

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202292821 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.11.29

(51) Int. Cl. C08H 7/00 (2011.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.12.30

(54) ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

(31) PCT/EP2020/059651

(32) 2020.04.03

(33) EP

(86) PCT/EP2020/088062

(87) WO 2021/197662 2021.10.07

(71) Заявитель:
РОКВУЛ А/С (DK)

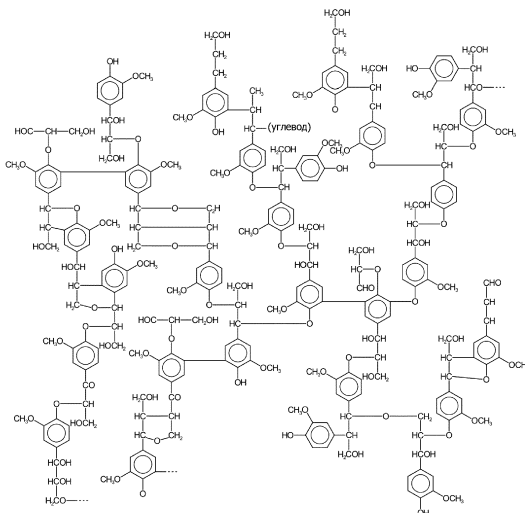
(72) Изобретатель:

Бартник Йоханссон Дорте, Николич
Мирослав (DK)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение направлено на водную композицию связующего, свободную от фенола и формальдегида.



202292821

A1

A1

202292821

ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к водной композиции связующего для минеральных волокон, способу получения изделия из связанного минерального волокна с использованием указанного связующего, изделию из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденным связующим, и к применению лигнинового компонента для изготовления композиции связующего.

Уровень техники

Изделия из минерального волокна обычно содержат искусственные стекловидные волокна (MMVF), такие как, например, стеклянные волокна, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковую вату, минеральную вату и каменную вату, которые связаны вместе отвержденным термореактивным полимерным материалом связующего. Для использования в качестве тепло- или звукоизоляционных изделий маты из связанного минерального волокна обычно производят путем превращения расплава, полученного из подходящих сырьевых материалов, в волокна традиционным способом, например, с помощью способа вращающейся чаши или с помощью способа каскадного ротора. Волокна выдувают в камеру волокноосаждения и при их переносе воздухом и все еще в горячем состоянии на них распыляют раствор связующего и случайным образом осаждают в виде мата или полотна на движущийся конвейер. Затем мат из волокна подают в печь отверждения, в которой нагретый воздух продувают через мат для отверждения связующего и жесткого связывания вместе минеральных волокон.

Ранее предпочтительными смолами связующего являлись фенолформальдегидные смолы, которые могут быть экономично изготовлены и могут быть наполнены мочевиной до использования в качестве связующего. Однако существующие и предложенные законопроекты направлены на снижение или исключение выбросов формальдегида, что привело к разработке связующих, свободных от формальдегида, таких как, например, композиции связующего на основе поликарбоксильных полимеров и полиолов или полиаминов, таких как раскрытые в EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5318990 и US-A-2007/0173588.

Другая группа связующих, не содержащих фенолформальдегидные смолы, представляет собой продукты реакции присоединения/отщепления алифатических и/или ароматических ангидридов с алканаминами, например, как раскрыто в WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 и WO 2006/061249. Эти композиции связующих являются водорастворимыми и обладают превосходными

связующими свойствам с точки зрения скорости отверждения и плотности при отверждении. В WO 2008/023032 раскрыты модифицированные мочевиной связующие такого типа, которые обеспечивают изделия из минеральной ваты, имеющие уменьшенное поглощение влаги.

Так как некоторые из исходных материалов, используемых при получении таких связующих, являются достаточно дорогостоящими химическими веществами, сохраняется потребность в получении связующих, свободных от формальдегида, которые можно производить экономичным образом.

Дополнительным эффектом, относящимся к ранее известным водным композициям связующего для минеральных волокон, является то, что по меньшей мере большинство исходных материалов, используемых для получения этих связующих, являются производными ископаемого топлива. В настоящее время потребители склонны предпочитать изделия, которые полностью или по меньшей мере частично производятся из возобновляемых материалов, и, следовательно, существует необходимость в обеспечении связующих для минеральной ваты, которые по меньшей мере частично произведены из возобновляемых материалов.

Дополнительным эффектом, относящимся к ранее известными водными композициям связующего для минеральных волокон, является то, что они содержат компоненты, являющиеся коррозионными и/или вредными. В данном случае необходимо принимать меры по защите оборудования, задействованного в производстве изделий из минеральной ваты, чтобы избежать коррозии, а также лицам, работающим с этим оборудованием, необходимо соблюдать меры безопасности. Это ведет к росту затрат и проблемам со здоровьем, и, следовательно, существует потребность в обеспечении композиций связующего для минеральных волокон с уменьшенным содержанием коррозионных и/или вредных материалов.

В последнее время был предложен ряд связующих для минеральных волокон, которые в значительной степени основаны на возобновляемых исходных материалах. Во многих случаях эти связующие, основанные в значительной степени на возобновляемых ресурсах, также являются свободными от формальдегида.

Однако многие из этих связующих по-прежнему являются сравнительно дорогостоящими, поскольку они основаны на сравнительно дорогостоящих основных материалах.

Тем временем были предложены связующие для минеральных волокон на основе лигнинных компонентов, которые были окислены, чтобы сделать их подходящими в качестве компонентов композиции связующего для минеральной ваты. Несмотря на то,

что достигаются очень хорошие связывающие свойства этими связующими для минеральной ваты на основе предварительно окисленных лигнинов, изготовление таких связующих все еще требует дополнительной стадии окисления лигниновых компонентов до их использования в качестве компонентов для композиций связующего. Эта стадия предварительного окисления, необходимая для использования лигниновых компонентов, в некоторой степени усложняет процесс изготовления таких связующих за счет увеличения времени реакции, снижения выхода и увеличивает затраты на такие связующие из-за дополнительных затрат на сырье, технологическое оборудование и персонал.

Раскрытие изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение композиции связующего, которая является особенно подходящей для связывания минеральных волокон, в которой в качестве сырья используются возобновляемые материалы, уменьшается или устраняется использование коррозионных и/или вредных материалов, и которая является недорогостоящей и быстрой с точки зрения получения.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение изделия из минеральной ваты, связанного такой композицией связующего.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение способа изготовления такого изделия из минеральной ваты.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает применение лигнинового компонента для изготовления композиции связующего для минеральной ваты.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечена водная композиция связующего для минеральных волокон, предпочтительно свободная от фенола и формальдегида, имеющая $\text{pH} \geq 8$, содержащая:

- компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечена водная композиция связующего для минеральных волокон, предпочтительно свободная от фенола и формальдегида, имеющая $\text{pH} \geq 8$, содержащая:

- компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов;

- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу M_w , составляющую 500 или менее.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения обеспечен способ получения изделия из связанного минерального волокна, который включает стадию контактирования минеральных волокон с водной композицией связующего, описанной выше.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минеральной ваты, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденной композицией связующего в соответствии с настоящим изобретением.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения обеспечено применение лигнинового компонента, представленного в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющего содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов, для изготовления композиции связующего для минеральной ваты.

В частности, в соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения обеспечено применение лигнинового компонента, представленного в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющего содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов, для изготовления композиции связующего для минеральной ваты, при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу M_w , составляющую 500 или менее.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно получить изделие из минеральной ваты, содержащее минеральные волокна, связанные связующим, образованным в результате отверждения композиции связующего, при этом указанная композиция связующего может быть получена из недорогостоящих возобновляемых материалов, в форме лигнинового компонента, который не требует стадии окисления перед использованием в композиции связующего, в значительной степени не содержит или содержит лишь в незначительной степени какие-либо коррозионные и/или вредные вещества.

Предпочтительные варианты осуществления изобретения

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечена водная композиция связующего для минеральных волокон, предпочтительно свободная от фенола и формальдегида, имеющая $pH \geq 8$, содержащая:

- компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечена водная композиция связующего для минеральных волокон, предпочтительно свободная от фенола и формальдегида, имеющая $\text{pH} \geq 8$, содержащая:

- компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

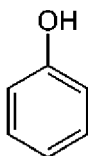
при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу M_w , составляющую 500 или менее.

В предпочтительном варианте осуществления связующие в соответствии с настоящим изобретением являются свободными от формальдегида.

Для целей настоящей заявки термин «свободны от формальдегида» предназначен для характеристики изделия из минеральной ваты, в котором выброс формальдегида из изделия из минеральной ваты составляет ниже 5 $\text{мкг/м}^2/\text{ч}$, предпочтительно ниже 3 $\text{мкг/м}^2/\text{ч}$. Предпочтительно испытание проводят в соответствии с ISO 16000 для испытаний на выброс альдегидов.

В предпочтительном варианте осуществления связующие в соответствии с настоящим изобретением свободны от фенола.

Для целей настоящей заявки термин «свободны от фенола» означает, что водная композиция связующего содержит фенол



в количестве $\leq 0,25$ масс.%, такое как $\leq 0,1$ масс.%, такое как $\leq 0,05$ масс.%, в расчете на общую массу водной композиции, имеющей содержание сухого твердого связующего 15 масс.%.

В одном варианте осуществления композиция связующего не содержит добавленного формальдегида.

В одном варианте осуществления композиция связующего не содержит добавленного фенола.

Компонент (i)

Компонент (i) представлен в форме одного или более крафт-лигнинов и имеет содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов.

Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза являются тремя основными органическими соединениями в клеточной стенке растений. Лигнин можно рассматривать как клей, скрепляющий волокна целлюлозы. Лигнин содержит как гидрофильные, так и гидрофобные группы. Это второй по распространенности природный полимер в мире, уступающий только целлюлозе, и, по оценкам, он составляет 20-30% от общего количества углерода, содержащегося в биомассе, которое составляет более 1 миллиарда тонн во всем мире.

На фиг. 1 показан участок из возможной структуры лигнина.

Крафт-процесс вводит тиоловые группы, стильбен, в то время как некоторые углеводы остаются. Сульфат натрия также присутствует в качестве примеси из-за осаждения лигнина из варочной жидкости серной кислотой, но потенциально его можно избежать, изменив способ выделения лигнина. Крафт-процесс приводит к большому количеству фенольных гидроксильных групп, и этот лигнин растворим в воде, когда эти группы ионизированы (pH выше ~10).

Коммерческие крафт-лигнины обычно имеют более высокую чистоту, чем лигносульфонаты. Среднечисленная молекулярная масса составляет 800-6000 г/моль.

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание групп карбоновой кислоты от 0,15 до 0,6 ммоль/г в расчете на сухую массу крафт-лигнинов.

В одном варианте осуществления компонент (i) представлен в форме одного или более крафт-лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее менее 1,8 групп на макромолекулу с учетом средневзвешенной M_n компонента (i), такое как ... менее 1,4, такое как менее 1,1, такое как менее 0,7.

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание азота $\leq 1,2$ масс.%, такое как $\leq 0,5$ масс.%, такое как $\leq 0,3$ масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание фенольных ОН-групп от 2,0 до 5,0 ммоль/г, такое как от 2,0 до 4,0 ммоль/г, такое как от 2,5 до 3,5 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов.

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание алифатических ОН-групп от 0,7 до 3,0 ммоль/г, такое как от 0,7 до 2,5 ммоль/г, такое как от 1,0 до 2,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов.

В одном варианте осуществления водная композиция связующего содержит компонент (i) в количестве от 50 до 98 масс.%, таком как от 65 до 98 масс.%, таком как от 80 до 98 масс.%, в расчете на сухую массу компонентов (i), (ii) и (iii).

Для целей настоящего изобретения содержание функциональных групп лигнина определяют с использованием ^{31}P ЯМР в качестве метода характеристики.

Подготовку образцов для ^{31}P ЯМР проводят с использованием 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолана (TMDP) в качестве реагента фосфитилирования и холестерина в качестве внутреннего стандарта. Интеграция соответствует работе Granata and Argyropoulos (J. Agric. Food Chem. 43:1538–1544.)

Для целей настоящего изобретения среднечисленную молекулярную массу определяют с использованием УФ-детектора при длине волны 280 нм с 0,1 М NaOH в качестве элюента и набора полистиролсульфонатных стандартов.

Компонент (ii)

Компонент (ii) представлен в форме одного или более сшивающих агентов.

В одном варианте осуществления компонент (ii) содержит в одном варианте осуществления один или более сшивающих агентов, выбранных из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

Бета-гидроксиалкиламидные сшивающие агенты представляют собой отверждающие агенты для макромолекул с кислотными функциональными группами. Они образуют твердую, прочную, коррозионностойкую и стойкую к растворителям сшитую полимерную сеть. Считается, что бета-гидроксиалкиламидные сшивающие агенты отверждают в результате реакции этерификации с образованием множества сложноэфирных связей. Гидроксильная функциональность бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов должна составлять в среднем по меньшей мере 2, предпочтительно больше 2 и более предпочтительно 2-4, чтобы получить оптимальную реакцию отверждения.

Сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, представляют собой полимеры, содержащие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и, как правило, сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, могут быть легко получены путем полимеризации производного оксазолина. Патент US 6818699 B2 раскрывает такой способ.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из многофункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой одно или более эпоксисоединений с молекулярной массой более 500, таких как эпоксицированное масло на основе триглицеридов жирных кислот, или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловые полимеры с низкой T_g, таких как виниловые полимеры с низкой T_g, таких как простой полиэфир с низкой T_g, который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, такие как бета-гидроксиалкиламидные группы.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в форме жирных амидов.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из диметоксиэтаналя, гликолевого альдегида, глиоксалево́й кислоты.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС).

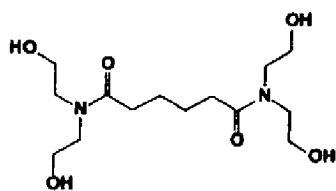
В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в форме многофункциональных карбодиимидов, таких как алифатические многофункциональные карбодиимиды.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в форме азиридинов, таких как CX100, NeoAdd-Pax 521/523.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (HMMM).

Примерами таких соединений являются Picassian XL 701, 702, 725 (Stahl Polymers), такие как ZOLDINE® XL-29SE (Angus Chemical Company), такие как CX300 (DSM), такие как Carbodilite V-02-L2 (Nissinbo Chemical Inc.).

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой Primid XL552, который имеет следующую структуру:



Primid XL-552

Компонент (ii) также может представлять собой любую смесь вышеупомянутых соединений.

В одном варианте осуществления композиция связующего по настоящему изобретению содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 50 масс.%, такое как от 4 до 20 масс.%, такое как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Компонент (iii) композиции связующего

Необязательно и предпочтительно композиция связующего может содержать компонент (iii). Компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных сахаров, таких как сорбит, эритрит, глицерин, моноэтиленгликоля, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, полимеров на акриловой основе со свободными карбоксильными группами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксильными группами, полиамидов, амидов, такие как карбамид/мочевина, или любых их смесей.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из карбонатов, таких как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактонов, лактамов, лактидов, соединений со структурой, подобной лигнину, таких как ванилин, ацетосирингон, растворителей, используемых в качестве коалесцирующих агентов, таких как эфиры спиртов, поливиниловый спирт.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более нереакционноспособных пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, гидрогенизированных сахаров, фталатов и/или других сложных эфиров, растворителей, используемых в качестве

коалесцирующих агентов, таких как эфиры спиртов, акриловые полимеры, поливиниловый спирт.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представляет собой один или более реакционноспособных пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из карбонатов, таких как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактонов, лактамов, лактидов, ди- или трикарбоновых кислот, таких как адипиновая кислота или молочная кислота и/или ванилиновая кислота, и/или феруловая кислота, полиуретановых дисперсий, акриловых полимеров со свободными карбоксильными группами, соединений со структурой, подобной лигнину, таких как ванилин, ацетосирингон.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из жирных спиртов, одноатомных спиртов, таких как пентанол, стеариловый спирт.

В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля и/или триэтаноламина.

Еще одним неожиданным аспектом настоящего изобретения является то, что использование пластификаторов, имеющих температуру кипения более 100°C, в частности, 140-320°C, значительно улучшает механические свойства изделий из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением, хотя, с учетом их точки кипения, вполне вероятно, что эти пластификаторы будут, по меньшей мере частично, испаряться во время отверждения связующих, находящихся в контакте с минеральными волокнами.

В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, имеющих температуру кипения более 100°C, такую как 100-380°C, такую как 110-350°C, более предпочтительно 120-300°C, более предпочтительно 140-250°C.

Считается, что эффективность этих пластификаторов в композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением связана с эффектом повышения подвижности лигнинов в процессе отверждения. Считается, что повышенная подвижность лигнинов в процессе отверждения способствует эффективному сшиванию. Также считается, что присутствие пластификатора предотвращает потерю адгезии к волокнам на начальных стадиях отверждения, сохраняя лигнин в каучукоподобном состоянии (выше его T_g).

В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит один или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу 150-50000 г/моль, в

частности, 150-4000 г/моль, более конкретно 150-1000 г/моль, предпочтительно 150-500 г/моль, более предпочтительно 200-400 г/моль.

В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит один или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу 4000-25000 г/моль, в частности, 4000-15000 г/моль, более конкретно 8000-12000 г/моль.

В одном варианте осуществления компонент (iii) способен образовывать ковалентные связи с компонентом (i) и/или компонентом (ii) в процессе отверждения. Такой компонент не будет испаряться и останется в составе композиции, но будет эффективно изменен, чтобы не вызывать нежелательных побочных эффектов, например, поглощение воды отвержденным изделием. Неограничивающими примерами такого компонента являются капролактон и полимеры на основе акрила со свободными карбоксильными группами.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из группы, состоящей из жирных спиртов, одноатомных спиртов, таких как пентанол, стеариловый спирт.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, такие как этоксилаты бутанола, такие как бутокситриглицоль.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пропиленгликолей.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более сложных эфиров гликоля.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из адипинатов, ацетатов, бензоатов, циклобензоатов, цитратов, стеаратов, сорбатов, себацинатов, азелатов, бутиратов, валератов.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из производных фенола, таких как алкил- или арилзамещенные фенолы.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из силанолов, силоксанов.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, сульфонов, таких как алкиларилсульфонаты, таких как алкилсульфонаты, фосфатов, таких как триполифосфаты, таких как трибутилфосфаты.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одной или более гидроксикислот.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамида, бензамида, амидов жирных кислот, таких как амиды таллового масла.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из соединений четвертичного аммония, таких как триметилглицин, дистеарилдиметиламмония хлорид.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из растительных масел, таких как касторовое масло, пальмовое масло, льняное масло, талловое масло, соевое масло.

В одном варианте осуществления компонент (iii) находится в форме таллового масла.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из гидрогенизированных масел, ацетилированных масел.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более метиловых эфиров жирных кислот.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкилполиглюкозидов, глюконамидов, аминоглюкозамидов, сложных эфиров сахарозы, сложных эфиров сорбитана.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов в форме полиолов, таких как глицерин, такой как 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представляет собой триэтаноламин.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, гидроксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, триэтаноламина или любых их смесей.

Неожиданно было обнаружено, что включение пластификаторов в композиции связующего по настоящему изобретению значительно улучшает механические свойства изделий из минерального волокна по настоящему изобретению.

Термин «пластификатор» относится к веществу, которое добавляют к материалу, чтобы сделать материал более мягким, более гибким (за счет снижения температуры стеклования T_g) и более легким в обработке.

Компонент (iii) также может представлять собой любую смесь вышеупомянутых соединений.

В одном варианте осуществления компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 60, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.% в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 60, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.% в расчете на сухую массу компонентов (i), (ii) и (iii).

Композиция связующего для минеральных волокон, содержащая компоненты (i) и (ii)

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на композицию связующего для минеральных волокон, содержащую:

- компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов;

- компонент (ii) в форме одного или более модификаторов, предпочтительно при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу M_w , составляющую 500 или менее.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что отличные связывающие свойства также могут быть достигнуты двухкомпонентной системой, которая содержит компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов, и компонент (ii) в форме одного или более модификаторов, и необязательно любой из других компонентов, упомянутых выше и ниже.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой модификатор в форме одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из

эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксидированное масло на основе триглицерида жирной кислоты, или одного или более эластичных олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой T_g , такой как виниловый полимер с низкой T_g , такой как полиэфир с низкой T_g , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы, такие как бета-гидроксиалкиламидные группы.

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой один или более модификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов.

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой один или более модификаторов, выбранных из алифатических многофункциональных карбодиимидов.

Компонент (iia) также может представлять собой любую смесь вышеупомянутых соединений.

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что превосходные связывающие свойства, достигаемые композицией связующего для минеральных волокон, содержащей компоненты (i) и (iia), и необязательно дополнительные компоненты, по меньшей мере частично обусловлены эффектом, состоящим в том, что модификаторы, используемые в качестве компонентов (iia), по меньшей мере частично выполняют функцию пластификатора и сшивающего агента.

В одном варианте осуществления композиция связующего содержит компонент (iia) в количестве от 1 до 60 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, таком как от 6 до 12 масс. %, в расчете на сухую массу компонента (i).

Другие компоненты

В некоторых вариантах осуществления композиция связующего по настоящему изобретению содержит дополнительные компоненты.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из неорганических кислот, таких как серная кислота, сульфаминовая кислота, азотная кислота, борная кислота, гипофосфористая кислота и/или фосфорная кислота, и/или любых их солей, таких как гипофосфит натрия, и/или аммонийных солей, таких как аммонийные соли серной кислоты, сульфаминовой кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, гипофосфористой кислоты и/или фосфорной кислоты, и/или полифосфата натрия (STTP), и/или метафосфата

натрия (STMP), и/или оксихлорида фосфора. Присутствие такого катализатора может улучшить отверждающие свойства композиций связующего в соответствии с настоящим изобретением.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из кислот Льюиса, которые могут принимать электронную пару от донорного соединения, образующего аддукт Льюиса, таких как ZnCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sn}[\text{N}(\text{SO}_2\text{-n-C}_8\text{F}_{17})_2]_4$.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из хлоридов металлов, таких как KCl , MgCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 и SnCl_2 , или их аддуктов, таких как аддукты AlCl_3 , такие как аддукты BF_3 , такие как комплекс BF_3 с этиламином.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из металлоорганических соединений, таких как катализаторы на основе титаната и катализаторы на основе олова.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из хелатирующих агентов, таких как переходные металлы, такие как ионы железа, ионы хрома, ионы марганца, ионы меди, и/или из пероксидов, таких как органические пероксиды, такие как пероксид дикумила.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из фосфитов, таких как алкилфосфиты, таких как арилфосфиты, таких как трифенилфосфит.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из группы третичных аминов, таких как трис-2,4,6-диметиламинотетрагидро-2H-пиримидин-2-илфенол.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент (iv) в форме одного или более силанов.

В одном варианте осуществления компонент (iv) находится в форме одного или более агентов сочетания, таких как органofункциональные силаны.

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из группы, состоящей из органofункциональных силанов, таких как первичный или вторичный амино-функционализированные силаны, эпокси-функционализированные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпокси-функционализированные силаны, метакрилат-

функционализованные силаны, алкил- и арил-функционализованные силаны, мочевино-функционализованные силаны или винил-функционализованные силаны.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит компонент (v) в виде одного или более компонентов, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, таких как KOH, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, таких как Ca(OH)_2 , таких как Mg(OH)_2 , таких как амины или любые их соли.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент в форме мочевины, в частности, в количестве от 5 до 40 масс.%, таком как от 10 до 30 масс.%, от 15 до 25 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит дополнительный компонент (vi) в форме одного или более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов.

В одном варианте осуществления компонент (vi) выбран из группы, состоящей из силикона, образованного из основной цепи, образованной из органосилоксановых остатков, в частности, дифенилсилоксановых остатков, алкилсилоксановых остатков, предпочтительно диметилсилоксановых остатков, несущих по меньшей мере одну гидроксильную, карбоксильную или ангидридную группу, аминогруппу, эпоксидную или виниловую функциональную группу, способную реагировать с по меньшей мере одним из компонентов композиции связующего, и предпочтительно присутствует в количестве от 0,025 до 15 масс.%, предпочтительно от 0,1 до 10 масс.%, более предпочтительно от 0,3 до 8 масс.%, в расчете на твердые вещества связующего.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением не содержит окисленный аммиаком лигнин (AOL).

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент в форме одного или более углеводородных масел.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент в форме одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы, восстанавливающих сахаров, в частности, декстрозы, полиуглеводов и их смесей, предпочтительно декстринов и мальтодекстринов, более предпочтительно глюкозных сиропов и более предпочтительно глюкозных сиропов с показателем эквивалента

декстрозы DE от 30 до менее 100, таким как DE = 60 до менее 100, например, DE = 60-99, например, DE = 85-99, например, DE = 95-99.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент в форме одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы и восстанавливающих сахаров, в количестве от 5 до 50 масс.%, таком как от 5 до менее 50 масс.%, таком как от 10 до 40 масс.%, таком как от 15 до 30 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В контексте настоящего изобретения композиция связующего, имеющая содержание сахара 50 масс.% или более в расчете на общую сухую массу компонентов связующего, считается связующим на сахарной основе. В контексте настоящего изобретения композиция связующего, имеющая содержание сахара менее 50 масс.% в расчете на общую сухую массу компонентов связующего, считается связующим на несакхарной основе.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент в форме одного или более поверхностно-активных веществ, которые находятся в форме неионных и/или ионных эмульгаторов, таких как полиоксиэтилены (4) лауриловый эфир, такие как как соевый лецитин, такие как додецилсульфат натрия.

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением состоит по существу из:

- компонента (i) в форме одного или более лигнинов, выбранных из группы, состоящей из:

- крафт-лигнинов, имеющих содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов, и/или

- компонента (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;

- компонента (iii) в форме одного или более пластификаторов;

- компонента (iv) в форме одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны;

- необязательно компонента в форме одного или более соединений, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как KOH, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как Ca(OH)₂, такие как Mg(OH)₂, таких как амины, или любые их соли;

- необязательно компонента в форме мочевины;

- необязательно компонента в форме одного или более реакционноспособных или неакционноспособных силиконов;

- необязательно одного или более углеводородных масел;

- необязательно одного или более поверхностно-активных веществ;

- воды.

Способ получения изделия из минерального волокна

Настоящее изобретение также относится к способу получения изделия из минерального волокна путем связывания минерального волокна композицией связующего.

Соответственно, настоящее изобретение также направлено на способ получения изделия из минерального волокна, который включает стадии контактирования минерального волокна с композицией связующего, содержащей:

- компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и/или натриевых лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 0,9 ммоль/г, такое как от 0,15 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,15 до 0,9 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов и/или натриевых лигнинов;

- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;

- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

предпочтительно при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу M_w , составляющую 500 или менее.

Отверждение

Полотно отверждается за счет химической и/или физической реакции компонентов связующего.

В одном варианте осуществления отверждение происходит в устройстве для отверждения.

В одном варианте осуществления отверждение проводят при температуре от 100 до 300°C, такой как 170-270°C, такой как 180-250°C, такой как 190-230°C.

В одном варианте осуществления отверждение происходит в обычной печи отверждения для производства минеральной ваты, работающей при температуре от 150 до 300°C, такой как 170-270°C, такой как 180-250°C, такой как 190-230°C.

В одном варианте осуществления отверждение происходит в течение времени от 30 секунд до 20 минут, таком как от 1 до 15 минут, таком как от 2 до 10 минут.

В типичном варианте осуществления отверждение происходит при температуре 150-250°C в течение времени от 30 секунд до 20 минут.

Процесс отверждения может начинаться сразу после нанесения связующего на волокна. Отверждение определяется как процесс, при котором композиция связующего подвергается физической и/или химической реакции, которая в случае химической реакции обычно увеличивает молекулярную массу соединений в композиции связующего и тем самым увеличивает вязкость композиции связующего, обычно до тех пор, когда композиция связующего достигает твердого состояния.

В одном варианте осуществления отверждение связующего, находящегося в контакте с минеральными волокнами, происходит в тепловом прессе.

Отверждение связующего, находящегося в контакте с минеральными волокнами в тепловом прессе, имеет особое преимущество, которое позволяет производить изделия с высокой плотностью.

В одном варианте осуществления процесс отверждения включает сушку под давлением. Давление может быть приложено путем продувки воздуха или газа через/над смесью минеральных волокон и связующего.

Изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением

Настоящее изобретение также относится к изделию из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденной композицией связующего, как описано выше, т.е. в контакте с отвержденным связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, описанной выше.

Используемые минеральные волокна могут представлять собой любые искусственные стекловидные волокна (MMVF), такие как, например, стеклянные волокна, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковые волокна, волокна из горных пород и каменные волокна, и другие. Эти волокна могут присутствовать в виде изделия в форме ваты, т.е. как изделия в форме каменной ваты.

Композиция волокна/расплава

Искусственные стекловидные волокна (MMVF) могут иметь любой подходящий оксидный состав.

Волокна могут представлять собой стеклянные волокна, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковые волокна или волокна из горных пород, или каменные волокна. Волокна предпочтительно относятся к типам, широко известным как волокна из горных пород, каменные или шлаковые волокна, наиболее предпочтительно каменные волокна.

Каменные волокна обычно содержат следующие оксиды, в массовых процентах:

SiO₂: от 30 до 51

CaO: от 8 до 30

MgO: от 2 до 25

FeO (включая Fe₂O₃): от 2 до 15

Na₂O+K₂O: не более 10

CaO+MgO: от 10 до 30

В предпочтительных вариантах осуществления MMVF имеют следующие уровни содержания элементов, рассчитанные как оксиды в масс. %:

SiO₂: по меньшей мере 30, 32, 35 или 37; не более 51, 48, 45 или 43

Al₂O₃: по меньшей мере 12, 16 или 17; не более 30, 27 или 25

CaO: по меньшей мере 8 или 10; не более 30, 25 или 20

MgO: по меньшей мере 2 или 5; не более 25, 20 или 15

FeO (включая Fe₂O₃): по меньшей мере 4 или 5; не более 15, 12 или 10

FeO+MgO: по меньшей мере 10, 12 или 15; не более 30, 25 или 20

Na₂O+K₂O: ноль или по меньшей мере 1; не более 10

CaO+MgO: по меньшей мере 10 или 15; не более 30 или 25

TiO₂: ноль или по меньшей мере 1; не более 6, 4 или 2

TiO₂+FeO: по меньшей мере 4 или 6; не более 18 или 12

B₂O₃: ноль или по меньшей мере 1; не более 5 или 3

P₂O₅: ноль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5

другие: ноль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5

MMVF, изготовленные с помощью способа по изобретению, предпочтительно имеют состав в масс. %:

SiO₂ от 35 до 50

Al₂O₃ от 12 до 30

TiO₂ до 2

Fe₂O₃ от 3 до 12

CaO от 5 до 30

MgO до 15

Na₂O от 0 до 15

K₂O от 0 до 15

P₂O₅ до 3

MnO до 3

B₂O₃ до 3

Другой предпочтительный состав для MMVF представляет собой следующий, в масс. %:

SiO₂ от 39 до 55%, предпочтительно от 39 до 52%

Al_2O_3 от 16 до 27%, предпочтительно от 16 до 26%

CaO от 6 до 20%, предпочтительно от 8 до 18%

MgO от 1 до 5%, предпочтительно от 1 до 4,9%

Na_2O от 0 до 15%, предпочтительно от 2 до 12%

K_2O от 0 до 15%, предпочтительно от 2 до 12%

R_2O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) от 10 до 14,7%, предпочтительно от 10 до 13,5%

P_2O_5 от 0 до 3%, предпочтительно от 0 до 2%

Fe_2O_3 (всего железа) от 3 до 15%, предпочтительно от 3,2 до 8%

B_2O_3 от 0 до 2%, предпочтительно от 0 до 1%

TiO_2 от 0 до 2%, предпочтительно от 0,4 до 1%

другие от 0 до 2,0%

Стекланные волокна обычно содержат следующие оксиды, в массовых процентах:

SiO_2 : от 50 до 70

Al_2O_3 : от 10 до 30

CaO : не более 27

MgO : не более 12

Стекланные волокна также могут содержать следующие оксиды, в массовых процентах:

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: от 8 до 18, в частности, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ больше, чем $\text{CaO} + \text{MgO}$

B_2O_3 : от 3 до 12.

Некоторые композиции стеклнного волокна могут содержать Al_2O_3 : менее 2%.

Подходящие способы формирования волокна и последующие стадии изготовления изделия из минерального волокна являются способами известного уровня техники. Как правило, связующее распыляют сразу после фибриллирования минерального расплава на находящиеся в воздухе минеральные волокна. Водную композицию связующего обычно наносят в количестве от 0,1 до 18%, предпочтительно от 0,2 до 8% по массе изделия из связанного минерального волокна в расчете на сухое вещество.

Полотно из минерального волокна с покрытием, нанесенным распылением, обычно отверждают в печи отверждения потоком горячего воздуха. Поток горячего воздуха может быть направлен на полотно из минерального волокна снизу, сверху или с чередующихся направлений в характерных зонах по длине печи отверждения.

Как правило, печь отверждения работает при температуре от примерно 150°C до примерно 300°C, такой как 170-270°C, такой как 180-250°C, такой как 190-230°C. Обычно время нахождения в печи отверждения составляет от 30 секунд до 20 минут, такое как от 1 до 15 минут, такое как от 2 до 10 минут, в зависимости, например, от плотности изделия.

В типичном варианте осуществления изделие из минерального волокна по настоящему изобретению отверждают при температуре 150°C-250°C в течение времени от 30 секунд до 20 минут.

При необходимости полотно из минеральной ваты может быть подвергнуто процессу придания формы перед отверждением. Изделие из связанного минерального волокна, выходящее из печи отверждения, может быть разрезано до желаемого размера, например, в форме мата. Таким образом, изготовленные изделия из минерального волокна могут быть в форме, например, тканых и нетканых материалов, матов, холстов, плит, листов, пластин, полос, рулонов, гранулятов и других формованных изделий, которые находят применение, например, в виде теплоизоляционных или звукоизоляционных материалов, материалов для гашения вибрации, строительных материалов, изоляции фасадов, армирующих материалов для кровельных и напольных покрытий, в качестве фильтрующего материала и в других применениях.

В соответствии с настоящим изобретением также возможно изготавливать композиционные материалы путем объединения изделия из связанного минерального волокна с подходящими композитными слоями или слоями ламината, такими как, например, металл, стеклянные отделочные панели и другие тканые или нетканые материалы.

Плотность изделий из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением обычно составляет от 6 до 250 кг/м³, предпочтительно от 20 до 200 кг/м³. Потери при прокаливании (LOI) изделий из минерального волокна обычно составляют от 0,3 до 18,0%, предпочтительно от 0,5 до 8,0%.

Хотя водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением особенно подходит для связывания минеральных волокон, она в равной степени может быть использована в других применениях, типичных для связующих и адгезивных агентов, например, в качестве связующего для формовочного песка, ткани из стекловолокна, композитов, формованных изделий, покрытий, таких как клеи для металла.

В альтернативном варианте осуществления связующие, описанные выше, также могут представлять собой связующие для изделий, отличных от изделий из минеральной ваты. В одном варианте осуществления композиции связующего, описанные выше, представляют собой композиции связующего, предназначенные для связывания изделий из древесины.

Соответственно, настоящее изобретение также направлено на композицию связующего, в частности, для изделий из древесины, содержащую компоненты (i), (ii) и (iii), предпочтительно с оговорками, определенными выше.

Применение лигнинового компонента для изготовления композиции связующего

Настоящее изобретение также направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более крафт-лигнинов и обладающего свойствами, описанными выше для компонента (i), для изготовления композиции связующего для минеральной ваты.

В одном варианте осуществления композиция связующего свободна от фенола и формальдегида.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более крафт-лигнинов, обладающего свойствами компонента (i), описанного выше, для изготовления композиции связующего для минеральной ваты, предпочтительно свободной от фенола и формальдегида, при этом эта композиция связующего дополнительно содержит компоненты (ii) и (iii), как определено выше, предпочтительно при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу M_w , составляющую 500 или менее.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более крафт-лигнинов, обладающего свойствами компонента (i), описанного выше, для изготовления композиции связующего, предпочтительно свободной от фенола и формальдегида, при этом композиция связующего дополнительно содержит компонент (iia), как определено выше.

Настоящее изобретение также направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более крафт-лигнинов, обладающего свойствами, описанными выше для компонента (i), для изготовления композиции связующего для изделий из древесины.

В одном варианте осуществления композиция связующего свободна от фенола и формальдегида.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более крафт-лигнинов, обладающего свойствами компонента (i), описанного выше, для изготовления композиции связующего для изделий из древесины, предпочтительно свободной от фенола и формальдегида, при этом эта композиция связующего дополнительно содержит компоненты (ii) и (iii), как определено выше, предпочтительно при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу M_w , составляющую 500 или менее.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более крафт-лигнинов, обладающего свойствами компонента (i), описанного выше, для изготовления композиции связующего, предпочтительно свободной от фенола и формальдегида, при этом композиция связующего дополнительно содержит компонент (iia), как определено выше.

Примеры

Примеры А. Лабораторные испытания

В следующих примерах несколько связующих, подпадающих под определение по настоящему изобретению, изготавливали и сравнивали со связующими предшествующего уровня техники.

Следующие свойства определяли для связующих в соответствии с настоящим изобретением и связующих в соответствии с предшествующим уровнем техники, соответственно:

Содержание твердых веществ связующего компонента

Содержание каждого из компонентов в заданном растворе связующего до отверждения основано на безводной массе компонентов.

Крафт-лигнин был предоставлен компанией UPM как BioPiva100™ в виде сухого порошка с содержанием сухого вещества 67%. Primid XL552 был предоставлен компанией EMS-CHEMIE AG, силан (Momentive VS-142, активность 40%) был предоставлен компанией Momentive и для упрощения считался 100%. NH₄OH 24,7% был предоставлен компанией Univar и использован в поставляемой форме. PEG 200, мочевины, гранулы KOH, 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан были предоставлены компанией Sigma-Aldrich и для упрощения считались безводными.

Твердые вещества связующего

Содержание связующего после отверждения называется «твердыми веществами связующего».

Образцы каменной ваты в форме дисков (диаметр: 5 см, высота 1 см) вырезали из каменной ваты и подвергали термообработке при 580°C в течение по меньшей мере 30 минут для удаления всех органических веществ. Содержание твердых веществ в смеси связующего измеряли, распределяя образец смеси связующего (около 2 г) по прошедшему термообработке диску из каменной ваты в контейнере из оловянной фольги. Массу контейнера из оловянной фольги, содержащего диск из каменной ваты, определяли до и сразу после добавления смеси связующего. Обеспечивали два таких диска из каменной ваты с нанесенной смесью связующего в контейнерах из оловянной фольги, которые затем нагревали при 200°C в течение 1 часа. После охлаждения и выдерживания при комнатной

температуре в течение 10 минут образцы взвешивали и определяли содержание твердых веществ связующего как среднее из двух результатов.

После этого связующее с нужным содержанием твердых веществ может быть получено путем разведения с использованием необходимого количества воды и 10% водного раствора силана (Momentive VS-142).

Исследования механической прочности

Испытания брусков

Механическую прочность связующего исследовали в испытаниях брусков. Для каждого связующего изготавливали 16 брусков из смеси связующего и гранул каменной ваты, образованных при формовочном производстве каменной ваты.

Образец такого раствора связующего с содержанием сухого вещества 15% (16,0 г) хорошо перемешивали с гранулами (80,0 г). Затем полученную смесь наливали в четыре отсека в термостойкой силиконовой форме для получения небольших брусков (4×5 отсеков на форму; размер верхней части отсека: длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см; размер нижней части отсека: длина = 5,3 см, ширина = 2,2 см, высота отсека = 1,1 см). Смеси, помещенные в отсеки, далее плотно прижимали плоским металлическим бруском подходящего размера для создания ровных поверхностей брусков. Таким образом из каждого связующего получали 16 брусков. Полученные бруски затем отверждали, как правило, при 225°C. Время отверждения составляло 1 час. После охлаждения до комнатной температуры бруски осторожно извлекали из контейнеров. Пять брусков подвергали старению на водяной бане при 80°C в течение 3 часов.

После сушки в течение 3 дней подвергнутые старению бруски, а также пять не подвергнутых старению брусков переламывали в испытании на 3-точечный изгиб (скорость при испытании: 10,0 мм/мин, уровень разрыва: 50%, номинальная сила: 30 Н/мм², опорное расстояние: 40 мм, максимальный прогиб 20 мм, номинальный модуль упругости 10000 Н/мм²) на приборе Bent Tram для исследования их механической прочности. Бруски помещали в прибор «верхней поверхностью» вверх (т.е. поверхностью с длиной = 5,6 см, шириной = 2,5 см).

Пример связующего, эталонное связующее (фенолформальдегидная смола, модифицированная мочевиной, фенол-мочевина-формальдегидный резол)

Это связующее представляет собой фенолформальдегидную смолу, модифицированную мочевиной, фенол-мочевина-формальдегидный резол.

Фенолформальдегидную смолу получали путем реакции 37% водного раствора формальдегида (606 г) и фенола (189 г) в присутствии 46% водного раствора гидроксида калия (25,5 г) при температуре реакции 84°C, чему предшествовало нагревание со

скоростью приблизительно 1°C в минуту. Реакцию продолжали при 84°C до тех пор, пока кислотостойкость смолы не достигла 4 и большая часть фенола не израсходовалась. Затем добавляли мочевины (241 г) и смесь охлаждали.

Кислотостойкость (АТ) показывает, во сколько раз данный объем связующего можно разводить кислотой без помутнения смеси (осаждения связующего). Для определения критерия остановки при получении связующего использовали серную кислоту, и кислотостойкость ниже 4 означала завершение реакции связующего.

Для измерения АТ получали титрующий раствор путем разведения 2,5 мл конц. серной кислоты (>99%) 1 л ионообменной воды. Затем 5 мл исследуемого связующего титровали при комнатной температуре данным титрующим раствором, поддерживая связующее в движении путем встряхивания его вручную; при желании можно использовать магнитную мешалку и магнитный стержень. Титрование продолжали до появления в связующем легкого помутнения, не исчезающего при встряхивании связующего.

Кислотостойкость (АТ) рассчитывается путем деления количества кислоты, использованного для титрования (мл), на количество образца (мл):

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

С использованием полученной модифицированной мочевиной фенолформальдегидной смолы готовили связующее, добавляя 25% водный раствор аммиака (90 мл) и сульфата аммония (13,2 г), а затем воду (1,30 кг).

Далее измеряли твердые вещества связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана для исследования механической прочности (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силана из твердых веществ связующего).

Пример связующего, эталонное связующее (связующее на основе лигнина, окисленного щелочью)

В реактор объемом 6000 л загружали 3267 кг воды, а затем 287 кг аммиачной воды (24,7%). Затем медленно добавляли 1531 кг Lignin UPM BioPiva 100 в течение периода времени от 30 до 45 минут. Смесь нагревали до 40°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Через 1 час проверяли на наличие нерастворимого лигнина. Это может быть сделано путем проверки раствора на стеклянной пластине или на приборе Хегмана. Нерастворимый лигнин виден в виде мелких частиц в коричневом связующем. Во время стадии растворения раствор лигнина изменяет цвет с коричневого на блестящий черный. После полного растворения лигнина добавляли 1 литр пеногасящего агента (Skumdæmper 11-10 от NCÅ-Verodan). Температуру партии поддерживали при 40°C. Затем

начинали добавление 307,5 кг 35% пероксида водорода. Пероксид водорода дозировали со скоростью 200-300 л/ч. Первую половину пероксида водорода добавляли со скоростью 200 л/ч, после чего скорость дозирования увеличивали до 300 л/ч.

Во время добавления пероксида водорода температуру в реакционной смеси контролировали путем нагревания или охлаждения таким образом, чтобы была достигнута конечная температура реакции 65°C.

Конечное изделие анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточный H₂O₂.

60 г этого окисленного лигнина (18,2% твердых веществ) смешивали с 1,4 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 2,8 г PEG200 (100% твердых веществ). Добавляли 0,6 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 17,4 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для испытания механических свойств в испытаниях брусков.

Композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением

В дальнейшем входные номера примера связующего соответствуют входным номерам, используемым в таблицах 1-1 - 1-4.

Крафт-лигнин растворяли в 2-литровом сосуде по следующей методике. Смешивали 645 мл воды и 100 мл NH₄OH (24,7%), после чего медленно добавляли 255 г лигнина (BioPiva100™) в течение 5 минут при перемешивании. Эту смесь перемешивали в течение двух часов при 60°C. Полученный таким образом крафт-лигнин использовали в следующих примерах.

Часть раствора также была высушена вымораживанием и охарактеризована с использованием ³¹P ЯМР. Распределение функциональных групп представлено в таблице 1 и на фиг. 2. На фиг. 2 представлены ³¹P ЯМР-спектры крафт-лигнина, растворенного в аммиаке и высушенного вымораживанием.

Таблица 1

Образец	Концентрация (ммоль/г)		
	Алифатические ОН	Фенольные ОН	Кислотные ОН
Крафт-лигнин, растворенный в аммиаке и высушенный вымораживанием	1,65	3,07	0,31

Пример 6

К 60,0 г раствора крафт-лигнина (15,9% твердых веществ) добавляли 2,9 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и смешивали с 0,6 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 19 г воды с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для испытания на механические свойства в испытаниях брусков.

Пример 12

К 60,0 г раствора крафт-лигнина (15,9% твердых веществ) добавляли 0,7 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 2,5 г PEG200 (100% твердых веществ) и смешивали с 0,5 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 4,5 г воды с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для испытания на механические свойства в испытаниях брусков.

Пример 18

К 60,0 г раствора крафт-лигнина (15,9% твердых веществ) добавляли 2,1 г primid XL552 (100% твердых веществ) и 2,5 г PEG200 (100% твердых веществ) и смешивали с 0,6 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 12,3 г воды с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для испытания на механические свойства в испытаниях брусков.

Пример 24

К 60,0 г раствора крафт-лигнина (15,9% твердых веществ) добавляли 2,9 г 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропана (100% твердых веществ) и смешивали с 0,8 г воды с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для испытания на механические свойства в испытаниях брусков.

Пример 28

К 60,0 г раствора крафт-лигнина (15,9% твердых веществ) добавляли 1,7 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 2,9 г 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропана (100% твердых веществ) и смешивали с 0,6 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 9,3 г воды с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для испытания на механические свойства в испытаниях брусков.

Пример 30

К 60,0 г раствора крафт-лигнина (15,9% твердых веществ) добавляли 1,7 г Primid XL552 (100% твердых веществ), 1,3 г PEG200 (100% твердых веществ) и 1,3 г мочевины (100% твердых веществ) и смешивали с 0,6 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 10,1 г воды с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для испытания на механические свойства в испытаниях брусков.

Механические свойства представлены в таблицах 1.1-1.4. Для упрощения количества всех остальных компонентов пересчитаны на 100 г сухого порошка лигнина.

Как видно из таблицы 1.1, комбинация сшивающего агента (Primid XL 552) и пластификатора (PEG 200) необходима для достижения высоких механических свойств (прочность в не подвергнутом старению состоянии и в подвергнутом старению состоянии в испытаниях брусков), которые являются такими же хорошими или лучше по сравнению с эталонным связующим (13,15,18 против 4 и 9 против эталонного связующего).

В таблице 1.2 показано, что могут быть использованы различные пластификаторы (15 против 28) или комбинация пластификаторов (28 против 30), и что предпочтительным пластификатором является PEG 200.

В таблице 1.3 показано, что при необходимости добавление силана может способствовать достижению прочности после старения на том же уровне, что и прочность после старения эталонных связующих.

В таблице 1.4 показано, что может быть использовано единственное основание (31) или комбинация оснований в разных соотношениях (32 и 33) для достижения одинаково хороших механических свойств.

Таблица 1.1

Композиция связующего	Эталонное связующее (фенол-формальдегидная смола, модифицированная мочевинной)	Эталонное связующее (связующее на основе лигнина, окисленного щелочью)	1	2	4	5	6	7	9	10	11	12	13	15	18
Крафт-лигнины, г сухой порошок лигнина			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PEG 200 (г)			0	0	0	0	0	0	26	40	26	26	26	26	26
1,1,1 трис(гидроксиметил) пропан (г)															
мочевина (г)															
Primid XL552 (г)			0	12,4	17,4	22,3	30	45	0	0	5	7,4	12,4	17,4	22,3
NH ₄ OH (г)			15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
KOH (г)															
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе 40% активности			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Свойства связующего															
Механическая прочность, Не подвергнутые старению (Н), испытания брусков	350	270	20	10	20	50	70	90	40	100	50	140	210	280	340
Механическая прочность, Подвергнутые старению (Н), испытания брусков	150	130	0	0	10	30	40	50	20	20	30	120	150	190	220
Температура отверждения, °С	200	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225

Таблица 1.2

Композиция связующего	15	16	17	24	25	26	27	28	29	30
Крафт-лигнины, г сухого порошка лигнина	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PEG 200 (г)	26	26	26						13	13
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)				30	30	40	30	30		
мочевина (г)									13	13
Primid XL552 (г)	17,4	23	23	0	0	0	17,4	17,4	17,4	17,4
NH ₄ OH (г)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
KOH (г)										
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе 40% активности	0,5	0	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5
Свойства связующего										
Механическая прочность, Не подвергнутые старению (Н), испытания брусков	280	250	280	30	60	80	150	190	150	220
Механическая прочность, Подвергнутые старению (Н), испытания брусков	190	130	190	20	20	30	70	120	70	140
Температура отверждения, °С	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225

Таблица 1.3

Композиция связующего	Эталонное связующее (фенол-формальдегидная смола, модифицированная мочевинной)	Эталонное связующее (связующее на основе лигнина, окисленного щелочью)	3	4	8	9	16	17	27	28	29	30
Крафт-лигнины, г сухого порошка лигнина			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PEG 200 (г)			0	0	26	26	26	26			13	13
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)									30	30		
мочевина (г)											13	13
Primid XL552 (г)			17,4	17,4	0	0	23	23	17,4	17,4	17,4	17,4
NH ₄ OH (г)			15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
KOH (г)												
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе 40% активности			0	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5
Свойства связующего												
Механическая прочность, Не подвергнутые старению (Н), испытания брусков	350	270	20	20	40	40	250	280	150	190	150	220
Механическая прочность, Подвергнутые старению (Н), испытания брусков	150	130	10	10	10	20	130	190	70	120	70	140
Температура отверждения, °C	200	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225

Таблица 1.4

Композиция связующего	31	32	33
Крафт-лигнины, г сухого порошка лигнина	100	100	100
PEG 200 (г)	26	26	26
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)			
мочевина (г)			
Primid XL552 (г)	20	20	20
NH ₄ OH (г)	20	10	10
KOH (г)		3,5	1,7
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе 40% активности	0,5	0,5	0,5
Свойства связующего			
Механическая прочность, Не подвергнутые старению (Н), испытания брусков	320	290	310
Механическая прочность, Подвергнутые старению (Н), испытания брусков	220	170	180
Температура отверждения, °С	225	225	225

В целом это означает, что может быть получена композиция связующего, свободная от фенола и формальдегида, с высоким содержанием возобновляемого материала на основе лигнина, которая обладает механическими свойствами, сравнимыми с эталонными системами, и может быть изготовлена более простым и менее дорогостоящим способом.

Примеры получения

Сравнительный пример 1

Это связующее представляет собой фенолформальдегидную смолу, модифицированную мочевиной, фенол-мочевина-формальдегидный резол.

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

Кислотостойкость (АТ) показывает, во сколько раз данный объем связующего можно разводить кислотой без помутнения смеси (осаждение связующего). Для определения критерия остановки при получении связующего использовали серную кислоту, и кислотостойкость ниже 4 означала завершение реакции связующего.

Для измерения АТ получали титрующий раствор путем разведения 2,5 мл конц. серной кислоты (>99%) 1 л ионообменной воды. Затем 5 мл исследуемого связующего титровали при комнатной температуре данным титрующим раствором, поддерживая

связующее в движении путем встряхивания его вручную; при желании можно использовать магнитную мешалку и магнитный стержень. Титрование продолжали до тех пор, пока не появится легкое помутнение, не исчезающее при встряхивании связующего.

Кислотостойкость (АТ) вычисляли путем деления количества кислоты, использованного для титрования (мл), на количество образца (мл):

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

С использованием полученной модифицированной мочевиной фенолформальдегидной смолы готовили связующее, добавляя 25% водн. раствора аммиака (90 л) и сульфата аммония (13,2 кг), а затем воду (1300 кг).

Затем измеряли твердые вещества связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана для исследования механической прочности (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силана из твердых веществ связующего).

Связующее из этого сравнительного примера использовали для получения изделия из каменной ваты высокой плотности, 100 мм, 145 кг/м³. Температуру печи отверждения устанавливали на 275°C.

Сравнительный пример 2

В реактор объемом 6000 л загружали 3267 кг воды, а затем 287 кг аммиачной воды (24,7%). Затем медленно добавляли 1531 кг Lignin UPM BioPiva 100 в течение периода времени от 30 до 45 минут. Смесь нагревали до 40°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Через 1 час проверяли на наличие нерастворимого лигнина. Это можно сделать, проверив раствор на стеклянной пластине или на приборе Хегмана. Нерастворимый лигнин виден в виде мелких частиц в коричневом связующем. На стадии растворения раствор лигнина изменит цвет с коричневого на блестящий черный.

После полного растворения лигнина добавляли 1 литр пеногасящего агента (Skumdæmper 11-10 от NCÅ-Verodan). Температуру партии поддерживали при 40°C.

Затем начинали добавление 307,5 кг 35% пероксида водорода. Пероксид водорода дозировали со скоростью 200-300 л/ч. Первую половину пероксида водорода добавляли со скоростью 200 л/ч, после чего скорость дозирования увеличивали до 300 л/ч.

Во время добавления пероксида водорода температуру в реакционной смеси контролировали путем нагревания или охлаждения таким образом, чтобы была достигнута конечная температура реакции 65°C.

Конечное изделие анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточный H₂O₂.

1500 кг этого окисленного лигнина (18,2% твердых веществ) смешивали с 36 кг Primid XL552 (100% твердых веществ) и 71 кг PEG200 (100% твердых веществ). В конце добавляли 1,5 кг силана (Momentive VS-142 40% активности) и перемешивали. Полученное таким образом связующее использовали для испытаний в производстве минеральной ваты.

Связующее из этого сравнительного примера использовали для производства изделия из каменной ваты высокой плотности, 100 мм, 145 кг/м³. Температуру печи отверждения устанавливали на 275°C.

Сравнительный пример 3

Сравнительный пример 3 выполняли также, как сравнительный пример 1, однако температуру печи отверждения устанавливали на 240°C.

Сравнительный пример 4

Сравнительный пример 4 выполняли также, как сравнительный пример 2, однако температуру печи отверждения устанавливали на 240°C.

Пример 1. Изделие из каменной ваты изготавливали с использованием связующего из примера 1 при температуре печи отверждения, установленной на 275°C.

Смешивали 1182 л воды и 96 л NH₄OH (24,7%), после чего медленно добавляли 512,0 кг лигнина (UPM Biopiva 100) в течение 30 минут при сильном перемешивании. Нагревание смеси до 60°C использовали для содействия солюбилизации. Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерения pH. После солюбилизации добавляли и смешивали 208 кг раствора Primid XL552 (предварительно приготовленного 31 масс.% раствора в воде) и 90 кг PEG 200 (100% твердых веществ).

Связующее из этого примера использовали для изготовления изделия из каменной ваты высокой плотности, 100 мм, 145 кг/м³. Температуру печи отверждения устанавливали на 275°C.

Пример 2 выполняли также, как пример 1, однако температуру печи отверждения устанавливали на 240°C.

Испытание изделий из каменной ваты

Свойства изделий высокой плотности исследовали в соответствии со стандартом для изделий из минеральной ваты (MW) заводского изготовления, DS/EN13162:2012 + A1:2015, предусматривающим соответствующие механические свойства помимо других основных характеристик для изделий из каменной ваты.

Испытания проводили на плитах, из которых были вырезаны образцы для испытаний в соответствии с размерными спецификациями и количеством образцов для

испытаний, необходимых для получения одного результата испытания, как указано в EN13162 для каждого из различных методов испытаний. Каждое из заявленных значений для полученных механических свойств представляет собой среднее значение нескольких результатов в соответствии с EN13162.

Напряжение сжатия

Напряжение сжатия при деформации 10%, $\sigma_{10\%}$, определяли в соответствии со стандартом DS/EN 826:2013 «Определение поведения при сжатии». По меньшей мере 3 образца для испытаний размером 300 x 300 мм в полную толщину изделия (для одного результата) измеряли после шлифования поверхности.

Расслоение (прочность при растяжении перпендикулярно к лицевым поверхностям)

Прочность при растяжении перпендикулярно к лицевым поверхностям, σ_{mt} , определяли в соответствии с DS/EN 1607: 2013. По меньшей мере 3 образца для испытаний размером 300 x 300 мм по всей толщине изделия измеряли для одного результата.

Прочность при растяжении перпендикулярно к лицевым поверхностям также определяли для образцов для испытаний после подвергания ускоренному старению для оценки стойкости к старению, при этом применяли два различных метода:

Испытания на старение (климатическая камера и автоклав)

Метод 1 (климатическая камера)

Образцы для испытаний подвергали тепловлажностному воздействию в течение 7, 14 и 28 дней при температуре $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(95 \pm 5)\%$ в климатической камере (метод Nordtest NT Build 434: 1995.05).

Метод 2 (Автоклав)

Образцы для испытаний подвергали тепловлажностному воздействию в течение 15 минут при температуре $(121 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(95 \pm 5)\%$ в котле, работающем под давлением.

Для испытания из одной и той же плиты вырезали 5 одинаковых образцов для испытаний размером 300 x 300 мм по всей толщине изделия и у одного образца для испытаний измеряли предел прочности при растяжении без предварительной обработки.

Остальные образцы для испытаний подвергали ускоренному старению в соответствии со способом 1, в общей сложности 3 образца для испытаний: один в течение 7 дней, один в течение 14 дней, один в течение 28 дней обработки, и в соответствии со способом 2: один образец для испытаний, после окончательной предварительной обработки выполняли измерения и определяли устойчивость к старению.

Водопоглощение

Водопоглощение при кратковременном погружении определяли в соответствии со стандартом DS EN 1609:2013, метод А, с использованием 4 отдельных образцов для испытаний размером 200 x 200 мм по всей толщине изделия для получения одного результата.

Стабильность размеров определяли в соответствии со стандартом DS/EN 1604:2013 «Определение стабильности размеров при заданных условиях», однако вместо предписанных условий EN1604 (48 часов, 70°C, относительная влажность 90%) использовали условия $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительную влажность $(95 \pm 5)\%$ в климатической камере в течение 28 дней для оценки толщины после кондиционирования, например, определения изменения толщины, $\Delta\epsilon$.

Размеры изделий и образцов для испытаний определяли в соответствии с методами необходимых испытаний, DS/EN822:2013 «Определение длины и ширины», и DS/EN823:2013 «Определение толщины».

Определение содержания связующего выполняли в соответствии с DS/EN13820:2003 «Определение содержания органических веществ», где содержание связующего определяется как количество органического материала, сгоревшего при заданной температуре, в данном случае использование $(590 \pm 20)^\circ\text{C}$ в течение по меньшей мере 10 мин или более до достижения постоянной массы. Определение потерь при прокаливании включает по меньшей мере 10 г ваты, соответствующей 8-20 надрезам (минимум 8 надрезов), выполненным равномерно на образце для испытаний с помощью пробочного сверла, обеспечивающего охват всей толщины изделия.

Содержание связующего принимается за LOI. Связующее включает масло и другие связующие добавки.

Таблица 2

Расслоение, после старения в % от не подвергнутых старению	До ста- рения	Климатическая камера при 70°C/95%				Авто- клав	Потери при прокаливании
	0 дней	7 дней	14 дней	28 дней	15 мин		
Сравнит.пример 1(температура печи отверждения установлена на 275°C)	100	59	63	62	58	3,60	
Сравнит.пример 2(температура печи отверждения установлена на 275°C)	100	75	65	51	67	3,38	
Пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	100	78	68	60	62	3,60	
Сравнит.пример 3(температура печи отверждения установлена на 240°C)	100	76	73	67	65	3,92	

Сравнит.пример 4(температура печи отверждения установлена на 240°C)	100	78	75	51	67	3,73
Пример 1 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	100	71	68	53	65	3,61

Расслоение, фактические значения, кПа	До старения	Климатическая камера при 70°C/95%			Автоклав	Потери при прокаливании
	0 дней	7 дней	14 дней	28 дней	15 мин	
Сравнит.пример 1(температура печи отверждения установлена на 275°C)	26	15	16	16	15	3,60
Сравнит.пример 2(температура печи отверждения установлена на 275°C)	23	17	15	12	16	3,38
Пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	30	23	20	18	18	3,60
Сравнит.пример 3 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	29	23	22	20	19	3,92
Сравнит.пример 4 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	25	20	19	13	17	3,73
Пример 2 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	26	18	20	14	17	3,61

Влагостойкость	Климатическая камера при 70°C/95%			Автоклав
	7 дней	14 дней	28 дней	15 мин
	%	%	%	%
Сравнит.пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	0,1	0,2	0,0	0,5
Сравнит.пример 2 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	0,0	0,3	0,4	0,5
Пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	0,0	0,1	0,0	0,2
Сравнит.пример 3 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	0,0	0,0	0,0	0,7
Сравнит.пример 4 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	0,0	0,1	0,3	0,7
Пример 2 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	0,0	0,1	0,1	0,8

Водопоглощение	Масло	24 часа	24 часа	
			Верх	Низ
	%	кг/м ²	кг/м ²	кг/м ²
Сравнит.пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	0,2	0,2	0,2	0,2
Сравнит.пример 2 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	0,2	0,2	0,3	0,1

Пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	0,2	0,2		0,2	0,1
Сравнит.пример 3 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	0,2	0,2		0,1	0,2
Сравнит.пример 4 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	0,2	1,4		2,8	0,1
Пример 2 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	0,2	2,3		4,6	0,1

Сжатие, сигма 10%	До старения	Климатическая камера при 70°C/95%			Автоклав станд.
	0	7	14	28	
Сравнит.пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	76	65	65	59	55
Сравнит.пример 2 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	71	64	62	52	58
Пример 1 (температура печи отверждения установлена на 275°C)	79	73	72	59	65
Сравнит.пример 3 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	80	67	67	59	65
Сравнит.пример 4 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	78	70	68	58	62
Пример 2 (температура печи отверждения установлена на 240°C)	75	69	65	54	59

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная композиция связующего для минеральных волокон, свободная от фенола и формальдегида, имеющая $\text{pH} \geq 8$, содержащая:

- компонент (i), представленный в форме одного или более крафт-лигнинов и имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 0,9 ммоль/г в расчете на сухую массу крафт-лигнинов;

- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;

- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

при условии, что композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений с молекулярной массой M_w , составляющей 500 или менее.

2. Водная композиция связующего по п. 1, в которой компонент (i) имеет содержание групп карбоновой кислоты от 0,15 до 0,6 ммоль/г в расчете на сухую массу крафт-лигнинов.

3. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) представлен в форме одного или более крафт-лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее менее 1,8 групп на макромолекулу с учетом средневзвешенной молекулярной массы M_n компонента (i), например, менее 1,4, например, менее 1,1, например, менее 0,7.

4. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) имеет содержание азота $\leq 1,2$ масс.%, такое как $\leq 0,5$ масс.%, такое как $\leq 0,3$ масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

5. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) имеет содержание фенольных ОН-групп от 2,0 до 5,0 ммоль/г, такое как от 2,0 до 4,0 ммоль/г, такое как от 2,5 до 3,5 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов.

6. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) имеет содержание алифатических ОН-групп от 0,7 до 3,0 ммоль/г, такое как от 0,7 до 2,5 ммоль/г, такое как от 1,0 до 2,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу крафт-лигнинов.

7. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) находится в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из:

- бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или

- группы, состоящей из многофункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, и/или

- эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксириновое масло на основе триглицерида жирной кислоты или же одного или более эластичных олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой T_g, таких как виниловый полимер с низкой T_g, таких как как полиэфир с низкой T_g, который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы, и/или

- одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или

- еще одного сшивающего агента в форме жирных амидов; и/или

- одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из диметоксиэтаналя, гликолевого альдегида, глиоксалевои кислоты; и/или

- одного или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или

- одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС); и/или

- одного или более сшивающих агентов в форме многофункциональных карбодиимидов, таких как алифатические многофункциональные карбодиимиды; и/или

- одного или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (НМММ).

8. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов, выбранных из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

9. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, содержащая компонент (ii) в количестве от 1 до 50 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, таком как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

10. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) находится в форме

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из жирных спиртов, одноатомных спиртов, таких как пентанол, стеариловый спирт; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, такие как этоксилаты бутанола, такие как бутокситриглицоль; и/или
- одного или более пластификаторов в форме пропиленгликолей; и/или
- одного или более пластификаторов в форме сложных гликолевых эфиров; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из адипинатов, ацетатов, бензоатов, циклобензоатов, цитратов, стеаратов, сорбатов, себацинатов, азелатов, бутиратов, валератов; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из производных фенола, таких как алкил- или арилзамещенные фенолы; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из силанолов, силоксанов; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, сульфонов, таких как алкиларилсульфонаты, такие как алкилсульфонаты, фосфатов, таких как триполифосфаты; и/или
- одного или более пластификаторов в форме гидроксикислот; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамиды, амиды жирных кислот, такие как амиды таллового масла; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из четвертичных соединений аммония, таких как триметилглицин, дистеарилдиметиламмонийхлорид; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из растительных масел, таких как касторовое масло, пальмовое масло, льняное масло, соевое масло; и/или
- таллового масла, и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из гидрогенизированных масел, ацелированных масел; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из кислых метиловых эфиров; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкилполиглюкозидов, глюконамидов, аминоглюкозамидов, сложных эфиров сахарозы, сложных эфиров сорбитана; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликолей; и/или

- одного или более пластификаторов в форме полиолов, таких как глицерин, такой как 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан; и/или

- триэтаноламина.

11. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) находится в форме пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, гидроксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, триэтаноламина или любых их смесей.

12. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, имеющих температуру кипения 100-380°C, более предпочтительно 120-300°C, более предпочтительно 140-250°C.

13. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) содержит один или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 150 до 50000 г/моль, в частности, от 150 до 4000 г/моль, более конкретно от 150 до 1000 г/моль, предпочтительно от 150 до 500 г/моль, более предпочтительно от 200 до 400 г/моль.

14. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) присутствует в количестве, составляющем от 0,5 до 60, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

15. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, содержащая дополнительный компонент (iv) в форме одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны.

16. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как КОН, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, такие как $\text{Mg}(\text{OH})_2$, таких как амины, или любые их соли.

17. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, содержащая дополнительный компонент в форме мочевины, в частности, в количестве от 5 до 40 масс.%, таком как от 10 до 30 масс.%, таком как от 15 до 25 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

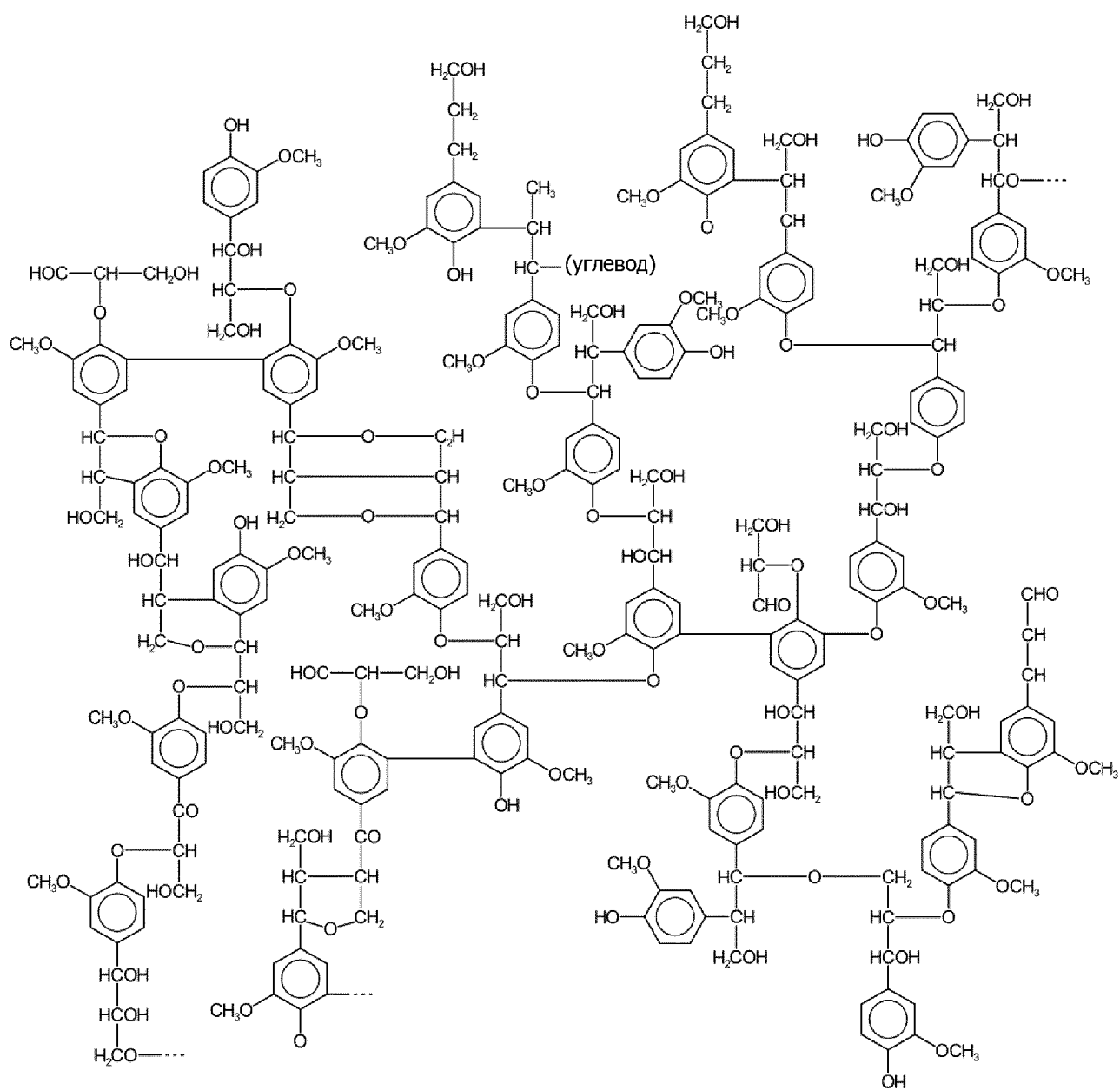
18. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, содержащая дополнительный компонент в форме одной или более силиконовых смол.

19. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что водная композиция связующего не содержит окисленного аммиаком лигнина (AOL).

20. Способ получения изделия из связанного минерального волокна, который включает стадию контактирования минеральных волокон с композицией связующего по любому из пп. 1-19 и отверждения композиции связующего.

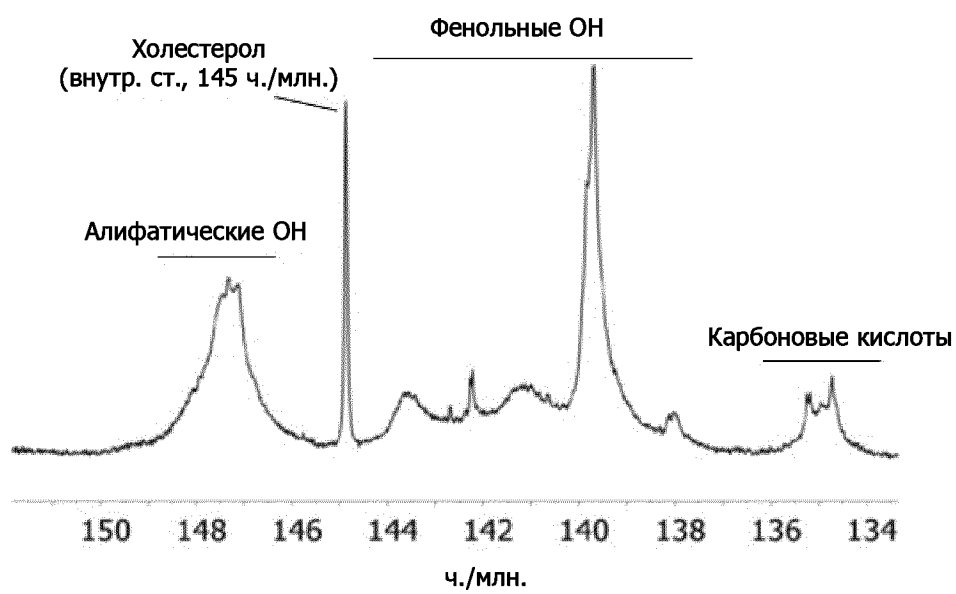
21. Изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего по любому из пп. 1-19.

22. Применение лигнинового компонента в форме одного или более крафт-лигнинов, обладающих признаками компонента (i), указанными в любом из пп. 1-6, для изготовления композиции связующего для минеральной ваты, свободной от фенола и формальдегида.



Фиг. 1

³¹P ЯМР-спектр крафр-лигнинов,
растворенных в аммиаке и высушенных вымораживанием



Фиг. 2