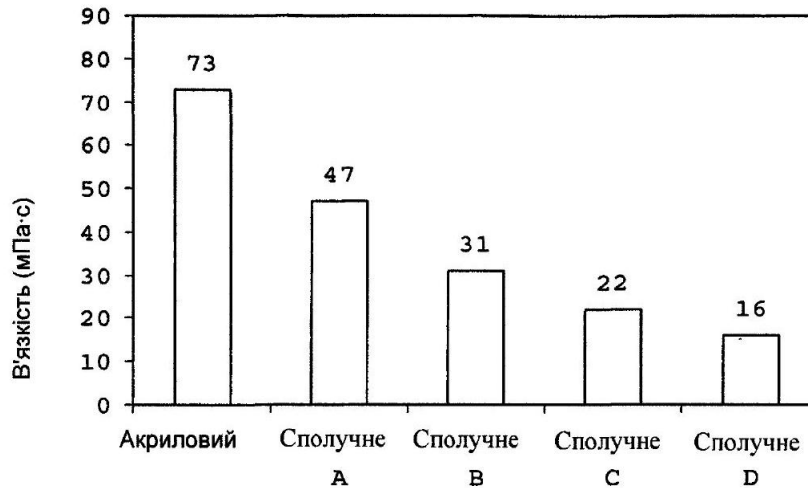
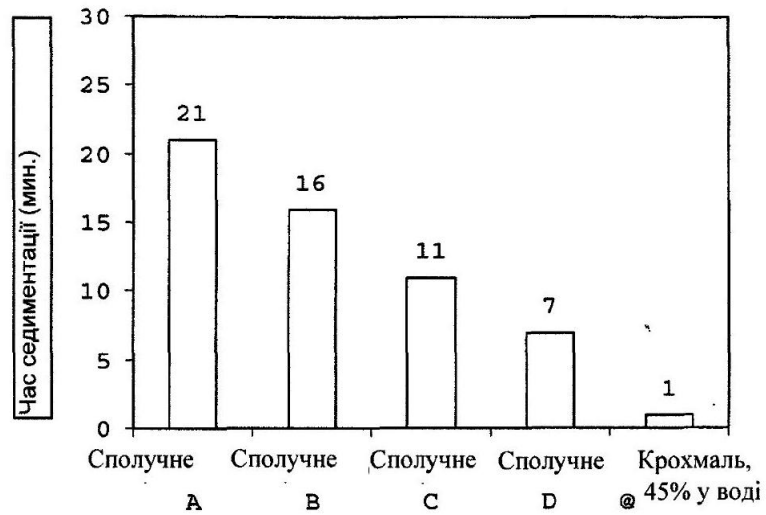
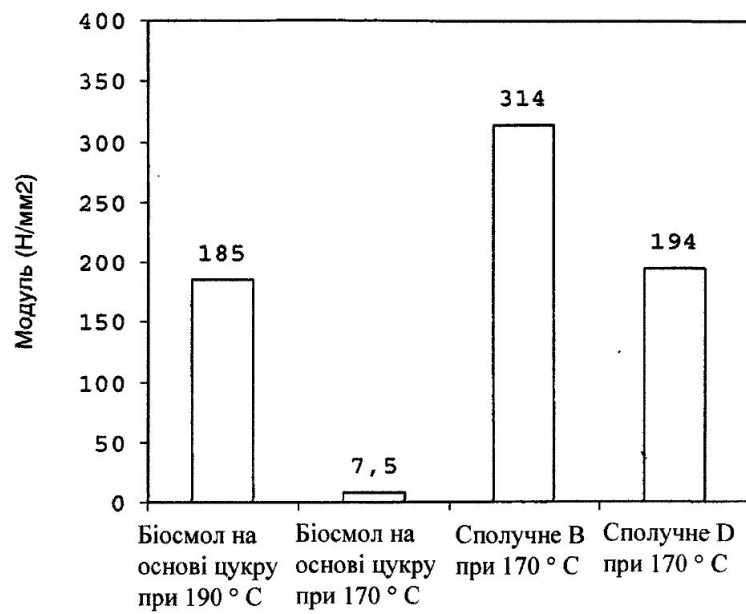


Fig.2



Фіг.3



Фіг.4

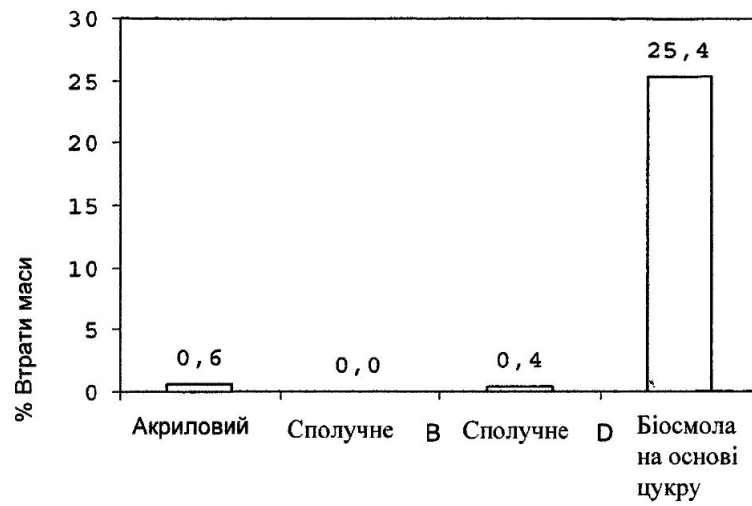


Fig.5

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601