

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202292840 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.12.29

(51) Int. Cl. C07G 1/00 (2011.01)
C07B 33/00 (2006.01)

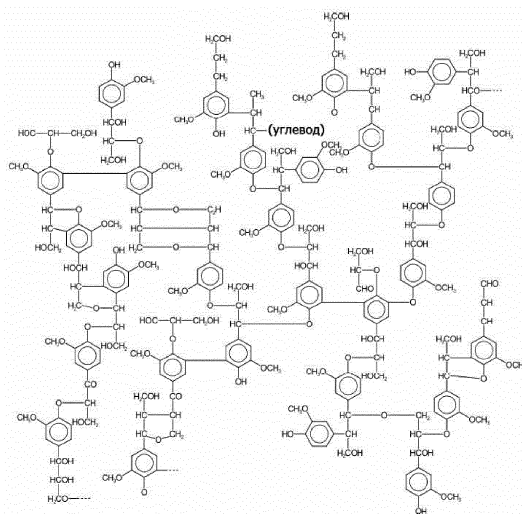
(22) Дата подачи заявки
2020.04.03

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЛИГНИНОВ И СИСТЕМА ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЛИГНИНОВ

(86) PCT/EP2020/059651
(87) WO 2021/197629 2021.10.07
(71) Заявитель:
РОКВУЛ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Бартник Йоханссон Дорте, Вихман
Енс-Уве (DK)
(74) Представитель:
Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения окисленных лигнинов.



202292840

A1

A1

202292840

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЛИГНИНОВ И СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЛИГНИНОВ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения окисленных лигнинов, окисленному лигнину, полученному с помощью такого способа, и к применению таких окисленных лигнинов в качестве компонента в композиции связующего, такой как водная композиция связующего для минеральных волокон; такого как компонент в водной композиции адгезива для лигноцеллюлозных материалов. Настоящее изобретение также относится к системе для осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением.

Сведения о предшествующем уровне техники

Лигнин представляет собой класс сложных органических полимеров, встречающихся в качестве структурных материалов в сосудистых растениях. Лигнин составляет около 20-35% сухой массы древесины и поэтому, за исключением целлюлозы, является наиболее распространенным полимером, встречающимся в природе. Лигнин является побочным продуктом процесса производства бумаги и поэтому большое количество лигнина производится в бумажной промышленности. Лигнин, отделяемый в процессе изготовления бумаги, обычно сжигается как топливо. Таким образом, лигнин является очень недорогим продуктом, что делает его привлекательным исходным материалом.

На фиг. 1 показан участок возможной структуры лигнина.

Таким образом, лигнин представляет привлекательный сырьевой материал благодаря доступности и потенциально низкой цене. Лигнин также является основным возобновляемым ароматическим источником. Лигнин состоит из трех основных блоков (часто называемых монолигнолами), соединенными через эфирные и С-С связи (фиг. 2). Представительство этих трех монолигнолов зависит от исходного материала, хотя гваяцил (G) наиболее распространен в лигнине хвойных пород, гваяцил и сирингил - в лигнине лиственных пород, при этом все три в достаточной степени представлены в травах.

Одним из потенциальных применений лигнинов является использование в связующих, таких как связующие для минеральных волокон.

Существует несколько важных характеристик лигнина применительно к связующим. Лигнин представляет собой ароматический полимер с высокой температурой стеклования (T_g). Лигнин подвергается термическому разложению в широком диапазоне

температур, поскольку разные кислородсодержащие фрагменты обладают разной стабильностью и протекающие реакции могут быть последовательными, но также и конкурирующими из-за затрудненной структуры лигнинового полимера. Химические свойства поверхности лигнина (например, компоненты поверхностного натяжения) аналогичны тем же свойствам отвержденных фенолформальдегидных (PF) связующих. Эта ситуация позволяет предположить, что адгезионные свойства лигнина могут находиться на том же уровне, что и у PF связующих, давно используемых в изоляционных материалах, а также в связывании древесины и т.д. Однако по своей природе лигнин является гетерогенным материалом и, кроме того, свойства и структуры лигнина различаются в зависимости от различных методов, используемых при извлечении лигнина из биомассы. Различия состоят в структуре, характере связывания ароматических блоков лигнина, молекулярной массе и т.д.

Реакционноспособная функциональная группа, присутствующая в больших количествах в типичном лигнине, представляет собой гидроксильную группу, являющуюся либо фенольной, либо алифатической гидроксильной группой. Наличие фенольной гидроксильной группы также активирует ароматическое кольцо в отношении реакций с альдегидами. В целом можно сказать, что структура лигнина ограничивает выбор сшивающих агентов чаще всего неблагоприятными для окружающей среды реагентами и, следовательно, ограничивает возможность использования лигнина в качестве исходного материала в процессах, включающих химические реакции.

Чтобы использовать лигнины в качестве исходных материалов для различных применений, были предложены химические дериватизации лигнинов. Одним из предложенных способов дериватизации лигнина является окисление. Окисление лигнина обычно осуществляют сильными окисляющими агентами в присутствии гидроксидов щелочных металлов.

Однако одна проблема, связанная с ранее известными окисленными лигнинами, заключается в том, что они являются менее огнестойкими в случае использования в изделиях, в которых они включены в композицию связующего, по сравнению с недериватизированными лигнинами, причем указанные недериватизированные лигнины делают их непригодными для многих применений. Еще одна проблема, связанная с этими ранее известными окисленными лигнинами, заключается в том, что остаточный гидроксид щелочного металла в изделии делает эти изделия нестабильными и подверженными изменению своих свойств в процессе старения.

Кроме того, ранее известные способы дериватизации лигнинов часто не отличаются высокой производительностью и поэтому не подходят для производства

дериватизированных лигнинов в количествах, подходящих для промышленного массового производства.

Краткое описание изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение способа дериватизации лигнинов, который преодолевает недостатки ранее известных способов дериватизации лигнина.

В частности, целью настоящего изобретения является обеспечение способа дериватизации лигнинов, в результате которого дериватизированные лигнины обладают желаемой реакционной способностью и в то же время являются более огнестойкими при использовании в изделиях, в которых они содержатся в композиции связующего, по сравнению с недериватизированными лигнинами, а также обладают улучшенной долгосрочной стабильностью.

Кроме того, целью настоящего изобретения является обеспечение способа дериватизации лигнинов, который позволяет получать дериватизированные лигнины с высокой производительностью в количествах, подходящих для их применения в качестве материала в промышленном массовом производстве.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение дериватизированных лигнинов, полученных в соответствии с таким способом.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение применения дериватизированных лигнинов, полученных в соответствии с таким способом.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение системы для получения дериватизированных лигнинов.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечен способ получения окисленных лигнинов, включающий приведение в контакт:

- компонента (i), содержащего один или несколько лигнинов,
- компонента (ii), содержащего аммиак и/или один или несколько аминовых компонентов, и/или любую их соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия,
- компонента (iii), содержащего один или несколько окисляющих агентов, и
- необязательно компонента (iv) в форме одного или нескольких пластификаторов,

и проведение стадии смешивания/окисления, на которой получают окисленную смесь, с последующей стадией окисления, на которой окисленная смесь продолжает реагировать в течение времени выдержки от 1 секунды до 10 часов, например, от 10 секунд до 6 часов, например, от 30 секунд до 2 часов.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения обеспечен окисленный лигнин, полученный с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения обеспечено применение окисленных лигнинов, полученных с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, в композиции связующего, такой как водная композиция связующего для минеральных волокон.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения обеспечена система для осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением.

Описание предпочтительного варианта осуществления

Способ в соответствии с настоящим изобретением представляет собой способ получения окисленных лигнинов, включающий приведение в контакт:

- компонента (i), содержащего один или несколько лигнинов,
- компонента (ii), содержащего аммиак и/или один или несколько аминовых компонентов, и/или любую их соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия,
- компонента (iii), содержащего один или несколько окисляющих агентов, и
- необязательно компонента (iv) в форме одного или нескольких пластификаторов,

и выполнение стадии смешивания/окисления, на которой получают окисленную смесь, с последующей стадией окисления, на которой окисленная смесь продолжает реагировать в течение времени выдержки от 1 секунды до 10 часов, например, от 10 секунд до 6 часов, например, от 30 секунд до 2 часов.

В одном варианте осуществления изобретения способ включает стадию предварительного смешивания, на которой компоненты приводят в контакт друг с другом.

На стадии предварительного смешивания могут быть приведены в контакт друг с другом следующие компоненты:

- компонент (i) и компонент (ii), или
- компонент (i), компонент (ii) и компонент (iii), или
- компонент (i), компонент (ii) и компонент (iv), или
- компонент (i), компонент (ii), компонент (iii) и компонент (iv).

В одном варианте осуществления изобретения стадию предварительного смешивания можно осуществлять как отдельную стадию, и стадию смешивания/окисления осуществлять после стадии предварительного смешивания. В таком варианте осуществления изобретения особенно предпочтительно привести

компонент (i) и компонент (ii) и необязательно компонент (iv) в контакт друг с другом на стадии предварительного смешивания. Затем на последующей стадии смешивания/окисления компонент (iii) добавить к предварительной смеси, полученной на стадии предварительного смешивания.

В другом примере по изобретению стадия предварительного смешивания может соответствовать стадии смешивания/окисления. В этом варианте осуществления изобретения компоненты, например, компонент (i), компонент (ii) и компонент (iii) смешивают и одновременно начинается процесс окисления. Последующую выдержку можно выполнять в том же устройстве, которое использовали для выполнения стадии смешивания/окисления. Такая реализация изобретения особенно выгодна, если компонент (iii) представляет собой воздух.

Компонент (i)

Компонент (i) содержит один или несколько лигнинов.

В одном варианте осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением компонент (i) содержит один или несколько крафт-лигнинов, один или несколько натронных лигнинов, один или несколько лигносульфонатных лигнинов, один или несколько органосольвентных лигнинов, один или несколько лигнинов, образующихся в процессах биологической переработки лигноцеллюлозных сырьевых материалов, или любую их смесь.

В одном варианте осуществления компонент (i) содержит один или несколько крафт-лигнинов.

Компонент (ii)

В одном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением компонент (ii) содержит аммиак, один или несколько аминовых компонентов, и/или любые их соли, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия.

Под «окисленными аммиаком лигнинами» следует понимать лигнин, который был окислен окисляющим агентом в присутствии аммиака. Термин «окисленный аммиаком лигнин» обозначается аббревиатурой AOL.

В одном варианте осуществления компонент (ii) содержит аммиак и/или любую его соль.

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные свойства стабильности дериватизированных лигнинов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, с помощью компонента (ii), представляющего собой аммиак и/или любую его соль, по меньшей мере частично

обусловлены тем фактом, что аммиак является летучим соединением и поэтому испаряется из конечного продукта или может быть легко удален и использован повторно.

Тем не менее, в этом варианте осуществления способа по настоящему изобретению может быть выгодно, чтобы компонент (ii), помимо аммиака, одного или нескольких аминовых компонентов и/или любых их солей, также содержал сравнительно небольшое количество гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, такого как гидроксид натрия и/или гидроксид калия.

В вариантах осуществления, в которых компонент (ii) содержит гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов, такие как гидроксид натрия и/или гидроксид калия, в качестве компонента в дополнение к аммиаку, одному или нескольким аминовым компонентам, и/или любым их солям, количество гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов обычно является незначительным, например, 5-70 массовых частей, например, 10-20 массовых частей гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, в пересчете на аммиак.

Компонент (iii)

В способе в соответствии с настоящим изобретением компонент (iii) содержит один или несколько окисляющих агентов.

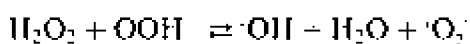
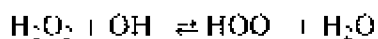
В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит один или несколько окисляющих агентов в форме пероксида водорода, органических или неорганических пероксидов, молекулярного кислорода, воздуха, озона, галогенсодержащих окисляющих агентов или любой их смеси.

Особенно подходящим является использование воздуха в качестве компонента (iii). В частности, при использовании роторно-статорного устройства для выполнения стадии смешивания/окисления высокое усилие сдвига и интенсивное смешивание с воздухом может быть достигнуто при использовании воздуха в качестве компонента (iii).

На начальных стадиях окисления активные радикалы окислителя обычно отрывают протон от фенольной группы, поскольку эта связь имеет самую низкую энергию диссоциации в лигнине. Из-за способности лигнина стабилизировать радикалы посредством мезомерии открываются многочисленные пути для продолжения (но также и прекращения) реакции и получения различных промежуточных и конечных продуктов. Средняя молекулярная масса может как увеличиваться, так и уменьшаться из-за этой комплексности (и выбранных условий), и в своих экспериментах авторы изобретения обычно наблюдали умеренное увеличение средней молекулярной массы примерно на 30%.

В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит пероксид водорода.

Пероксид водорода, возможно, является наиболее часто используемым окислителем благодаря сочетанию низкой цены, хорошей эффективности и относительно низкого воздействия на окружающую среду. При использовании пероксида водорода без присутствия катализаторов важными являются щелочные условия и температура из-за следующих реакций, приводящих к образованию радикалов:



Авторы настоящего изобретения обнаружили, что дериватизированные лигнины, полученные с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, содержат повышенное количество групп карбоновой кислоты как результат процесса окисления. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что содержание групп карбоновой кислоты в окисленных лигнинах, полученных с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, играет важную роль в желаемых реакционных свойствах дериватизированных лигнинов, полученных с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением.

Еще одним преимуществом процесса окисления является то, что окисленный лигнин является более гидрофильным. Более высокая гидрофильность может повысить растворимость в воде и облегчить адгезию к полярным субстратам, таким как минеральные волокна.

Компонент (iv)

Компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов.

В одном варианте осуществления компонент (iv) находится в форме одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных сахаров, таких как сорбит, эритриол, глицерин, моноэтиленгликоля, полиэтиленгликоля, простых эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или ферулловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, полимеров на акриловой основе со свободными карбоксигруппами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксигруппами, полиамидов, амидов, таких как карбамид/мочевина, или любых их смесей.

В одном варианте осуществления компонент (iv) находится в форме одного или нескольких 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, поливинилового спирта.

В одном варианте осуществления компонент (iv) находится в форме одного или нескольких 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, акриловых полимеров, поливинилового спирта.

В одном варианте осуществления компонент (iv) представляет собой один или несколько 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, полимеров на акриловой основе со свободными карбоксигруппами, соединений со структурой, подобной лигнину, таких как ванилин, ацетосирингон.

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля.

Еще одним неожиданным аспектом настоящего изобретения является то, что использование пластификаторов, имеющих температуру кипения выше 100°C, в частности, 140-250°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 по меньшей мере частично испарятся во время отверждения водных связующих, находящихся в контакте с минеральными волокнами.

В одном варианте осуществления компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов, имеющих температуру кипения выше 100°C, такую как 110-280°C, более предпочтительно 120-260°C, более предпочтительно 140-250°C.

В одном варианте осуществления компонент (iv) содержит один или несколько полиэтиленгликолей со средней молекулярной массой 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 (iv) содержит один или несколько полиэтиленгликолей со средней молекулярной массой 4000-25000 г/моль, в частности, 4000-15000 г/моль, более конкретно 8000-12000 г/моль.

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из одного или нескольких пропиленгликолей.

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из одного или нескольких сложных эфиров гликоля.

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

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из одной или нескольких гидроксикислот.

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамиды, амиды жирных кислот, такие как амиды таллового масла.

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из одного или нескольких

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 (iv) находится в форме таллового масла.

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из одного или нескольких сложных метиловых эфиров жирных кислот.

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкилполиглюкозидов, глюконамидов, аминоглюкозамидов, сложных эфиров сахарозы, сложных эфиров сорбита.

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

В одном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов в форме полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных сахаров, таких как сорбит, эритриол, 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 карбоксигруппами, полиамидов, амидов, таких как карбамид/мочевина, или любых их смесей.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что включение компонента (iv) в форме одного или нескольких пластификаторов обеспечивает снижение вязкости реакционной смеси, что обеспечивает очень эффективный способ получения окисленных лигнинов.

В одном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов в форме полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных сахаров, таких как сорбит, эритриол, глицерин, моноэтиленгликоля, полиэтиленгликолей, поливинилового спирта, полимеров на акриловой основе со свободными карбоксигруппами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксигруппами, полиамидов, амидов, таких как карбамид/мочевина, или

любых их смесей.

В одном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, поливинилового спирта, мочевины или любых их смесей.

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) содержится в количестве 0,5-50, предпочтительно 2,5-25, более предпочтительно 3-15 масс.% в пересчете на сухую массу компонента (i).

Дополнительные компоненты

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением включает дополнительные компоненты, в частности, компонент (v) в форме катализатора окисления, такого как один или несколько катализаторов на основе переходных металлов, таких как сульфат железа, таких как катализаторы, содержащие марганец, палладий, селен, вольфрам.

Такие катализаторы окисления могут увеличивать скорость реакции, тем самым улучшая свойства окисленных лигнинов, полученных с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением.

Массовые соотношения компонентов

Специалист в данной области будет использовать компоненты (i), (ii), (iii) и (iv) в относительных количествах, обеспечивающих достижение желаемой степени окисления лигнинов.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что способ предусматривает следующее:

- компонент (i) содержит один или несколько лигнинов;
- компонент (ii) содержит аммиак;
- компонент (iii) содержит один или несколько окисляющих агентов в форме пероксида водорода,
- компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликоля,

при этом массовые соотношения лигнина, аммиака, пероксида водорода и полиэтиленгликоля являются такими, что количество аммиака составляет 0,01-0,5 массовых частей, такое как 0,1-0,3, такое как 0,15-0,25 массовых частей аммиака (раствор в воде с концентрацией 25 масс.%), в пересчете на сухую массу лигнина, и при этом

количество пероксида водорода (раствор в воде с концентрацией 30 масс.%) составляет 0,025-1,0 массовых частей, такое как 0,07-0,50 массовых частей, такое как 0,15-0,30 массовых частей пероксида водорода, в пересчете на сухую массу лигнина, и при этом количество полиэтиленгликоля составляет 0,03-0,60 массовых частей, такое как 0,07-0,50 массовых частей, такое как 0,10-0,40 массовых частей полиэтиленгликоля, в пересчете на сухую массу лигнина.

Для целей настоящего изобретения «сухая масса лигнина» предпочтительно определяется как масса лигнина в поставляемой форме.

Способ

Существует более одной возможности для приведения в контакт компонентов (i), (ii), (iii) и (iv) с целью достижения желаемой реакции окисления.

В одном варианте осуществления способ включает следующие стадии:

- стадию обеспечения компонента (i) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или нескольких лигнинов, при этом содержание лигнина в водном растворе составляет 5-90 масс.%, такое как 10-85 масс.%, такое как 15-70 масс.%, в расчете на общую массу водного раствора;
- стадию регулирования pH путем добавления компонента (ii);
- стадию добавления компонента (iv);
- стадию смешивания/окисления путем добавления компонента (iii), содержащего окисляющий агент.

После стадии смешивания-окисления присутствует окисленная смесь, особенно окисленный лигнин, особенно предпочтительно окисленный аммиаком лигнин (AOL). Затем за этой стадией смешивания/окисления следует стадия окисления, на которой окисленная смесь продолжает реагировать в течение времени выдержки от 1 секунды до 10 часов, например, от 10 секунд до 6 часов, например, от 30 секунд до 2 часов.

В одном варианте осуществления компоненты (i), (ii) и необязательно (iv) предварительно смешивают, причем эту предварительную смесь затем смешивают с компонентом (iii) на стадии смешивания/окисления. Это приводит к окислению лигнина. Затем окисленный лигнин продолжает реагировать на стадии окисления в течение времени выдержки от 1 секунды до 10 часов, например, от 10 секунд до 6 часов, например, от 30 секунд до 2 часов, предпочтительно без осуществления дополнительного процесса смешивания.

Таким образом, на стадии смешивания/окисления реакция протекает во время смешивания, тогда как на стадии окисления смесь, полученная на стадии смешивания/окисления, продолжает реагировать, предпочтительно без смешивания.

На стадии окисления может происходить незначительное смешивание компонентов. Однако это смешивание не сравнимо со смешиванием на стадии смешивания/окисления.

В одном варианте осуществления стадию регулирования pH проводят таким образом, чтобы полученный водный раствор и/или дисперсия имели $\text{pH} \geq 9$, например ≥ 10 , например $\geq 10,5$.

В одном варианте осуществления стадию регулирования pH проводят таким образом, чтобы полученный водный раствор и/или дисперсия имели pH в диапазоне от 9,5 до 12.

В одном варианте осуществления стадию регулирования pH проводят таким образом, что температуре позволяют повыситься до $\geq 25^\circ\text{C}$, а затем контролируют в диапазоне $25\text{-}50^\circ\text{C}$, например $30\text{-}45^\circ\text{C}$, например $35\text{-}40^\circ\text{C}$.

В одном варианте осуществления на стадии смешивания/окисления температуре позволяют повыситься от 20°C до 80°C , например, от 35°C до 70°C , а затем контролируют в диапазоне от 40°C до 65°C , например, от 40°C до 60°C .

В одном варианте осуществления стадию смешивания/окисления проводят в течение времени от 0,01 секунды до 10 секунд, например, от 0,05 секунд до 5 секунд, например, от 0,1 секунды до 2 секунд.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет получить высокое содержание сухого вещества в реакционной смеси и, следовательно, в способе в соответствии с настоящим изобретением может быть достигнута высокая производительность, что позволяет использовать продукт реакции в форме окисленных лигнинов в качестве компонента в изделиях промышленного массового производства, таких как изделия из минерального волокна.

Предварительное смешивание компонентов, в частности, компонента (i) с компонентом (ii) и необязательно с компонентом (iv) предпочтительно происходит перед стадией смешивания/окисления. Эту стадию предварительного смешивания выполняют в течение времени от 60 секунд до 7200 секунд, например, от 600 секунд до 5400 секунд, например, от 1800 секунд до 3600 секунд.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, чтобы содержание сухого вещества в реакционной смеси составляло 20-80 масс.%, такое как 20-70 масс.%, предпочтительно такое как 20-40 масс.%.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, чтобы вязкость окисленного лигнина имела

значение от 100 сП до 100000 сП, такое как значение от 500 сП до 50000 сП, такое как значение от 1000 сП до 25000 сП.

Для целей настоящего изобретения вязкость представляет собой динамическую вязкость и определяется как сопротивление жидкости/пасты изменению формы или движению соседних частей относительно друг друга. Вязкость измеряется в сантипуазах (сП), что эквивалентно 1 мПа·с (милипаскаль-секунда). Вязкость измеряют при 20°C с помощью вискозиметра. Для целей настоящего изобретения динамическая вязкость может быть измерена при 20°C с помощью вискозиметра Брукфилда с системой «конус-плита».

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что, допуская стадию смешивания/окисления, за которой следует стадия окисления, на которой реакционную смесь предпочтительно не продолжают смешивать, можно с высокой эффективностью контролировать скорость окисления. Одновременно снижаются затраты на осуществление способа в соответствии с настоящим изобретением, поскольку стадия окисления, следующая за стадией смешивания/окисления, требует менее сложного оборудования.

Еще одно преимущество состоит в том, что окисленный лигнин, полученный в соответствии с изобретением, является особенно стабильным. Еще одно неожиданное преимущество состоит в том, что окисленный лигнин, полученный в соответствии с изобретением, очень хорошо регулируется в отношении вязкости. Еще одно неожиданное преимущество состоит в том, что концентрация окисленного лигнина может быть очень высокой.

В одном варианте осуществления время выдержки выбирают таким образом, чтобы реакция окисления доводилась до желаемой степени завершения, предпочтительно до полного завершения.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что способ включает использование роторно-статорного устройства.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что способ выполняют как непрерывный или полунепрерывный процесс.

Система для осуществления способа

Настоящее изобретение также направлено на систему для осуществления описанного выше способа.

В одном варианте осуществления система для осуществления способа содержит:

- по меньшей мере одно роторно-статорное устройство,
- одно или несколько впускных отверстий для воды и компонентов (i) и (ii),

- одно или несколько выпускных отверстий роторно-статорного устройства,
- по меньшей мере одно реакционное устройство, в частности, по меньшей мере одну реакционную трубу, которая расположена по ходу движения технологического потока по меньшей мере к одному или нескольким выпускным отверстиям.

В одном варианте осуществления система содержит одно или несколько впускных отверстий для компонента (iii) и/или компонента (iv).

В одном варианте осуществления система содержит устройство предварительного смешивания.

Устройство предварительного смешивания может содержать одно или несколько впускных отверстий для воды и/или компонента (i), и/или компонента (ii), и/или компонента (iii), и/или компонента (iv).

В одном варианте осуществления изобретения устройство предварительного смешивания содержит впускные отверстия для воды и компонента (i) и компонента (ii).

На стадии предварительного смешивания компонент (iii) также может быть смешан с тремя упомянутыми ингредиентами (водой, компонентом (i) и компонентом (ii)). В этом случае устройство предварительного смешивания может иметь дополнительное впускное отверстие для компонента (iii). Если компонент (iii) представляет собой воздух, устройство предварительного смешивания может представлять собой открытый смесительный сосуд, и в этом случае компонент (iii) уже приведен в контакт с другими компонентами (водой, компонентом (i) и компонентом (ii)) через отверстие сосуда. Также, в этом варианте осуществления изобретения устройство для предварительного смешивания может необязательно содержать впускное отверстие для компонента (iv).

В одном варианте осуществления система сконструирована таким образом, что впускные отверстия для компонентов (i), (ii) и (iv) являются впускными отверстиями устройства предварительного смешивания, в частности, открытого роторно-статорного устройства, при этом система, кроме того, содержит дополнительное роторно-статорное устройство, причем указанное дополнительное роторно-статорное устройство имеет впускное отверстие для компонента (iii) и указанное дополнительное роторно-статорное устройство имеет выпускное отверстие для окисленного лигнина.

Стадию предварительного смешивания и стадию смешивания/окисления возможно осуществлять одновременно. В этом случае устройство предварительного смешивания и устройство смешивания/окисления представляют собой единое устройство, т.е. роторно-статорное устройство.

Роторно-статорное устройство представляет собой устройство для переработки материалов, содержащее статор, выполненный в виде внутреннего конуса, снабженного

зубчатыми кольцами. Статор взаимодействует с ротором, имеющим плечи, выступающие из ступицы. Каждое из этих плеч имеет зубья, входящие в зацепление с зубьями зубчатых колец статора. С каждым оборотом ротора обрабатываемый материал перемещается дальше наружу на одну ступень, подвергаясь при этом интенсивному сдвиговому воздействию, перемешиванию и перераспределению.

Плечо ротора и расположенная ниже контейнерная камера вертикального устройства позволяют осуществлять постоянное перемещение материала изнутри наружу и обеспечивают многократную обработку сухих и/или высоковязких веществ, так что устройство отлично подходит для интенсивного перемешивания, замешивания, волокнообразования, дезинтеграции и подобных процессов, важных в промышленном производстве. Вертикальное расположение корпуса способствует падению материала от периферии к центру устройства.

В одном варианте осуществления роторно-статорное устройство, используемое в способе в соответствии с настоящим изобретением, содержит статор с зубчатыми колесами и ротор с зубьями, находящимися в зацеплении с зубьями статора. В этом варианте осуществления роторно-статорное устройство имеет следующие особенности: между плечами ротора выступает направляющая воронка, которая концентрирует поток материала, поступающий сверху, в центральную зону контейнера. Наружная поверхность направляющей воронки образует кольцевой зазор, регулирующий поток материала. На роторе предусмотрен шнековый питатель для подачи в рабочую область устройства. Направляющая воронка удерживает продукт в активной зоне устройства, а питающий шнек создает повышенное давление материала в центре.

Более подробная информация о роторно-статорном устройстве, используемом в одном варианте осуществления способа, содержится в патенте США 2003/0042344 A1, который включен сюда в качестве ссылки.

В одном варианте система содержит по меньшей мере один датчик для контроля параметров окисленного лигнина, в частности, для контроля степени окисления и/или вязкости, и/или остаточного содержания окисляющего агента, при этом датчик предпочтительно расположен по меньшей мере в одном реакционном устройстве, в частности, по меньшей мере в одной реакционной трубе.

Реакционное устройство также может представлять собой реакционный сосуд или по меньшей мере содержать реакционный сосуд. В одном варианте осуществления изобретения реакционное устройство может содержать по меньшей мере одну реакционную трубу и по меньшей мере один реакционный сосуд.

Для достижения требуемого времени выдержки окисленного лигнина в

реакционном устройстве (в реакционном сосуде и/или в реакционной трубе) по меньшей мере одна реакционная труба предпочтительно имеет длину от 1 метра до 100 метров, например, от 2 метров до 50 метров, например, от 2 до 10 метров.

В одном варианте осуществления система содержит возвратную трубу, расположенную между по меньшей мере одним реакционным устройством, в частности, по меньшей мере в одной реакционной трубе и/или по меньшей мере в одном реакционном сосуде, и (дополнительным) роторно-статорным устройством, при этом возврат окисленного лигнина происходит, в частности, на основании параметра, измеряемого датчиком.

Если уже окисленный лигнин снова подается в (дополнительное) роторно-статорное устройство, то степень окисления и/или вязкость, и/или остаточное содержание окисляющих агентов можно снова модифицировать.

В одном варианте осуществления по меньшей мере одно роторно-статорное устройство системы содержит охлаждающее устройство.

Вследствие механических и/или химических процессов, протекающих в роторно-статорном устройстве, смешанный продукт может нагреваться, поэтому предпочтительно охлаждать роторно-статорное устройство.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что в указанном способе используют одно роторно-статорное устройство. В этом варианте осуществления смешивание компонентов и взаимодействие компонентов осуществляют в одном и том же роторно-статорном устройстве.

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что в указанном способе используют два или более роторно-статорных устройств, при этом по меньшей мере одно роторно-статорное устройство используют для предварительного смешивания компонентов и по меньшей мере одно (дополнительное) роторно-статорное устройство используют для взаимодействия компонентов.

Этот процесс можно разделить на две стадии:

1. приготовление предварительной смеси, в частности, лигнинной массы (i)+(ii)+(iv);
2. окисление предварительной смеси, в частности, лигнинной массы.

Как правило, можно использовать два различных типа роторно-статорных машин:

1. Открытую роторно-статорную машину, подходящую для смешивания порошка лигнина с водой в очень высокой концентрации (20-40 масс.%). Менее

интенсивное смешивание, но использование специальных вспомогательных устройств (входная воронка, шнек и т.д.) для работы с высоковязкими материалами. Более низкая окружная скорость (до 20 м/с, предпочтительно до 15 м/с). Машина может быть использована как система периодического действия, так и непрерывного.

2. Встроенная роторно-статорная машина, обладающая гораздо более высокими усилиями сдвига (окружная скорость до 55 м/с) и создающая благоприятные условия для очень быстрой химической реакции. Машина должна использоваться непрерывно.

Такой вариант осуществления показан на фиг. 3, где (1) показывает устройство предварительного смешивания, используемое для смешивания компонентов. Устройство (1) предварительного смешивания может представлять собой первое открытое роторно-статорное устройство.

(2) и (4) показывают насосы, и (3) показывает дополнительное роторно-статорное устройство, используемое для взаимодействия компонентов.

Устройство (1) предварительного смешивания содержит четыре впускных отверстия: одно впускное отверстие (5) для воды, одно впускное отверстие (6) для компонента (i), одно впускное отверстие (7) для компонента (ii) и одно впускное отверстие (8) для компонента (iv).

В устройстве предварительного смешивания, в частности, в открытом роторно-статорном устройстве (1), получают высококонцентрированную (20-40 масс.%) массу лигнина/воды. Порошок лигнина медленно добавляют в теплую воду (от 30°C до 60°C), в которую добавлено надлежащее количество водного аммиака и/или щелочного основания. Это можно сделать в периодическом режиме, или материалы добавляют с перерывами/непрерывно, создавая непрерывный поток массы для следующей стадии. Кроме того, один или несколько пластификаторов (компонент (iv)) добавляют к другим компонентам в устройстве предварительного смешивания (1).

Предварительную смесь подают с помощью насоса (2) к дополнительному роторно-статорному устройству (3). Роторно-статорное устройство (3) также имеет впускное отверстие (11). Компонент (iii) подают через это впускное отверстие (11) в роторно-статорное устройство (3). Для этой цели сконструирован насос (4), который нагнетает компонент (iii) в роторно-статорное устройство (3).

После стадии смешивания/окисления в роторно-статорном устройстве (3) присутствует окисленная смесь, особенно окисленный лигнин, особенно предпочтительно окисленный аммиаком лигнин (AOL).

Окисленный лигнин подают через выпускное отверстие (12) в реакционный сосуд,

который в данном примере выполнен в виде реакционной трубы (9). Реакционная труба (9) расположена по ходу движения технологического потока в направлении к выпускному отверстию (12) роторно-статорного устройства (3) для окисленного лигнина.

Там - в реакционной трубе (9) - окисленный лигнин остается в течение времени выдержки от 1 секунды до 10 часов, например, от 10 секунд до 6 часов, например, от 30 секунд до 2 часов. В течение этого времени выдержки окисленный лигнин продолжает реагировать. После этого получают очень стабильный окисленный лигнин.

Кроме того, система (20) содержит возвратную трубу (10), расположенную между реакционной трубой (9) и роторно-статорным устройством (3). Возврат окисленного лигнина происходит, в частности, на основе параметра, измеряемого датчиком.

Датчик предназначен для контроля параметров окисленного лигнина, в частности, для контроля степени окисления и/или вязкости, и/или остаточного содержания окисляющего агента, при этом датчик предпочтительно расположен в реакционном сосуде, в частности, в реакционной трубе (9) или после реакционного сосуда, в частности, реакционной трубы (9).

В показанном примере компоненты выбирают следующим образом:

компонент (i) = лигнин;

компонент (ii) = NH_4OH ;

компонент (iii) = H_2O_2 .

Таким образом, конечным продуктом является окисленный лигнин, в частности, окисленный аммиаком лигнин (AOL).

На фиг. 4 показан еще один вариант осуществления системы (20) в соответствии с изобретением.

В этом варианте осуществления показаны два устройства предварительного смешивания (1a, 1b), каждое из которых имеет те же впускные отверстия, что и устройство предварительного смешивания (1), показанное на фиг. 3. На фиг. 4 эти впускные отверстия (5, 6, 7, 8) отдельно не показаны.

В обоих устройствах предварительного смешивания (1a, 1b) получают одинаковые предварительные смеси. Таким образом, предварительная смесь всегда может быть получена в одном устройстве предварительного смешивания (1a, 1b) отдельно от другого устройства предварительного смешивания (1a, 1b).

Затем клапан 17 может быть использован для управления тем, какую предварительную смесь из устройств предварительного смешивания (1a, 1b) подавать в роторно-статорное устройство (3). Оба устройства предварительного смешивания (1a, 1b) могут управляться путем включения и выключения двигателей (15, 16).

В показанном примере предусмотрен датчик (13). Этот датчик (13) расположен после реакционной трубы (9). Датчик (13) может, например, измерять такие параметры, как степень окисления и/или вязкость, и/или остаточное содержание окисляющего агента.

На фиг. 5 показан пример открытого роторно-статорного устройства без направляющей воронки и центрального шнекового винта, установленного в центре ротора.

Полученную массу следует поддерживать при температуре около 60°C, чтобы поддерживать как можно более низкую вязкость и, следовательно, материал можно было перекачивать. Затем горячую массу лигнина/воды с pH от 9 до 12 перекачивают с помощью подходящего насоса (2), например, винтового насоса или другого объемного насоса на стадию окисления.

На фиг. 6 показан пример встроенного роторно-статорного устройства; материал поступает в осевом направлении и выходит из реактора радиально.

Окисление проводят в закрытом роторно-статорном устройстве (3) в непрерывной поточной реакции. Водный раствор аммиака и/или щелочного основания дозируют дозирующим насосом (4) в роторно-статорное устройство в точке наибольшей турбулентности/сдвига. Это обеспечивает быструю реакцию окисления. Окисленный материал (AOL) собирают в подходящие резервуары.

Продукт реакции

Настоящее изобретение также относится к окисленным лигнинам, полученным с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что окисленные лигнины, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению, обладают весьма желательными свойствами реакционной способности и в то же время проявляют улучшенные свойства огнестойкости при использовании в продуктах, в которых они включены в композицию связующего, и улучшенной долгосрочной стабильностью по сравнению с ранее известными окисленными лигнинами.

Окисленный лигнин также проявляет улучшенную гидрофильность.

Важным параметром реакционной способности окисленных лигнинов, полученных с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, является содержание групп карбоновой кислоты в окисленных лигнинах.

В одном варианте осуществления окисленный лигнин, полученный в соответствии с настоящим изобретением, имеет содержание карбоксильных групп 0,05-10 ммоль/г, такое как 0,1-5 ммоль/г, такое как 0,20-2,0 ммоль/г, такое как 0,40-1,5 ммоль/г, такое как 0,45-1,0 ммоль/г, в пересчете на сухую массу компонента (i).

Еще один способ описания содержания групп карбоновой кислоты состоит в использовании среднего содержания групп карбоновой кислоты на макромолекулу лигнина в соответствии со следующей формулой:

Средняя функциональность COOH = общее количество молей COOH/общее количество молей лигнина

В одном варианте осуществления окисленный лигнин, полученный в соответствии с настоящим изобретением, имеет среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее более 1,5 групп на макромолекулу компонента (i), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп.

В одном варианте осуществления окисленный лигнин по настоящему изобретению содержит окисленный аммиаком лигнин (AOL).

Применение окисленных лигнинов

Учитывая описанные выше свойства, окисленные лигнины, полученные с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, можно применять для многих целей.

Одним из таких применений является применение в качестве компонента композиции связующего для различных целей, такой как формовочная смесь, ткань из стекловолокна, композиты, формованные изделия, покрытия, такие как клеи для металлов.

Особенно предпочтительным применением является применение в качестве компонента в водной композиции связующего для минеральных волокон, в частности, для искусственных стекловидных волокон (man-made vitreous fibres, MMVF).

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: 30-51

CaO: 8-30

MgO: 2-25

FeO (включая Fe₂O₃): 2-15

Na₂O+K₂O: не более 10

CaO+MgO: 10-30

В предпочтительных вариантах осуществления MMVF имеют следующие уровни

содержания элементов, рассчитанные как оксиды в масс. %:

SiO_2 : не менее 30, 32, 35 или 37; не более 51, 48, 45 или 43

Al_2O_3 : не менее 12, 16 или 17; не более 30, 27 или 25

CaO : не менее 8 или 10; не более 30, 25 или 20

MgO : не менее 2 или 5; не более 25, 20 или 15

FeO (включая Fe_2O_3): не менее 4 или 5; не более 15, 12 или 10

$\text{FeO}+\text{MgO}$: не менее 10, 12 или 15; не более 30, 25 или 20

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: ноль или не менее 1; не более 10

$\text{CaO}+\text{MgO}$: не менее 10 или 15; не более 30 или 25

TiO_2 : ноль или не менее 1; не более 6, 4 или 2

TiO_2+FeO : не менее 4 или 6; не более 18 или 12

B_2O_3 : ноль или не менее 1; не более 5 или 3

P_2O_5 : ноль или не менее 1; не более 8 или 5

другие: ноль или не менее 1; не более 8 или 5

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

SiO_2 35-50

Al_2O_3 12-30

TiO_2 до 2

Fe_2O_3 3-12

CaO 5-30

MgO до 15

Na_2O 0-15

K_2O 0-15

P_2O_5 до 3

MnO до 3

B_2O_3 до 3

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

SiO_2 39-55%, предпочтительно 39-52%

Al_2O_3 16-27%, предпочтительно 16-26%

CaO 6-20%, предпочтительно 8-18%

MgO 1-5%, предпочтительно 1-4,9%

Na_2O 0-15%, предпочтительно 2-12%

K_2O 0-15%, предпочтительно 2-12%

R_2O ($Na_2O + K_2O$) 10-14,7%, предпочтительно 10-13,5%

P_2O_5 0-3%, предпочтительно 0-2%

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

B_2O_3 0-2%, предпочтительно 0-1%

TiO_2 0-2%, предпочтительно 0,4-1%

другие 0-2,0%

Стекланные волокна обычно содержат следующие оксиды в массовых процентах:

SiO_2 : 50-70

Al_2O_3 : 10-30

CaO : не более 27

MgO : не более 12

Стекланные волокна также могут содержать следующие оксиды в массовых процентах:

Na_2O+K_2O : 8-18, в частности, Na_2O+K_2O больше, чем $CaO+MgO$

B_2O_3 : 3-12.

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

Способы получения

Волокна MMV могут быть изготовлены из минерального расплава. Минеральный расплав получают обычным способом путем обеспечения минеральных материалов и их плавления в печи. Эта печь может представлять собой любую из типов печей, известных для производства минеральных расплавов для MMVF, например, шахтную печь, такую как вагранка, ванную печь или циклонную печь.

Любой подходящий способ может быть использован для формирования MMVF из минерального расплава путем волокнообразования. Волокнообразование может быть осуществлено с помощью способа вращающегося стакана, в котором расплав под действием центробежных сил выдавливается через отверстия в стенках вращающегося стакана (вращающийся стакан, также известный как внутреннее центрифугирование). В качестве альтернативы, волокнообразование может осуществляться путем центробежного волокнообразования путем подачи и отбрасывания расплава от наружной поверхности одного волокнообразующего ротора или каскада из множества волокнообразующих роторов, которые вращаются вокруг, по существу, горизонтальной оси (каскадное вращающееся устройство).

Таким образом, расплав превращается в облако волокон, увлекаемых воздухом, и волокна собираются в виде полотна на конвейере и уносятся из устройства для волокнообразования. Затем полотно волокон уплотняют, что может включать

перекрестное сжатие, и/или продольное сжатие, и/или вертикальное сжатие, и/или намотку на оправку для получения цилиндрического изделия для изоляции труб. Также могут выполняться другие процессы консолидации.

Композицию связующего наносят на волокна предпочтительно тогда, когда они представляют собой облако, увлекаемое воздухом. В качестве альтернативы ее можно наносить после сбора на конвейере, но это менее предпочтительно.

После консолидации объединенное полотно волокон передают в устройство для отверждения связующего.

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

В предпочтительном варианте осуществления отверждение происходит в обычной сушильной печи для производства минеральной ваты, предпочтительно функционирующей при температуре от 150 до 300°C, такой как 170-270°C, такой как 180-250°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, например, от 1 до 15 минут, например, 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, пока композиция связующего не достигнет твердого состояния. Отвержденная композиция связующего связывает волокна с образованием структурно связанной матрицы волокон.

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 в том, что позволяет производить изделия, обладающие высокой плотностью.

В одном варианте осуществления процесс отверждения включает сушку под давлением. Давление может быть приложено путем продувки воздухом или газом смеси минеральных волокон и связующего.

Другим применением является применение окисленного лигнина в качестве компонента водной композиции адгезива для лигноцеллюлозных материалов, таких как

древесина.

Примеры лигноцеллюлозных материалов включают, но без ограничения, цельную древесину, древесные волокна, опилки, бумагу, солому.

Следующие примеры предназначены для дополнительной иллюстрации изобретения без ограничения его объема.

Примеры

В следующих примерах получали несколько окисленных лигнинов, подпадающих под определение настоящего изобретения.

Следующие свойства определяли для окисленных лигнинов в соответствии с настоящим изобретением:

Содержание твердых компонентов:

Содержание каждого из компонентов в заданном растворе окисленного лигнина основано на безводной массе компонентов или как указано ниже.

Крафт-лигнин предоставлялся компанией UPM как BioPival100™ в виде сухого порошка с содержанием сухого вещества 67%. NH_4OH 24,7% предоставлялся компанией Univar и использовался в поставляемой форме. H_2O_2 , 35% (номер по каталогу 7722-84-1) предоставлялся компанией Univar и использовался в поставляемой форме или был разбавлен водой. PEG 200 предоставлялся компанией Univar и для простоты считался безводным и использовался как таковой. КОН предоставлялся компанией Sigma Aldrich и использовался в поставляемой форме; для простоты считался безводным.

Окисленные твердые вещества лигнина

Содержание окисленного лигнина после нагревания до 200°C в течение 1 часа называется «сухим твердым веществом» и выражается в процентах от остаточной массы после нагревания. 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 термообработку 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 сухих веществ как среднее из двух результатов.

Содержание групп COOH

Изменение содержания групп COOH также определяли водным титрованием по следующей формуле:

$$C_{(COOH, \text{ ммоль/г})} = ((V_{2s, \text{ мл}} - V_{1s, \text{ мл}}) - (V_{2b, \text{ мл}} - V_{1b, \text{ мл}}) * C_{\text{кислота, ммоль/л}}) / m_{s, \text{ г}}$$

где V_{2s} и V_{1s} представляют собой конечные объемы образца, а V_{2b} и V_{1b} представляют собой объем холостой пробы. В данном случае C_{acid} представляет собой 0,1М HCl и m_s представляет собой массу образца.

Композиции окисленного лигнина в соответствии с настоящим изобретением

В дальнейшем номера позиций примера окисленного лигнина соответствуют номерам позиций, используемым в таблице 1 и 2.

Пример 1:

Смешивали 8,5 л горячей воды (50°C) и 1,9 л NH₄OH (24,7%), после чего медленно добавляли 9,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 10 минут при сильном перемешивании (660 об/мин, 44 Гц).

Температура повышалась за счет больших сил сдвига. Через 30 минут добавляли 4 л горячей воды и материал перемешивали еще 15 минут перед добавлением остальной порции горячей воды (5 л). Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерения pH.

Эту предварительную смесь затем переносили в роторно-статорное устройство и реакционное устройство, где проводили окисление с использованием H₂O₂ (17,5 об.%). Используемое в данном случае реакционное устройство имеет по меньшей мере частично реакционную трубу и реакционный сосуд. Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч и H₂O₂ дозировали при 18 л/ч.

В данном случае для проведения стадии смешивания/окисления использовали роторно-статорное устройство Cavitron CD1000. Роторно-статорное устройство функционировало при 250 Гц (окружная скорость 55 м/с) при противодавлении 2 бар. Время пребывания в реакционной трубе составляло 3,2 минуты и в реакционном сосуде - 2 часа.

Температура предварительной смеси составляла 62°C и на стадии окисления температура повысилась до 70°C.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H₂O₂.

Пример 2:

Смешивали 8,5 л горячей воды (50°C), 1,1 л NH₄OH (24,7%) и 50 г KOH (твердое вещество), после чего медленно добавляли 9,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 10 минут при сильном перемешивании (660 об/мин, 44 Гц).

Температура повышалась за счет больших сил сдвига. Через 30 минут добавляли 4 л горячей воды и материал перемешивали еще 15 минут перед добавлением остальной порции горячей воды (5 л) при незначительном охлаждении. Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерения pH.

Эту предварительную смесь затем переносили в роторно-статорное устройство и реакционное устройство, где проводили окисление с использованием H_2O_2 (17,5 об.%). Используемое в данном случае реакционное устройство имеет по меньшей мере частично реакционную трубу и реакционный сосуд. Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч и H_2O_2 дозировали при 18 л/ч. В данном случае для проведения стадии смешивания/окисления использовали роторно-статорное устройство Cavitron CD1000. Роторно-статорное устройство функционировало при 250 Гц (окружная скорость 55 м/с) при противодавлении 2 бар. Время пребывания в реакционной трубе составляло 3,2 минуты и в реакционном сосуде - 2 часа.

Температура предварительной смеси составляла 62°C и на стадии окисления температура повысилась до 65°C.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH , сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H_2O_2 .

Пример 3:

Смешивали 450 л горячей воды (70°C), 39,1 л NH_4OH (24,7%), после чего медленно добавляли 100,0 кг лигнина (UPM bioriva 100) в течение 15 минут при сильном перемешивании (500-1000 об/мин, диаметр перемешивающего элемента 350 мм). В этом случае использовали контейнерную мешалку со складными лопастями. Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерения pH.

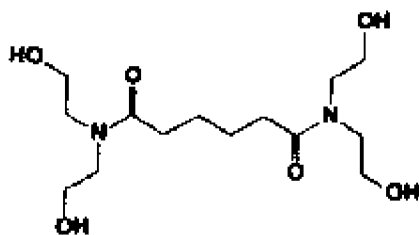
Эту предварительную смесь затем переносили в роторно-статорное устройство и реакционное устройство, где проводили окисление с использованием H_2O_2 (17,5 об.%). Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч и H_2O_2 дозировали при 18 л/ч. В данном случае для проведения стадии смешивания/окисления использовали роторно-статорное устройство Cavitron CD1000. Роторно-статорное устройство функционировало при 250 Гц (окружная скорость 55 м/с) при противодавлении 2 бар. Время пребывания в реакционной трубе составляло 3,2 минуты и в реакционном сосуде - 5 час.

Температура предварительной смеси составляла 62°C и на стадии окисления температура повысилась до 65°C.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH , сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H_2O_2 .

Из 50 кг полученной выше смолы AOL составляли связующее путем добавления 9

кг полиэтиленгликоля 200 и 14,43 кг 31%-ного водного раствора Primid XL-552.



Primid XL-552

Анализ конечного связующего показал следующие результаты:

содержание твердых веществ: 18,9% pH: 9,7,

вязкость: 25,5 мПа·с,

плотность: 1,066 кг/л.

Это связующее использовали для изготовления изделия из каменной ваты высокой плотности, 100 мм, 145 кг/м³, с потерями при прокаливании 2,96%. Проводили механические испытания (расслоение, сжатие) и испытания на влагостойкость и водопоглощение.

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

Пример 4:

Смешивали 15,1 л горячей воды (50°C) и 2,6 л NH₄OH (24,7%), после чего медленно добавляли 12,5 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 10 минут при сильном перемешивании (750 об/мин, 50 Гц).

Температура повышалась за счет больших сил сдвига. Через 30 минут температура составила 78°C и она немного снизилась за счет использования охлаждающей воды. Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерения pH.

Эту предварительную смесь затем переносили в роторно-статорное устройство и реакционное устройство (комбинация реакционной трубы и реакционного сосуда), где проводили окисление с использованием H₂O₂ (17,5 об.%). Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч и H₂O₂ дозировали при 18 л/ч. Роторно-статорное устройство Cavitron CD1000 функционировало при 250 Гц (окружная скорость 55 м/с) при противодавлении 2 бар.

Время пребывания в реакционной трубе составляло 3,1 минуты и в реакционном сосуде - 2 часа.

Температура предварительной смеси составляла 75°C, и на стадии окисления

температура повысилась до 90°C, демонстрируя сильную экзотермическую реакцию.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H₂O₂.

Пример 5:

Предварительную смесь готовили, как описано в примере 1, и переносили в роторно-статорное устройство, где проводили окисление с использованием H₂O₂ (17,5 об.%).

Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч и H₂O₂ дозировали при 18 л/ч. Роторно-статорное устройство Cavitron CD1000 функционировало при 250 Гц (окружная скорость 55 м/с) при противодавлении 2 бар.

Окисленную смесь рециркулировали в роторно-статорное устройство в течение до четырех циклов, где первый цикл проводили с H₂O₂, а остальные циклы проводили без дополнительного добавления окислителя. Время пребывания в реакционной трубе составляло 3,2 минуты, затем 6,4 минуты, затем 9,6 минут и, наконец, 12,8 минут.

Температура предварительной смеси составляла 42°C, и на стадии окисления температура повысилась до 42°C в первом цикле (пример 5A), 53°C во втором цикле (пример 5B), 59°C в третьем цикле (пример 5C) и 63°C в четвертом цикле (пример 5D).

Конечные продукты (примеры 5A-5D) анализировали на содержание группы COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H₂O₂.

Пример 5A = пример, в котором предварительную смесь обрабатывали два раза в роторно-статорном устройстве (одно возвращение в роторно-статорное устройство).

Пример 5B = пример, в котором предварительную смесь обрабатывали три раза в роторно-статорном устройстве (два возвращения в роторно-статорное устройство).

Пример 5C = пример, в котором предварительную смесь обрабатывали четыре раза в роторно-статорном устройстве (три возвращения в роторно-статорное устройство).

Пример 5D = пример, в котором предварительную смесь обрабатывали пять раз в роторно-статорном устройстве (четыре возвращения в роторно-статорное устройство).

Пример 6:

Смешивали 9,5 л горячей воды (50°C) и 1,9 л NH₄OH (24,7 %), после чего медленно добавляли 9,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 10 минут при сильном перемешивании (660 об/мин, 44 Гц).

Температура повышалась за счет больших сил сдвига. Через 30 минут добавляли 5 л горячей воды и материал перемешивали еще 15 минут перед добавлением остальной порции горячей воды (5 л). Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерения pH.

Затем эту предварительную смесь переносили в роторно-статорное устройство и реакционное устройство (комбинация реакционной трубы и реакционного сосуда), где проводили окисление с использованием H_2O_2 (17,5 об.%) в различных количествах.

Дозировка предварительных смесей составляла 150 л/ч, и H_2O_2 дозировали при

- 0 л/ч,
- 5,9 л/ч (пример 6A),
- 9,3 л/ч (пример 6B),
- 11,7 л/ч (пример 6C),
- 17,6 л/ч (пример 6D), и
- 39 л/ч (пример 6E).

Роторно-статорное устройство Cavitron CD1000 функционировало при 250 Гц (окружная скорость 55 м/с) с противодавлением 2 бар. Время пребывания в реакционной трубе составляло 3,2 минуты, а в реакционном сосуде - 2 часа.

Температура предварительных смесей составляла 52°C, и на стадии окисления температура повысилась до 60°C.

Конечные продукты (примеры 6A-6E) анализировали на содержание групп COOH , сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H_2O_2 .

Пример 7:

Предварительную смесь, полученную, как описано в примере 1, переносили в роторно-статорное устройство, где проводили окисление с использованием H_2O_2 (35,0 об.%).

Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч и H_2O_2 дозировали при 4,2 л/ч (пример 7A) и 8,4 л/ч (пример 7B). Роторно-статорное устройство Cavitron CD1000 функционировало при 250 Гц (окружная скорость 55 м/с) с противодавлением 2 бар.

Время пребывания в реакционной трубе составляло 3,2 минуты и в реакционном сосуде - 2 часа.

Температура предварительной смеси составляла 75°C, и на стадии окисления температура повысилась до 90°C, демонстрируя сильную экзотермическую реакцию.

Конечные продукты (пример 7A и 7B) анализировали на содержание групп COOH , сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H_2O_2 .

Пример 8:

Предварительную смесь получали, как описано в примере 1. Окисление проводили в предварительной смеси с использованием воздуха.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH , сухое твердое вещество, pH и вязкость.

Пример 9:

Предварительную смесь получали, как описано в примере 4. Окисление проводили в предварительной смеси с использованием воздуха.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH и вязкость.

Пример 10:

Смешивали 450 л горячей воды (70°C) и 39,1 л NH₄OH (24,7%), после чего медленно добавляли 210,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 30 минут при сильном перемешивании. Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерения pH.

Окисление проводили с использованием воздуха в устройстве предварительного смешивания.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H₂O₂.

Из 50 кг изготовленной выше AOL смолы составляли связующее путем добавления 9 кг полиэтиленгликоля 200 и 14,43 кг 31%-ного водного раствора Primid XL-552.

Анализ конечного связующего показал следующие результаты:

содержание твердых веществ: 18,9%, pH: 9,7,

вязкость: 25,5 мПа·с,

плотность: 1,066 кг/л.

Связующее из этого примера использовали для производства изделия из каменной ваты высокой плотности, 100 мм, 145 кг/м³, с потерями при прокаливании 3,27%. Проводили механические испытания (расслоение, сжатие) и испытания на влагостойкость и водопоглощение.

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

Сравнительный пример 1:

Это связующее представляет собой фенолформальдегидную смолу, модифицированную карбамидом, PUF-резол.

Фенолформальдегидную смолу получали путем реакции 37%-ного водного раствора формальдегида (606 кг) и фенола (189 кг) в присутствии 46%-ного водного раствора гидроксида калия (25,5 кг) при температуре реакции 84°C с предшествующей скоростью нагрева примерно 1°C в минуту. Реакцию продолжали при 84°C до достижения кислотоустойчивости смолы, равной 4, и превращения большей части фенола. Затем добавляли мочевины (241 кг) и смесь охлаждали.

Кислотоустойчивость (АТ) выражает количество раз, на которое данный объем связующего может быть разбавлен кислотой без помутнения смеси (связующее осаждается). Серную кислоту использовали для определения критерия остановки при производстве связующего, и кислотоустойчивость ниже 4 указывает на завершение реакции связующего.

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

Кислотоустойчивость (АТ) рассчитывали путем деления количества кислоты, используемой для титрования (мл), на объем пробы (мл):

$$AT = (\text{используемый объем титранта (мл)}) / (\text{объем пробы (мл)})$$

Используя полученную модифицированную мочевиной фенолформальдегидную смолу, связующее получали путем добавления 25%-ного водного раствора аммиака (90 л) и сульфата аммония (13,2 кг) с последующей водой (1300 кг).

Затем измеряли содержание твердых веществ связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана для механических измерений (15%-ный раствор твердых веществ связующего, 0,5% силан твердых веществ связующего).

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 лигнина 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 нерастворимый лигнин. 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 NCA-Verodan). Температуру партии поддерживали на уровне 40°C.

Затем начинали добавление 307,5 кг 35% пероксида водорода. Пероксид водорода дозировали со скоростью 200-300 л/час. 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.

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточное содержание H₂O₂.

Связующее из этого сравнительного примера использовали для производства изделия из каменной ваты высокой плотности, 100 мм, 145 кг/м³, с потерями при прокаливании 2,86 %. Были проведены механические испытания (расслоение, сжатие) и испытание на влажостойкость и водопоглощение.

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

Таблица 1

Пример	Сухое твердое вещество, 200С, 1ч, %	COOH, ммоль/г твердые вещества	pH	вязкость
1	22,3	1,13	9,6	средняя
2	20,2	0,93	10,4	средняя
3	16,7	1,24	9,6	низкая
4	23,7	1,22	9,6	высокая
5A	16,3	1,20	9,6	низкая
5B	16,0	1,25	9,6	низкая
5C	16,4	1,29	9,5	низкая
5D	16,3	1,31	9,5	низкая
6A	19,2	0,72	9,5	низкая
6B	18,2	0,85	9,5	низкая
6C	17,6	0,94	9,4	низкая
6D	17,2	0,98	9,4	низкая
6E	16,5	0,99	9,3	низкая
7A	20,9	1,04	9,6	средняя
7B	20,1	0,94	9,6	средняя
8	19,2	0,73	9,5	низкая
9	31,8	0,66	9,5	высокая

Было обнаружено, что ни в одном из примеров 1-9 после окисления не было обнаружено остаточного содержания H₂O₂. Это подтверждалось реакцией с крахмалом и йодом в присутствии серной кислоты.

Испытание изделий из каменной ваты:

Свойства изделий высокой плотности оценивали в соответствии со стандартом для изделий из минеральной ваты (MW) заводского изготовления, DS/EN13162:2012 +

A1:2015, что означает соответствующие механические свойства помимо других основных характеристик 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 %, σ_{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 шлифовки 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 методом 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 с методом 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 A, 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 использовали для оценки толщины после кондиционирования, например, определения изменения толщины, $\Delta\epsilon_r$.

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 старения	Климатическая камера при 70°C/95%		Автоклав
	0	7 дней	14 дней	15 мин
	кПа	%	%	%
Сравнительный пример 1	25	72	65	62
Пример 3	23	67	64	69
Сравнительный пример 2	21	72	66	65
Пример 10	23	71	69	68

Расслоение, фактическое	До старения	Климатическая камера при 70°C/95%		Автоклав
	0	7	14	15 мин
	кПа	кПа	кПа	кПа
Сравнительный пример 1	25	18	17	16
Пример 3	23	15	15	16
Сравнительный пример 2	21	15	14	14
Пример 10	23	17	16	16

Влагостойкость	Климатическая камера при 70°C/95%	
	7 дней	14 дней
	%	%
Сравнительный пример 1	0,6	0,6
Пример 3	0,4	0,6
Сравнительный пример 2	0,7	0,6
Пример 10	0,5	0,4

Водопоглощение	Масло	24 часа
	%	кг/м ²
Сравнительный пример 1	0,2	0,1
Пример 3	0,2	0,2
Сравнительный пример 2	0,2	0,2
Пример 10	0,2	0,3

Сжатие, сигма 10%(σ_{10} %)	До старения	Климатическая камера при 70°C/95%	
		7	14
Сравнительный пример 1	80	61	61
Пример 3	70	58	54
Сравнительный пример 2	71	55	56
Пример 10	72	58	58

Испытания брусков

Связующие изготавливали на основе AOL по примерам 1, 2, 3, 8 и сравнительному примеру 2:

49,3 г AOL (19,0% твердых веществ), 0,8 г primid XL552 (100% твердых веществ) и 2,4 г PEG200 (100% твердых веществ) смешивали с 0,8 г воды с получением 19% твердых веществ; а затем использовали для оценки механических свойств в испытаниях брусков.

Механическую прочность связующих оценивали в испытаниях брусков. Для каждого связующего изготавливали 16 брусков из смеси связующего и гранул каменной

ваты, образованных при прядильном 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, затем 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 200°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 1-2 дней подвергнутые старению бруски, а также пять не подвергнутых старению брусков разрушали 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 Vent 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).

Таблица 3

Прочность бруска	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 8	Сравнительный пример 2
Средняя прочность, до старения (кН)	0,26	0,28	0,27	0,19	0,28
Стандартная ошибка (кН)	0,03	0,01	0,05	0,02	0,03
Средняя прочность, старение на водяной бане (кН)	0,14	0,14	0,14	0,15	0,18
Стандартная ошибка (кН)	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01

Ссылочные позиции

- | | |
|--------|---|
| 1 | устройство предварительного смешивания |
| 1a, 1b | устройство предварительного смешивания |
| 2 | двигатель |
| 3 | (дополнительное) роторно-статорное устройство |
| 4 | двигатель |
| 5 | впускное отверстие для воды |

6	впускное отверстие для компонента (i)
7	впускное отверстие для компонента (ii)
8	впускное отверстие для компонента (iv)
9	реакционная труба
10	возвратная труба
11	впускное отверстие для компонента (iii)
12	выпускное отверстие
13	датчик
14	двигатель
15	двигатель
16	двигатель
17	клапан
20	система

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения окисленных лигнинов, включающий приведение в контакт:

- компонента (i), содержащего один или несколько лигнинов,
- компонента (ii), содержащего аммиак и/или один или несколько аминовых компонентов, и/или любую их соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия,
- компонент (iii), содержащий один или несколько окисляющих агентов, и
- необязательно компонент (iv) в форме одного или нескольких пластификаторов,

и проведение стадии смешивания/окисления, на которой получают окисленную смесь, с последующей стадией окисления, на которой окисленная смесь продолжает реагировать в течение времени выдержки от 1 секунды до 10 часов, например, от 10 секунд до 6 часов, например, от 30 секунд до 2 часов.

2. Способ по п. 1, в котором

- компонент (i) и компонент (ii), или
- компонент (i), компонент (ii) и компонент (iii), или
- компонент (i), компонент (ii) и компонент (iv), или
- компонент (i), компонент (ii), компонент (iii) и компонент (iv),

приводят в контакт друг с другом на стадии предварительного смешивания.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором

компонент (i) содержит один или несколько крафт-лигнинов, один или несколько натронных лигнинов, один или несколько лигносульфонатных лигнинов, один или несколько органосольVENTных лигнинов, один или несколько лигнинов, образующихся в процессах биологической переработки лигноцеллюлозного сырья, или любую их смесь.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором компонент (iii) содержит один или несколько окисляющих агентов в форме пероксида водорода, органических или неорганических пероксидов, молекулярного кислорода, воздуха, озона, галогенсодержащих окисляющих агентов или любую их смесь.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов,

в котором компонент (iv) содержит один или несколько пластификаторов в форме полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных сахаров, таких как сорбит, эритриол, 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 карбоксигруппами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксигруппами, мочевины или любых их смесей.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий приведение в контакт компонентов (i), компонента (ii), компонента (iii) и компонента (v) в форме катализатора окисления, такого как один или несколько катализаторов на основе переходных металлов, таких как железосодержащий катализатор, такой как сульфат железа, таких как катализаторы, содержащие марганец, палладий, селен, вольфрам.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

- компонент (i) содержит один или несколько лигнинов;
- компонент (ii) содержит аммиак;
- компонент (iii) содержит один или несколько окисляющих агентов в форме пероксида водорода,

- компонент (iv) содержит полиэтиленгликоль,

при этом массовые соотношения лигнина, аммиака, пероксида водорода и полиэтиленгликоля являются такими, что количество аммиака составляет 0,01-0,5 массовых частей, такое как 0,1-0,3, такое как 0,15-0,25 массовых частей аммиака (раствор в воде с концентрацией 25 масс. %), в пересчете на сухую массу лигнина, и при этом количество пероксида водорода (раствор в воде с концентрацией 30 масс. %) составляет 0,025-1,0 массовых частей, такое как 0,07-0,50 массовых частей, такое как 0,15-0,30 массовых частей пероксида водорода, в пересчете на сухую массу лигнина, и при этом количество полиэтиленгликоля составляет 0,03-0,60 массовых частей, такое как 0,07-0,50 массовых частей, такое как 0,10-0,40 массовых частей полиэтиленгликоля, в пересчете на сухую массу лигнина.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный способ включает следующие стадии:

- стадию обеспечения компонента (i) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или нескольких лигнинов, при этом содержание лигнина в водном растворе составляет 5-90 масс.%, такое как 10-85 масс.%, такое как 15-70 масс.%, в расчете на общую массу водного раствора;
- стадию регулирования pH путем добавления компонента (ii);
- стадию добавления компонента (iv);
- стадию смешивания/окисления путем добавления компонента (iii).

9. Способ по п. 8, в котором стадию регулирования pH проводят таким образом, чтобы реакционная смесь имела $\text{pH} \geq 9$, например ≥ 10 , например $\geq 10,5$.
10. Способ по п. 8 или 9, в котором во время стадии смешивания/окисления температуры позволяют повыситься от 20°C до 80°C, например, от 35°C до 70°C, а затем контролируют в диапазоне от 40°C до 65°C, таком как от 40°C до 60°C.
11. Способ по любому из пп. 8-10, в котором стадию смешивания/окисления проводят в течение времени от 0,01 до 10 секунд, например, от 0,05 до 5 секунд, например, от 0,1 секунды до 2 секунд.
12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вязкость окисленного лигнина имеет значение от 100 сП до 100000 сП, такое как значение от 500 до 50000 сП, такое как значение от 1000 сП до 25000 сП.
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что способ осуществляют как непрерывный процесс.
14. Окисленный лигнин, полученный с помощью способа по любому из предшествующих пунктов.
15. Окисленный лигнин по п. 14, содержащий окисленный аммиаком лигнин (AOL).
16. Применение окисленного лигнина по п. 14 или 15 в качестве компонента композиции связующего, в частности, в качестве водной композиции связующего для минеральных волокон.
17. Применение окисленного лигнина по п. 14 или 15 в качестве компонента водной композиции адгезива для лигноцеллюлозных материалов, таких как древесина.
18. Система (20) для осуществления способа по любому из пп. 1-13, содержащая:
 - по меньшей мере одно роторно-статорное устройство (1, 1a, 1b, 3),
 - одно или несколько впускных отверстий (5, 6, 7) для воды и компонентов (i) и (ii),
 - одно или несколько выпускных отверстий (12) по меньшей мере одного роторно-статорного устройства (3),
 - по меньшей мере одно реакционное устройство, в частности, по меньшей мере одну реакционную трубу (9), расположенную по ходу движения технологического потока в направлении по меньшей мере к одному или нескольким выпускным отверстиям (12).
19. Система (20) по п. 18, содержащая:

одно или несколько впускных отверстий (8, 11) для компонента (iii) и/или компонента (iv).

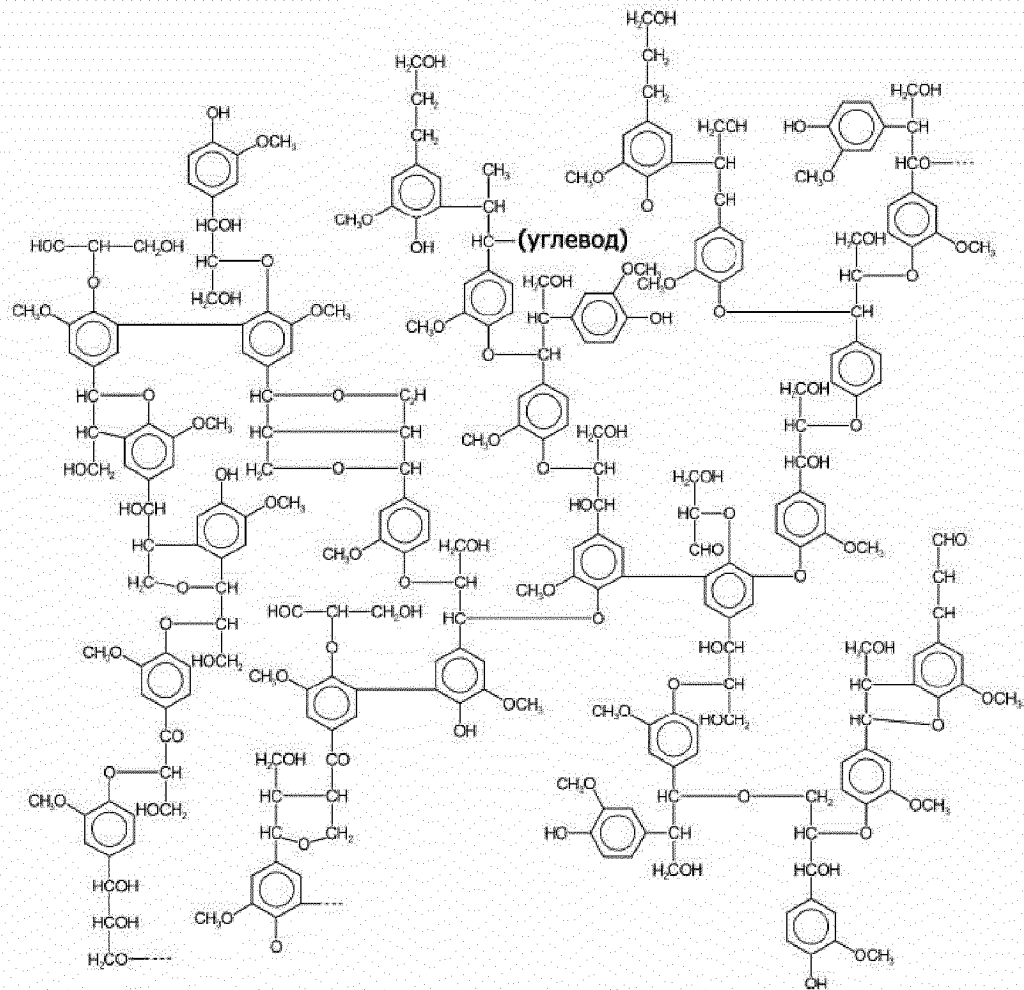
20. Система (20) по п. 18 или 19, в которой

впускные отверстия (6, 7, 8) для компонентов (i), (ii) и (iv) являются впускными отверстиями устройства предварительного смешивания (1, 1a, 1b), в частности, открытого роторно-статорного устройства, при этом система (20) дополнительно содержит, в частности, дополнительное роторно-статорное устройство (3),

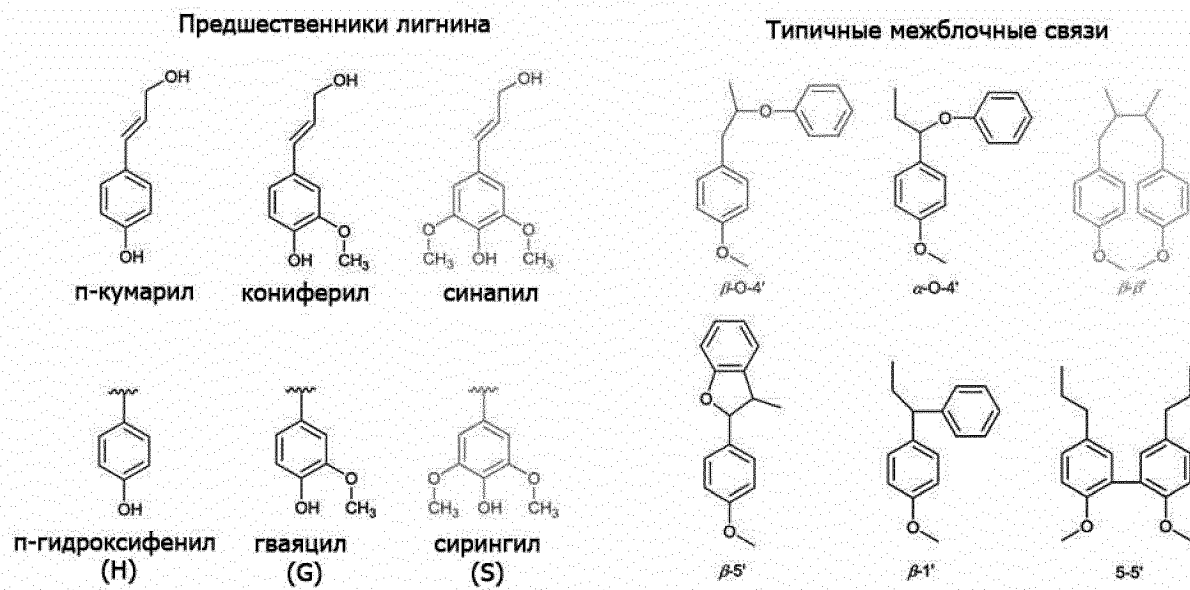
при этом указанное дополнительное роторно-статорное устройство (3) имеет впускное отверстие (11) для компонента (iii) и по меньшей мере одно выпускное отверстие (12).

21. Система (20) по любому из пп. 18-20, содержащая

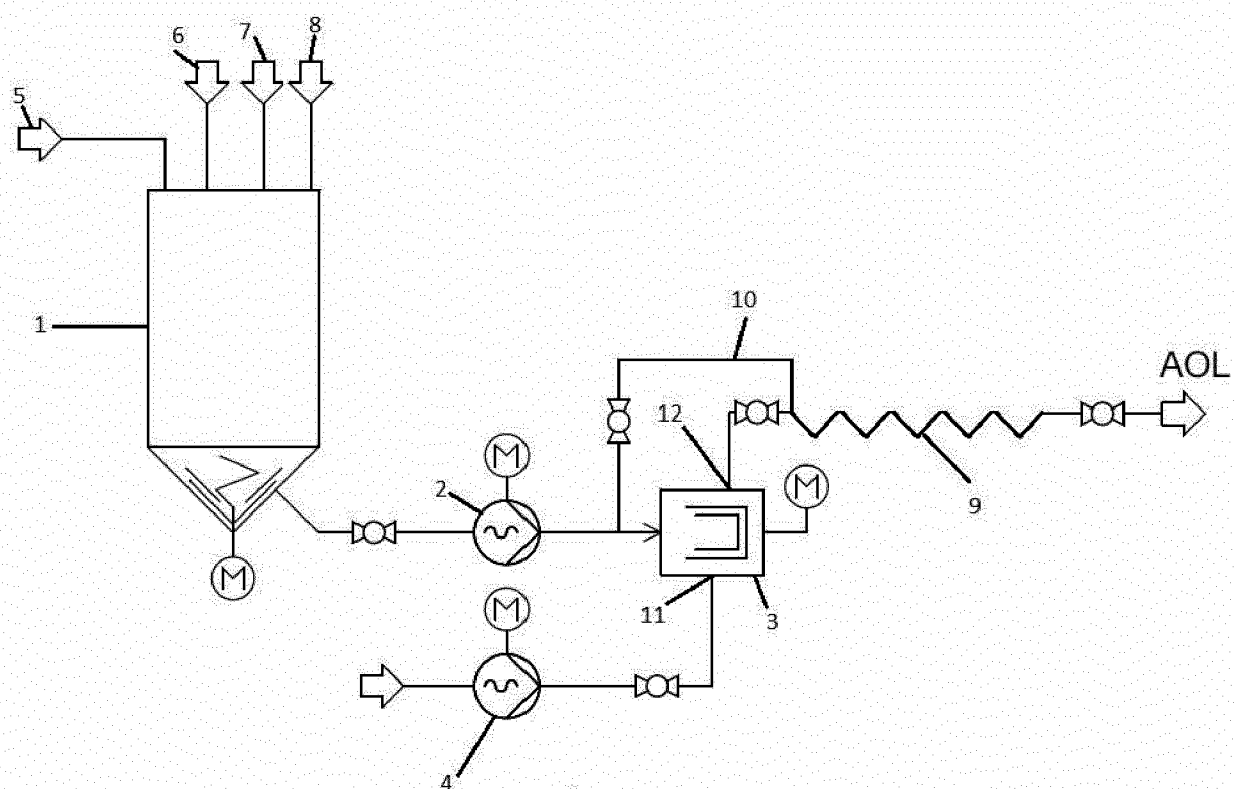
по меньшей мере один датчик (13) для контроля параметров окисленного лигнина, в частности, для контроля степени окисления и/или вязкости, и/или остаточного содержания окисляющего агента, при этом датчик предпочтительно расположен по меньшей мере в одном реакционном устройстве (9) и/или после по меньшей мере одного реакционного устройства (9).



Фиг. 1

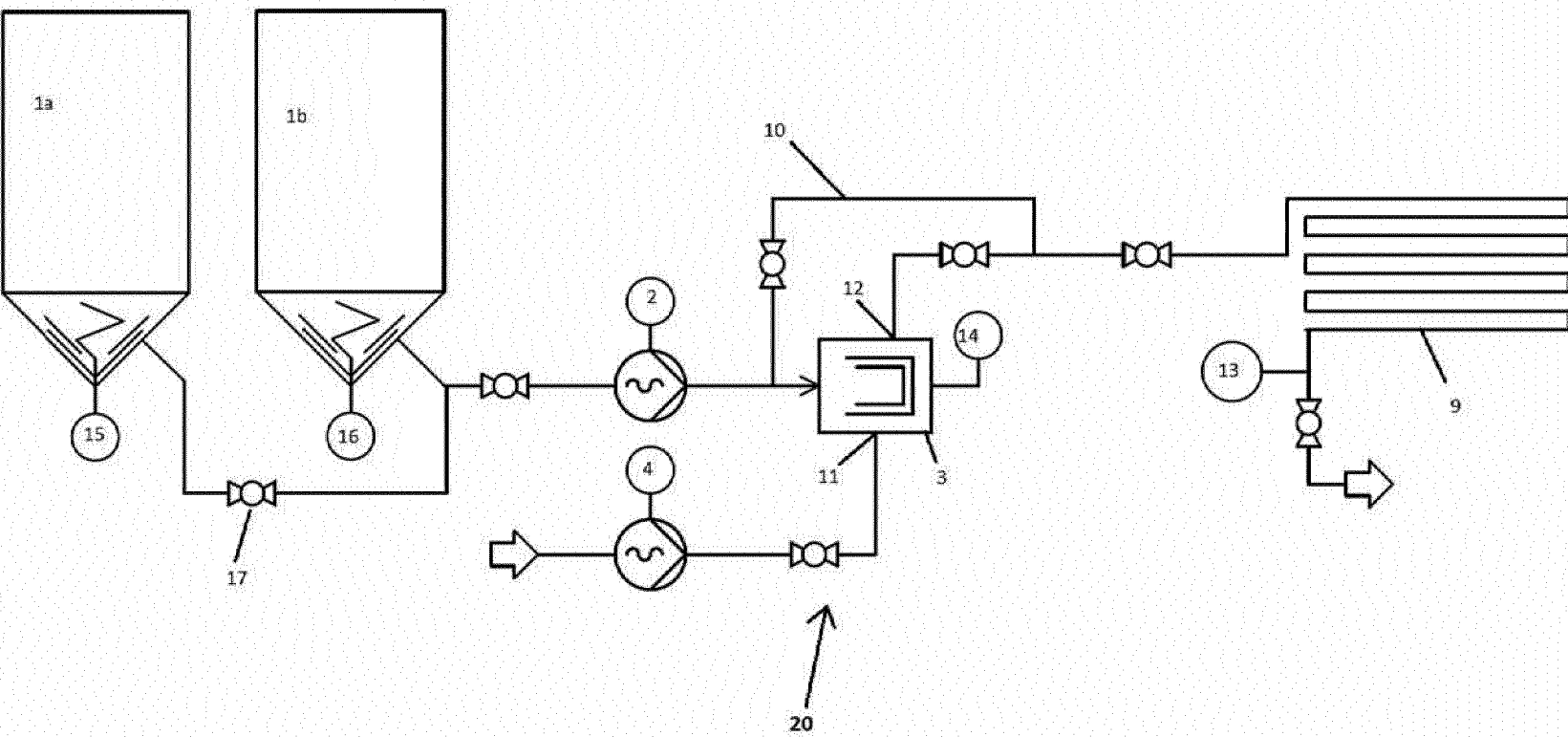


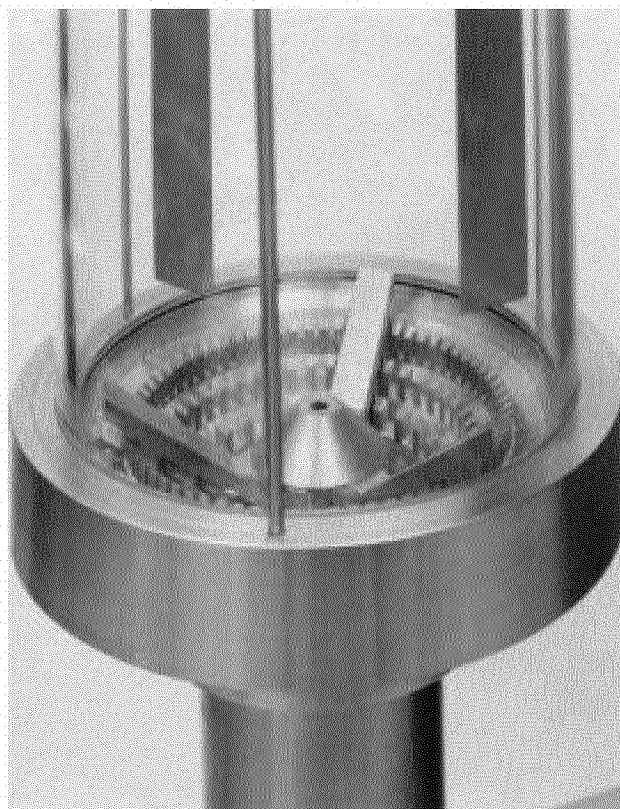
Фиг. 2



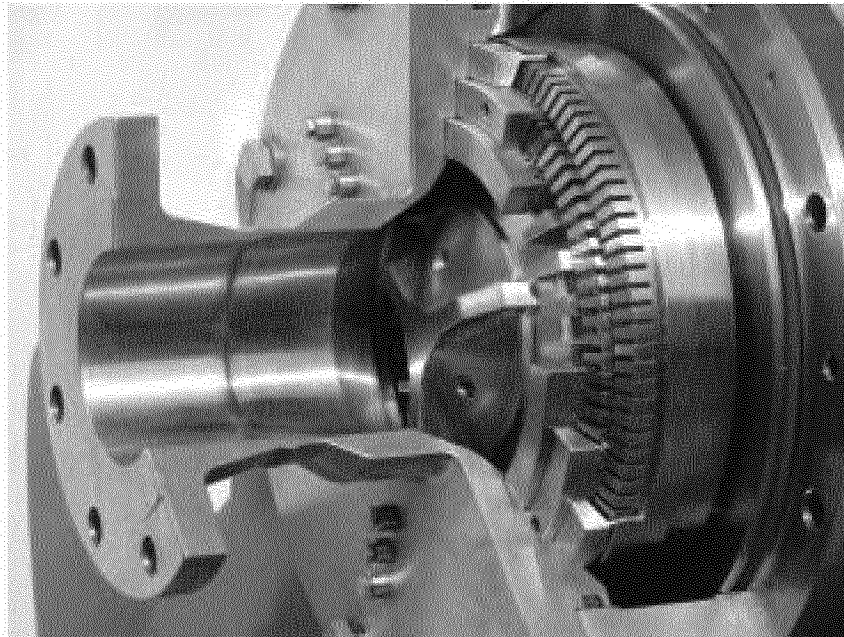
Фиг. 3

Фиг. 4





Фиг. 5



Фиг. 6