

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045354**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.17</p> <p>(21) Номер заявки
202292665</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2020.04.03</p> | <p>(51) Int. Cl. <i>E04B 1/76</i> (2006.01)
<i>C08H 7/00</i> (2011.01)
<i>C09J 197/00</i> (2006.01)
<i>D04H 1/4209</i> (2012.01)
<i>D04H 1/587</i> (2012.01)
<i>D04H 1/64</i> (2012.01)</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(54) ФАСАДНАЯ СИСТЕМА И ИЗОЛЯЦИОННЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ФАСАДНОЙ СИСТЕМЫ

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(43) 2022.12.01</p> <p>(86) PCT/EP2020/059617</p> <p>(87) WO 2021/197622 2021.10.07</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
РОКВУЛ А/С (DK)</p> <p>(72) Изобретатель:
Бартник Йоханссон Дорте, Николик Мирослав (DK)</p> <p>(74) Представитель:
Джермакян Р.В., Угрюмов В.М., Гизатуллина Е.М., Строкова О.В., Костюшенкова М.Ю., Гизатуллин Ш.Ф. (RU)</p> | <p>(56) WO-A1-2018206132
MASOUMEN GHORBANI ET AL.:
"Ammonoxidized Fenton-Activated Pine Kraft Lignin Accelerates Synthesis and Curing of Resole Resins", POLYMERS, vol. 9, no. 12, 28 January 2017 (2017-01-28), page 43, XP055574267, DOI: 10.3390/polym9020043, the whole document
CN-A-107286873
US-B1-6238475
WO-A1-2012172262
FR-A1-2976583
US-A-5382608
WO-A1-2010046074
US-A-3093604
US-A-3285801
US-B2-8623234
US-A1-2019338168</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

- (57) Изобретение относится к фасадной системе для здания, в частности к наружной теплоизоляционной многослойной системе (ETICS), содержащей тепло- и/или звукоизоляцию, которая состоит по меньшей мере из одного изоляционного элемента, представляющего собой продукт из минеральных проклеенных волокон, который выполнен из минеральных волокон, предпочтительно волокон каменной ваты, и отвержденной связующей композиции на водной основе, при этом изоляционный элемент крепится к наружной поверхности здания с помощью механических крепежных элементов и/или клеящего вещества и покрывается наружной штукатуркой, и при этом связующая композиция на водной основе до отверждения содержит компонент (i) в виде одного или более окисленных лигнинов, компонент (ii) в виде одного или более перекрестно-сшивающих агентов и компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов, причем изоляционный элемент характеризуется объемной плотностью, лежащей в пределах 70-150 кг/м³.

B1**045354****045354 B1**

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к фасадной системе для здания, в частности к наружной тепло-изоляционной многослойной системе (ETICS), содержащей тепло- и/или звукоизоляцию, которая состоит, по меньшей мере, из одного изоляционного элемента, представляющего собой продукт из минеральных проклеенных волокон, который выполнен из минеральных волокон, предпочтительно волокон каменной ваты, и связующего, причем изоляционный элемент крепится к наружной поверхности здания с помощью механических крепежных элементов и/или клея и покрывается наружной штукатуркой. Кроме того, настоящее изобретение относится к изоляционному элементу для такой фасадной системы, выполненному из минеральных волокон, предпочтительно волокон каменной ваты, и связующего.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Фасадные системы описанного выше типа, предназначенные для использования в качестве наружной тепло- и/или звукоизоляции стен зданий, известны из предшествующего уровня техники. По существу известно всего два типа таких систем: навесные вентилируемые фасадные системы и наружные теплоизоляционные многослойные системы (ETICS) с наружной штукатуркой или их сочетания.

Например, в документе EP 1731685 A2 описан навесной вентилируемый теплоизолированный фасад здания, который включает в себя стену здания и изоляционный слой из полимерного вспененного материала, прикрепляемый к стене здания. Эта система обеспечивает опорную конструкцию, располагающуюся снаружи изоляционного слоя, и облицовку фасада, опирающуюся на указанную опорную конструкцию. Между указанной облицовкой фасада и изоляционным слоем образуется вентиляционный зазор.

Требования к проведению общестроительных работ и к строительным изделиям в части их расположения, монтажа, модификации и технического обслуживания определены законодательством в области строительства и регулируются им вне зависимости от страны, будь то Германия или какая-либо другая страна, в частности, европейская страна. Эти требования обычно служат для предотвращения нарушений общественного порядка и безопасности. Они применяются, в частности, для обеспечения безопасности, т.е. для обеспечения долговечности конструкций и их механической прочности, для предотвращения пожаров и предотвращения или ограничения распространения огня и дыма. Эти принципы защиты составляют основу конкретных требований законодательства в области строительства к характеристикам строительных материалов и элементов конструкций. Соответственно, предусмотрены конкретные эксплуатационные требования, например, к наружной облицовке стен, в том числе, помимо прочего, к наружным теплоизоляционным многослойным системам (ETICS) и навесным вентилируемым фасадам.

Применительно к системам ETICS согласно настоящему изобретению дается ссылка, например, на Руководство по европейскому техническому одобрению систем ETICS с наружной штукатуркой № ETAG 004, 2008-06; и, например, на европейский стандарт EN 13162:2012 + A1:2015 "Теплоизоляционные продукты для зданий - минеральная вата (MW) заводского изготовления", где определены соответствующие требования.

В течение десятилетий в системах ETICS использовались изоляционные продукты, главным образом, двух типов:

ячеистые материалы, такие как, например, вспененный полистирол (EPS); и
волоконистые материалы, такие как, например, минеральная вата (MW) и, в частности, каменная вата.

Последние продукты из минеральной ваты хорошо известны своими отличными тепло- и звукоизоляционными свойствами, а также своей механической прочностью и превосходной огнестойкостью. Указанные продукты также называются продуктами из минеральных проклеенных волокон, которые состоят из минеральных волокон и связующего. Конкретные требования к продуктам из минеральной ваты, в частности, к изоляции из минеральной ваты, предназначенной для использования в системах ETICS, дополнительно определены в национальном техническом сертификате Германии № Z-33.40-92, выданном 14.04.2011 аффилированной компании патентообладателя.

Из документа WO 2010/046074 A1 хорошо известна фасадная изоляционная система, которая включает в себя наружную теплоизоляционную многослойную систему (ETICS) и стену здания, причем система ETICS крепится к стене здания. Система ETICS включает в себя изоляционную подсистему, состоящую, по меньшей мере, из изоляционных элементов в форме панелей, содержащих минеральную вату.

Изоляционные элементы крепятся к стене здания с использованием механических крепежных элементов. Кроме того, система ETICS известного типа снабжена наружным слоем, например, в виде наружной штукатурной системы, содержащей жидкий цементный раствор или штукатурные плиты. Изоляционные элементы могут дополнительно крепиться с помощью клеящего материала, такого как жидкий цементный раствор или штукатурный раствор.

Система ETICS традиционно может состоять из множества изоляционных элементов, причем эти элементы составляют бетонную плиту или блок в виде двух основных поверхностей, соединенных боковыми поверхностями прямоугольной формы, причем указанные основные поверхности подходят для применения плиточных крепежных деталей, анкеров, профилей и прочих элементов подобного рода или

сочетания клеящих веществ и механических крепежных элементов.

Для защиты изоляционных элементов системы ETICS и придания им привлекательного внешнего вида изоляционные элементы снабжены наружной штукатуркой, состоящей из одного или нескольких слоев, например, основного намета штукатурного раствора и отделочного или финишного покрытия. Обычно основной намет также содержит армирование. Окончательно полученная поверхность образована отделочным покрытием, плитками или иными элементами подобного рода.

В качестве материала для получения изоляционных элементов для систем ETICS, помимо изоляционных элементов из вспененного жесткого полистирола, используются продукты из минеральных волокон или минеральной ваты, такой как каменная вата, стекловата или шлаковая вата. Изоляционные элементы, выполненные из продуктов из минеральных волокон, содержат связующее для связывания волокон между собой. Прочностные характеристики изоляционных элементов из минеральной ваты зависят от плотности, содержания связующего и ориентации минеральных волокон. Имеющиеся в продаже изоляционные элементы для систем ETICS имеют длину 800 мм и ширину 625 мм; известны также и другие размеры.

Механическая прочность изоляционных элементов, выполненных из минеральных волокон, особенно их прочность при сжатии, может быть повышена за счет сжатия мата из минеральных волокон по длине и высоте в процессе производства. Однако прочность на разрыв или на расслоение перпендикулярно основным поверхностям, именуемая далее по тексту прочностью на расслоение, ограничена вследствие того, что минеральные волокна в околоповерхностных зонах остаются преимущественно параллельными основным поверхностям изоляционных элементов, полученным в ходе выполнения этого процесса; причем этот тип изоляционных элементов может называться "слоистой плитой", обладающей прочностью на разрыв в пределах около 5-35 кПа, например, в пределах 5-20 кПа, ср. EN 1607:2013.

Другой способ изменения механических свойств изоляционных элементов из минеральных волокон состоит в нарезании нескольких полосок минеральной ваты в направлении вдоль производственной линии для формирования тонких составных слоев минеральной ваты. Затем эти тонкие составные слои нарезаются в направлении поперек производственной линии, и каждый из полученных таким образом свободных тонких составных слоев поворачивается на 90°. Свободные тонкие составные слои могут быть использованы в качестве отдельных панелей сравнительно небольшого размера или повторно сводиться воедино путем склеивания друг с другом тонких составных слоев с образованием панели с ориентацией волокон преимущественно перпендикулярно основной поверхности панели, так называемой слоистой панели. Эти панели обладают высокой прочностью при сжатии перпендикулярно основным поверхностям и высокой прочностью на расслоение. Они накладываются на наружную поверхность здания таким образом, что волокна ориентированы преимущественно перпендикулярно плоскости поверхности здания. В зависимости от состояния здания и/или его высоты такой тип продуктов может крепиться к зданиям исключительно с помощью клеящих веществ без использования дополнительных механических крепежных элементов.

Помимо этих двух основных типов изоляционных элементов, используемых в системе ETICS, существуют так называемые "панели из минеральной ваты двойной плотности", которые характеризуются наличием поверхностного слоя толщиной 10-20 мм из уплотненной минеральной ваты плотностью более 150 кг/м³. Высокоплотный поверхностный слой обычно предусмотрен для улучшения механических свойств изоляционных элементов, используемых в системе ETICS.

Механические крепежные элементы используются для обеспечения высокой степени безопасности применения системы ETICS; это имеет особенно большое значение, когда изолируются высотные здания, поскольку в верхней части таких зданий преобладают более высокие ветровые нагрузки, а в нижней части высотных зданий преобладают более высокие весовые нагрузки, что обусловлено увеличением собственной массы системы ETICS.

Крепежные элементы обычно выполняются из полиамида и полиамида, усиленного волокном, когда преобладают более высокие нагрузки.

Изоляционные элементы, выполненные из минеральных волокон, помимо самих минеральных волокон содержат связующее, причем объем связующего может влиять на механические характеристики изоляционных элементов. Тем не менее, объем связующего, подлежащего использованию, ограничен вследствие того, что изоляционные элементы должны удовлетворять требованиям огнестойкости, а большинство связующих, используемых и описанных ниже, выполнено на основе органических компонентов, и поэтому они не обладают высокой огнестойкостью. Кроме того, используемые связующие дорого стоят и имеют несколько недостатков, которые будут описаны ниже.

Продукты из минеральных волокон или минеральной ваты обычно содержат стекловату (MMVF). Стекловата (MMVF) может характеризоваться любой подходящей оксидной композицией. Указанные волокна могут представлять собой стекловолокно, керамическое волокно, базальтовое волокно, шлаковое волокно, каменное или минеральное волокно. В предпочтительном варианте волокна относятся именно к этим типам, общеизвестным как минеральные, каменные или шлаковые волокна, а в более предпочтительном варианте - как каменные волокна, склеенные между собой с помощью отвержденного термореактивного полимерного связующего материала. В некоторых случаях матрица минеральных во-

локон может дополнительно содержать добавки, такие как частицы аэрогеля, которые дополнительно улучшают теплоизоляционные свойства конечных продуктов из минеральных волокон или продуктов из минеральной ваты.

Предпочтение отдается связующему, представляющему собой феноло-формальдегидную смолу, которая может быть получена экономически эффективным образом, и которая может быть дополнена мочевиной перед ее использованием в качестве связующего. Однако действующее законодательство и предложенные законопроекты, направленные на снижение или устранение выбросов формальдегида, обусловили разработку связующих, не содержащих формальдегида, таких как, например, связующие композиции на основе поликарбосиполимеров или полиолов или полиаминов.

К другой группе связующих, не содержащих фенолформальдегида, относятся продукты реакции присоединения/элиминирования алифатических и/или ароматических ангидридов с алканолaminaми. Эти связующие композиции являются водорастворимыми и демонстрируют отличные связывающие свойства в плане скорости отверждения и плотности отверждения.

Поскольку некоторые исходные материалы, используемые в производстве этих связующих, представляют собой достаточно дорогостоящие химические продукты, существует насущная потребность в обеспечении наличия связующих, не содержащих формальдегида, производимыми экономически эффективным образом.

Дополнительный эффект, связанный с ранее известными связующими композициями на водной основе из минеральных волокон, состоит в том, что, по меньшей мере, для большинства исходных материалов, используемых для производства этих связующих, источником служат ископаемые углеводороды. Сегодня наблюдается тенденция, при которой потребители предпочитают продукты, которые полностью или, по меньшей мере, частично производятся из возобновляемого сырья; и, следовательно, существует потребность в связующих для минеральной ваты, которые, по меньшей мере, частично могут быть получены из возобновляемого сырья.

Еще один дополнительный эффект, связанный с ранее известными связующими композициями на водной основе для минеральных волокон, состоит в том, что они содержат компоненты, которые являются коррозионно-активными и/или токсичными. Это требует принятия мер по защите машинного оборудования, задействованного в производстве продуктов из минеральной ваты с целью предотвращения коррозии, а также требует принятия мер по обеспечению безопасности персонала, управляющего этим машинным оборудованием. Это приводит к увеличению расходов и нарастанию проблем, связанных с защитой здоровья; следовательно, существует потребность в продуктах из минеральных волокон, где используются связующие композиции с уменьшенным содержанием коррозионно-активных и/или токсичных материалов.

При этом предусмотрен ряд связующих для минеральных волокон, которые в значительной степени основаны на возобновляемом сырье. Во многих случаях эти связующие, основанные в значительной мере на возобновляемых ресурсах, также не содержат формальдегида.

Однако многие из этих связующих по-прежнему остаются сравнительно дорогими, поскольку они изготавливаются на основе сравнительно дорогого сырья.

Более того, до настоящего момента они не обеспечивали достаточные прочностные характеристики конечных продуктов из минеральных волокон в течение продолжительного периода времени.

Фасадные системы для зданий, такие как системы ETICS, должны быть рассчитаны на 20 и более лет службы; и, таким образом, для своего изготовления они требуют долговечных материалов. Поскольку нагрузки, воздействующие на такие фасады, переносятся на всю конструкцию не только через механические крепежные элементы теплоизоляции, продукты из минеральных проклеенных волокон должны быть выполнены с возможностью противодействия большинству нагрузок, особенно подосу ветра и нагрузкам от воздействия давления и всепогодных условий, которые могут возникать с течением времени. Следовательно, продукты из минеральных волокон, используемые для изоляции наружных теплоизоляционных многослойных систем, требуют определенной жесткости, которая обусловлена плотностью, и поэтому плотность таких продуктов обычно лежит в пределах от 70 до около 150 кг/м³, что предопределяет соответствующие прочностные характеристики, также в течение продолжительного периода времени.

Изоляционные элементы, содержащие продукты из минеральных проклеенных волокон, в которых используются указанные феноло-формальдегидные смолы или феноло-формальдегидные смолы с наполнением мочевиной, известны своими превосходными качествами при утрате прочности с течением времени, т.е. вследствие износа, и поэтому они используются в течение десятилетий. Связующие, не содержащие формальдегида, или связующие без добавленного формальдегида (NAF) предшествующего уровня техники доказали свою пригодность для использования в легких продуктах с объемной плотностью менее около 60 кг/м³, т.е. в продуктах, которые размещаются, например, в закрываемых впоследствии полостях или пространствах, и когда нет необходимости в том, чтобы эти продукты воспринимали какие-либо нагрузки или обладали какой-либо особой механической прочностью. Однако эти связующие, не содержащие формальдегида, могут рассматриваться в качестве элементов, играющих важнейшую роль, если такие изоляционные элементы должны выдерживать нагрузки и механическое напряже-

ние, поскольку они в общем и целом подвержены износу, вследствие чего с течением времени они утрачивают свою прочность.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Следовательно, цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить фасадную систему с элементами из минеральных волокон, которые были бы применимы для использования в таком фасаде, и в которых не использовались бы дорогостоящие и/или токсичные материалы для связующего и/или токсичные связующие как таковые.

Другая цель настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить элементы из минеральных волокон, применимые для фасадной системы, в частности, ETICS, без использования дорогостоящих и/или токсичных материалов для связующего и/или без использования дорогостоящих и/или токсичных связующих как таковых.

Согласно настоящему изобретению фасадная система содержит изоляционный элемент из минеральных волокон, включающий в себя связующее, которое содержит компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов, компонент (ii) в виде одного или нескольких перекрестно-сшивающих агентов и компонент (iii) в виде одного или нескольких пластификаторов, причем изоляционный элемент характеризуется объемной плотностью, лежащей в пределах 70-150 кг/м³.

Кроме того, согласно настоящему изобретению изоляционный элемент для фасадной системы выполнен из минеральных волокон, предпочтительно из волокон каменной ваты, и связующего, причем связующее содержит компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов, компонент (ii) в виде одного или нескольких перекрестно-сшивающих агентов и компонент (iii) в виде одного или нескольких пластификаторов, причем изоляционный элемент характеризуется объемной плотностью, лежащей в пределах 70-150 кг/м³.

Было установлено, что можно получить изоляционный элемент, выполненный из минеральных волокон и связующего согласно описанию, представленному выше, который обеспечивал бы необходимую механическую прочность для использования в фасаде и в системе ETICS для фасада, причем с одной стороны этот изоляционный элемент не содержит токсичного связующего, равно как и формальдегида, а с другой стороны связующее обладает высоким сопротивлением старению и совсем незначительной потерей прочности на протяжении всего срока службы фасадной системы. Более того, обеспечивается возможность уменьшения объема связующего в сравнении со связующими без формальдегида, которые используются на известном уровне техники, такими как, например, существующие связующие типа NAF.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения изоляционный элемент может характеризоваться любыми предпочтительными признаками, описанными применительно к фасадной системе.

Изоляционный элемент предпочтительно характеризуется потерей массы при прокаливании (LOI) в пределах 2-8 мас.%, а в более предпочтительном варианте - в пределах 2-5 мас.%. Содержание связующего принимается за LOI и определяется в соответствии с требованиями европейского стандарта EN 13820:2003. Связующее включает в себя масло и другие добавки для связующего.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения предложенная фасадная система снабжена изоляционными элементами, обладающими прочностью при сжатии в пределах 5-90 кПа, измеряемой в соответствии с требованиями европейского стандарта EN 826:2013.

Согласно другому варианту осуществления изобретения предложенная фасадная система снабжена изоляционными элементами, обладающими прочностью на расслоение в пределах 5-100 кПа, измеряемой в соответствии с требованиями европейского стандарта EN 1607:2013.

Такие изоляционные элементы, включающие в себя продукты из минеральных проклеенных волокон, известны своей превосходной огнестойкостью и обычно они причисляются к Евроклассу A1 в соответствии с требованиями европейского стандарта EN 13501-1:2018, если только они не подвергаются дополнительной обработке или не снабжены какими-либо покрытиями или облицовкой.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующее, используемое в изоляционных элементах согласно настоящему изобретению, которые используются в фасадной системе согласно настоящему изобретению, не содержит формальдегида.

Термин "не содержащий формальдегида" или "без формальдегида" характеризует изоляционный элемент, выполненный из минеральных волокон и связующего, где выделение формальдегида из изоляционного элемента составляет менее 5 мг/м²/ч, а предпочтительно менее 3 мг/м²/ч. В предпочтительном варианте для определения выделения альдегида проводится тест в соответствии с требованиями ISO 16000.

Компонент (i).

Компонент (i) связующего содержит один или несколько окисленных лигнинов.

Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза представляют собой три основных органических соединения, которые присутствуют в стенке растительной клетки. Лигнин может рассматриваться как клей, который скрепляет между собой волокна целлюлозы. Лигнин содержит как гидрофильные, так и гидрофобные группы. Он является вторым самым распространенным в мире натуральным полимером, уступая только целлюлозе, и по приблизительным оценкам на его долю приходится до 20-30% всего углерода, содержащегося в биомассе, что в мировом масштабе составляет более одного миллиарда тонн.

На фиг. 11 показан сегмент возможной структуры лигнина.

На рынке доступно по меньшей мере четыре группы технических лигнинов. Эти четыре группы, а именно лигносульфонатный лигнин, крафт-лигнин, органосольвентный лигнин и натронный лигнин, показаны на фиг. 13. Возможная пятая группа, а именно лигнин биорефайнинга, слегка отличается от указанных групп, так как она описывается не процессом экстракции, а начальным процессом, например, биорефайнингом; и, таким образом, она может быть схожа с любой из других указанных групп или отличаться от них. Все группы отличаются друг от друга, и каждая из них подходит для использования в разных сферах применения. Лигнин представляет собой разнородный материал сложного строения, состоящий из разных мономеров фенилпропана числом до трех, что зависит от исходного материала. Хвойные лигнины состоят, главным образом, из единиц кониферилового спирта (см. фиг. 12), и в результате они более однородны в сравнении с лиственными лигнинами, которые характеризуются более высоким содержанием сиреневого спирта (см. фиг. 12). Внешний вид и консистенция лигнина могут быть самыми разными, и эти параметры во многом зависят от технологического процесса.

Свойства этих технических лигнинов суммированы на фиг. 14.

Лигносульфонат, полученный в ходе сульфитной варки целлюлозы, остается крупнейшим источником лигнина, доступным на рынке, с объемом производства 1,4 млн тонн. Но если этот вариант отбросить в сторону, то в настоящее время самым распространенным способом варки целлюлозы является крафт-процесс (или сульфатная варка), который постепенно вытесняет сульфитную варку целлюлозы. По предварительным оценкам способом сульфатной варки в мировом масштабе ежегодно производится 78 миллионов тонн лигнина в год, но большая его часть сжигается на выработку пара и энергии. Текущий объем крафт-производства оценивается в 160 000 т, но некоторые источники утверждают, что этот объем составляет всего около 75 000 т. Крафт-лигнин вырабатывается из черного щелока, т.е. из щелока, обработанного в ходе сульфатной варки или крафт-процесса. В настоящее время для производства крафт-лигнина используется три хорошо известных способа: LignoBoost, LignoForce и SLRP. Эти три способа схожи в том, что они предусматривают добавление CO_2 для уменьшения показателя pH до 9-10 с последующим подкислением с целью дополнительного уменьшения показателя pH примерно до 2. Конечная стадия предусматривает определенную комбинацию промывки, выщелачивания и фильтрации с целью удаления золы и прочих загрязняющих веществ. Эти три способа находятся на разных этапах коммерциализации в мировом масштабе.

Крафт-процесс предусматривает ввод тиольных групп, так называемого "стильбена", с сохранением определенного углевода. В качестве примеси также присутствует сернистый натр, что обусловлено осаждением лигнина из щелока с серной кислотой, но этого можно избежать за счет изменения способа изоляции лигнина. Крафт-процесс обеспечивает в итоге большой объем фенольных гидроксильных групп, причем при ионизации указанных групп (pH больше ~10) этот лигнин может растворяться в воде.

Промышленный крафт-лигнин обычно характеризуется большей чистотой в сравнении с лигносульфонатами. Его молекулярный вес составляет 1000-3000 г/моль.

Натронный лигнин может быть получен в ходе натронной варки (варки с раствором едкого натра), которая используется, главным образом, применительно к пшеничной соломе, выжимкам сахарного тростника и льну. Свойства натронного лигнина схожи со свойствами крафт-лигнина в части растворимости и T_g . В этом процессе не используется сера, при этом отсутствует какая-либо ковалентно связанная сера. Уровень золы очень низкий. Натронный лигнин характеризуется низкой растворимостью в нейтральной и кислой среде, но он полностью растворяется при показателе pH, равном 12 и выше.

Лигносульфонатный процесс предусматривает ввод большого количества сульфонатных групп, что делает лигнин растворимым не только в воде, но также и в растворах кислой воды. Лигносульфонаты содержат до 8% серы в качестве сульфоната, тогда как крафт-лигнин содержит всего 1-2% серы, по большей части связанной с лигнином. Молекулярный вес лигносульфоната составляет 15000-50000 г/моль. Этот лигнин содержит больше остаточных углеводов в сравнении с другими типами лигнина, а также характеризуется более высокой средней молекулярной массой. Типичное гидрофобное ядро лигнина вместе с большим количеством ионизированных сульфонатных групп делает этот лигнин привлекательным для использования в качестве поверхностно-активного вещества, и часто он находит себе применение в качестве диспергирующей добавки для цемента и пр.

Еще одной группой доступных лигнинов становятся лигнины, получаемые в процессе биорефайнинга, в котором углеводы отделяются от лигнина за счет химических и биохимических процессов с получением богатой углеводами фракции. Этот остаточный лигнин называется лигнином биорефайнинга. Биорефайнинг сфокусирован на производстве энергии и заменителей продуктов, получаемых из ископаемых углеводородов и нефтехимических продуктов, а также лигнина. Лигнин, получаемый в ходе выполнения этого процесса, в общем, считается продуктом низкой ценностной значимости или даже побочным продуктом, который используется, главным образом, для теплового сжигания или в качестве низкопробного корма или отходов, утилизируемых иным образом.

Получение органосольвентных лигнинов по-прежнему находится на стадии опытного производства. Этот процесс предусматривает экстракцию лигнина за счет использования воды вместе с различными органическими растворителями (чаще всего этанола) и некоторых органических кислот. Преимущество

этого процесса состоит в высокой степени чистоты получаемого лигнина, но с намного большими затратами в сравнении с другими техническими лигнинами, а также с возможностью его растворения в органических растворителях, а не в воде.

Предыдущие попытки использования лигнина в качестве основного соединения для связующих композиций минеральных волокон провалились, так как оказалось сложно найти подходящие перекрестносшивающие агенты, которые могли бы обеспечить требуемые механические свойства продукта из отвержденной минеральной ваты и одновременно предотвратить использование токсичных и/или коррозионно-активных компонентов. В настоящее время лигнин используется в качестве замены химическим продуктам, получаемым из сырой нефти, таким как фенол или фенольные смолы в связующих или в битуме. Он также используется в качестве добавок к цементу и бетону, а в некоторых аспектах - в качестве диспергаторов.

Перекрестное сшивание полимера, в общем, должно обеспечивать улучшение его свойств, таких как механическая прочность, химическая стойкость, термоустойчивость и т.п. Лигнин в больших количествах содержится в фенольных и алифатических гидроксильных группах, вступающих в реакцию, в результате чего образуется поперечноштытая структура лигнина. Разные лигнины также будут иметь и другие активные функциональные группы, которые могут быть потенциально использованы. Присутствие этих других групп в большой степени зависит от способа выделения лигнина из целлюлозы и гемицеллюлозы (тиолов в крафт-лигнине, сульфонов в гемицеллюлозе и т.д.) в зависимости от источника.

Было установлено, что за счет использования окисленных лигнинов может быть приготовлена связующая композиция для минеральных волокон, что обуславливает отличные свойства производимого продукта из минеральных волокон.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (i) представлен в виде одного или нескольких окисленных крафт-лигнинов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (i) представлен в виде одного или нескольких окисленных натронных лигнинов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов представлен в виде одного или нескольких лигнинов, окисленных аммиаком. В целях настоящего изобретения под термином "окисленный аммиаком лигнин" следует понимать лигнин, который был окислен окислителем в присутствии аммиака. Термину "окисленный аммиаком лигнин" присвоена аббревиатура AOL.

В одном из альтернативных вариантов осуществления настоящего изобретения аммиак частично или полностью замещен гидроксидом щелочного металла, в частности, едким натром и/или едким калием.

Типовым окислителем, используемым для приготовления окисленных лигнинов, служит перекись водорода.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения окисленный аммиаком лигнин содержит одно или несколько соединений, выбранных из группы, в которую входит аммиак, амины, гидроксиды или любые их соли.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов содержит карбоксильно-кислотную группу в объеме 0,05-10 ммоль/г, например, 0,1-5 ммоль/г, например, 0,20-1,5 ммоль/г, например, 0,40-1,2 ммоль/г, например, 0,45-1,0 ммоль/г в расчете на сухую массу компонента в виде одного или нескольких окисленных лигнинов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов характеризуется средним содержанием карбоксильно-кислотных групп, составляющим более 1,5 группы в расчете на одну макромолекулу компонента (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов, например более двух групп, например более двух с половиной групп.

Принято считать, что содержание карбоксильно-кислотных групп в окисленных лигнинах играет важнейшую роль в обеспечении поразительных преимуществ связующих композиций на водной основе, используемых для элементов из минеральных волокон согласно настоящему изобретению. В частности, принято считать, что карбоксильно-кислотная группа в окисленных лигнинах улучшает перекрестносшивающие свойства и, следовательно, обеспечивает лучшие механические свойства продуктов из отвержденных минеральных волокон.

Компонент (ii).

Компонент (ii) связующего представлен в виде одного или нескольких перекрестносшивающих агентов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) содержит в одном из вариантов своего осуществления один или несколько перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из числа β -гидроксиалкиламидных перекрестносшивающих агентов и/или оксазолиновых перекрестносшивающих агентов.

Такие β -гидроксиалкиламидные перекрестно-сшивающие агенты представляют собой отверждающее средство для кислотно-функциональных макромолекул, которое обеспечивает прочную и устойчи-

вую коррозионно-стойкую и устойчивую к растворителям сетку полимеров с поперечными связями. Принято считать, что β -гидроксиалкиламидные перекрестно-сшивающие агенты отверждаются за счет реакции эстерификации с образованием множества сложноэфирных связей. Для получения оптимальной реакции на отверждение гидроксифункциональность β -гидроксиалкиламидных перекрестно-сшивающих агентов должна составлять в среднем по меньшей мере 2; в предпочтительном варианте более 2-х; а в более предпочтительном варианте в пределах 2-4.

Оксазолиновая группа, содержащая перекрестно-сшивающие агенты, представляет собой полимеры, содержащие одну или несколько оксазолиновых групп в каждой молекуле, и обычно оксазолин, содержащий перекрестно-сшивающие агенты, может быть без труда получен путем полимеризации производного оксазолина. Такой процесс раскрыт в патенте US 6818699 B2.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой эпоксицированное масло на основе триглицерида жирных кислот.

Следует отметить, что эпоксицированные масла на основе триглицеридов жирных кислот не считаются опасными для здоровья; и, следовательно, использование этих соединений в связующих композициях согласно настоящему изобретению не делает эти композиции опасными в обращении.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой молекулу, имеющую три и более эпоксидные группы.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько гибкоцепных олигомеров или полимеров, таких как полимер на акриловой основе с низкой температурой стеклования (T_g), например полимер на виниловой основе с низкой температурой стеклования, например полиэфир с низкой температурой стеклования, который содержит реакционно-способные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, например ангидридные группы, например, оксазолиновые группы, например, аминогруппы, например, эпоксидные группы.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) выбирается из группы, в которую входят перекрестно-сшивающие агенты, участвующие в реакции отверждения, такие как гидроксиалкиламид, алканоламин, продукт реакции алканоламина и поликарбоновая кислота. Описание продукта реакции алканоламина и поликарбоновой кислоты можно найти в документе US 6706853 B1.

Безотносительно к какой-либо конкретной теории принято считать, что обеспечивающие большие преимущества свойства связующей композиции на водной основе, используемой в рамках настоящего изобретения, обусловлены взаимодействием окисленных лигнинов, используемых в качестве компонента (i), и перекрестно-сшивающих агентов, указанных выше. Есть основания полагать, что присутствие карбоксильно-кислотных групп в окисленных лигнинах обеспечивает в высшей степени эффективное перекрестное сшивание окисленных лигнинов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят многофункциональные органические амины, такие как алканоламин, диамины, такие как гексаметилдиамин, и триамины.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят полиэтиленмин, поливиниламины и жирные амины.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько жирных амидов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят диметоксизэтанол, гликольальдегид и глицин-щавелевая кислота.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из числа сложных полиэфирполиолов, таких как поликапролактон.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят: крахмал, модифицированный крахмал и СМС (карбоксиметилцеллюлоза).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько перекрестно-сшивающих агентов в виде алифатических многофункциональных карбодиимидов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (ii) представляет собой один или несколько перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из числа перекрестно-сшивающих агентов на основе меламина, таких как перекрестно-сшивающие агенты на основе гексаметоксиметилмеламина (НМММ).

Примерами таких соединений служат Picassian XL 701, 702, 725 (производства компании Stahl Polymers), такие как ZOLDINE® XL-29SE (производства компании Angus Chemical Company), такие как CX300 (производства компании DSM) и такие как Carbodilite V-02-L2 (производства компании Nisshinbo

Chemical Inc.).

Компонент (ii) может также представлять собой смесь указанных выше компонентов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция, используемая в рамках настоящего изобретения, включает в себя компонент (ii), содержание которого составляет 1-40 мас.%, например 4-20 мас.%, например 6-12 мас.%, в расчете на сухую массу первого компонента.

Компонент (iii).

Компонент (iii) представлен в виде одного или нескольких пластификаторов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) представлен в виде одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят полиолы, такие как углеводы, гидрогенизированные сахара, такие как сорбит, эритриол, глицерол, моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, полиэтиленгликолевые эфиры, простые полиэфиры, фталаты и/или кислоты, такие как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловые полимеры, поливиниловый спирт, дисперсии полиуретана, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактоны, лактамы, лактиды, акриловые полимеры со свободными карбоксильными группами и/или дисперсии полиуретана со свободными карбоксильными группами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые их смеси.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) представлен в виде одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят карбонаты, такие как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактоны, лактамы, лактиды, соединения со структурой, схожей со структурой лигниноподобного ванилина, ацетосирингон, растворители, используемые в качестве коалесцирующих агентов, такие как спиртовые эфиры, поливиниловый спирт.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) представлен в виде одного или нескольких химически неактивных пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят полиэтиленгликоли, полиэтиленгликолевые эфиры, простые полиэфиры, гидрогенизированные сахара, фталаты и/или иные эфиры, растворители, используемые в качестве коалесцирующих агентов, такие как спиртовые эфиры, акриловые полимеры и поливиниловый спирт.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) представляет собой один или несколько химически активных пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят карбонаты, такие как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактоны, лактамы, лактиды, ди- или трикарбонные кислоты, такие как адипиновая кислота, или молочная кислота, и/или ванилиновая кислота, и/или феруловая кислота, дисперсии полиуретана, акриловые полимеры со свободными карбоксильными группами, соединения со структурой, схожей со структурой лигниноподобного ванилина, ацетосирингон.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) представлен в виде одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят жирные спирты, одноатомные спирты, такие как пентанол, стеариловый спирт.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) содержит один или несколько пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят полиэтиленгликоли и полиэтиленгликолевые эфиры.

Еще один поразительный эффект настоящего изобретения заключается в том, что использование пластификаторов с температурой кипения свыше 100°C, в частности 140-250°C, значительно улучшает механические свойства продуктов из минеральных волокон согласно настоящему изобретению, хотя с учетом температуры их кипения эти пластификаторы, скорее всего, по меньшей мере, частично будут испаряться во время отверждения связующих на водной основе, контактирующих с минеральными волокнами.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) содержит один или несколько пластификаторов с температурой кипения свыше 100°C, например в пределах 110-280°C, в более предпочтительном варианте в пределах 120-260°C, а в еще более предпочтительном варианте в пределах 140-250°C.

Есть основания полагать, что эффективность этих пластификаторов в связующей композиции на водной основе согласно настоящему изобретению соотносится с эффектом повышения подвижности окисленных лигнинов в процессе отверждения. Можно предположить, что повышенная подвижность лигнинов или окисленных лигнинов в процессе отверждения облегчает эффективное перекрестное сшивание.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) содержит один или несколько полиэтиленгликолей, средняя молекулярная масса которых лежит в пределах 150-50 000 г/моль, в частности, в пределах 150-4000 г/моль, в частности в пределах 150-1000 г/моль, в предпочтительном варианте в пределах 150-500 г/моль, а в более предпочтительном варианте в пределах 200-400 г/моль.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) содержит один или несколько полиэтиленгликолей, средняя молекулярная масса которых лежит в пределах 4000-25000 г/моль, в частности в пределах 4000-15000 г/моль, в частности, в пределах 8000-12000 г/моль.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выполнен с возмож-

ностью образования ковалентных связей с компонентом (i) и/или компонентом (ii) в процессе отверждения. Такой компонент не будет испаряться и останется частью композиции, но будет эффективно видоизменен, чтобы не вводить нежелательные побочные эффекты, например, поглощение воды отверждаемым продуктом. Примерами такого компонента, которые не носят ограничительного характера, служат капролактоны и акриловые полимеры со свободными карбоксильными группами.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из группы, в которую входят жирные спирты, одноатомные спирты, такие как пентанол, стеариловый спирт.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят алкоксилаты, такие как этоксилаты, такие как бутанол-этоксилаты, такие как бутокситриглицоль.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пропиленгликолей.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких гликолевых эфиров.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят адипиаты, ацетаты, бензоаты, циклобензоаты, цитраты, стеараты, сорбаты, себацинаты, азелаинаты, бутираты и валерьянаты.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят производные фенола, такие как алкил- или арилзамещенные фенолы.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят силанола и силоксаны.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят сульфаты, такие как алкилсульфаты, сульфонаты, такие как алкиларилсульфонаты, такие как алкилсульфонаты, фосфаты, такие как триполифосфаты, такие как трибутилфосфаты.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одной или нескольких гидроксикислот.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят мономерные амиды, такие как ацетамиды, бензамиды, амиды жирных кислот, такие как амиды талового масла.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят соединения четвертичного аммония, такие как триметилглицин, дистеарил диметиламмония хлорид.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят растительные масла, такие как касторовое масло, пальмовое масло, льняное масло, таловое масло и соевое масло.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят гидрогенизированные масла и ацелированные масла.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких метиловых эфиров жирных кислот.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iii) выбирается из числа одного или нескольких пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят алкилполиглюкозиды, глюконамиды, аминоклюкосеамиды, сложные эфиры сахарозы, сложные эфиры сорбитана.

Неожиданно было установлено, что включение пластификаторов в связующие композиции на водной основе согласно настоящему изобретению значительно улучшает механические свойства продуктов из минеральных волокон согласно настоящему изобретению.

Термин "пластификатор" обозначает вещество, которое добавляется в материал с тем, чтобы сделать его более мягким и гибким (за счет снижения температуры стеклования (T_g)), а также удобным для обработки.

Компонент (iii) может также представлять собой смесь описанных выше соединений.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения содержание компонента (iii) лежит в пределах 0,5-50 мас.%, в предпочтительном варианте в пределах 2,5-25 мас.%, а в еще более предпочтительном варианте в пределах 3-15 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Согласно одному из дополнительных вариантов осуществления связующего, используемого в рамках настоящего изобретения, ниже описана связующая композиция на водной основе, содержащая компонент (i) и альтернативный компонент (ia).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе для минеральных волокон содержит

компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов и

компонент (iia) в виде одного или нескольких модификаторов.

Превосходные связывающие свойства могут быть также получены за счет использования двухкомпонентной системы, содержащей компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов и компонент (iia) в виде одного или нескольких модификаторов, а также необязательно любые другие компоненты, указанные выше и ниже.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iia) представляет собой модификатор в виде одного или нескольких соединений, выбранных из группы, в которую входят эпоксициклические масла на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iia) представляет собой модификатор в виде одного или нескольких соединений, выбранных из молекул, имеющих три или более эпоксидные группы.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iia) представляет собой модификатор в виде одного или нескольких гибкоцепных олигомеров или полимеров, таких как полимер на акриловой основе с низкой температурой стеклования (T_g), например полимер на виниловой основе с низкой температурой стеклования, например, полиэфир с низкой температурой стеклования, который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, например, ангидридные группы, например, оксазолиновые группы, например, аминогруппы, например, эпоксидные группы.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iia) представляет собой один или несколько модификаторов, выбранных из группы, в которую входят: полиэтиленмин, поливиниламин и амины жирного ряда.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iia) представляет собой один или несколько модификаторов, выбранных из группы алифатических многофункциональных карбодиимидов.

Компонент (iia) может также представлять собой смесь описанных выше соединений.

Безотносительно к какой-либо конкретной теории следует отметить, что превосходные связывающие свойства связующей композиции для минеральных волокон, содержащей компонент (i) и компонент (iia), а также необязательные дополнительные компоненты, по меньшей мере, частично обусловлены тем, что модификаторы, используемые в качестве компонентов (iia), по меньшей мере, частично выполняют функцию пластификатора и перекрестносшивающего агента.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе включает в себя компонент (iia), содержание которого лежит в пределах 1-40 мас.%, например 4-20 мас.%, например 6-12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Дополнительные компоненты

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит дополнительные компоненты.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит катализатор, выбранный из группы, в которую входят неорганические кислоты, такие как серная кислота, сульфаминовая кислота, азотная кислота, борная кислота, гипофосфористая кислота и/или фосфорная кислота и/или любые их соли, такие как фосфорноватистокислый натрий, и/или аммониевая соль, такая как аммониевая соль серной кислоты, сульфаминовой кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, гипофосфористой кислоты и/или фосфорной кислоты. Присутствие такого катализатора может улучшить отверждаемость связующей композиции на водной основе, используемой в рамках настоящего изобретения.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит катализатор, выбранный из группы, в которую входят кислоты Льюиса, которые могут принимать электронную пару от донорного соединения с образованием аддукта Льюиса, такого как $ZnCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$ и $Sn[N(SO_2-n-C_8F_{17})_2]_4$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит катализатор, выбранный из числа хлоридов металла, таких как KCl , $MgCl$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ и $SnCl_2$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит катализатор, выбранный из группы, в которую входят металлоорганические соединения, например катализатор на основе титаната и катализатор на основе олова.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит катализатор, выбранный из группы, в которую входят хелатирующие агенты, такие как переходные металлы, такие как ионы железа, ионы хрома, ионы марганца и ионы меди.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, дополнительно содержит дополнительный компонент (iv) в виде одного или нескольких силанов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит дополнительный компонент (iv) в виде одного или нескольких связывающих агентов, таких как органофункциональные силаны.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (iv) выбирается из группы, в которую входят органофункциональные силаны, такие как силаны, функционализированные первичными или вторичными аминами, эпоксифункционализированные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпоксифункционализированные силаны, метакрилат-функционализированные силаны, алкил- и арил-функционализированные силаны, силаны, функционализированные мочевиной, или винил-функционализированные силаны.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, дополнительно содержит компонент (v) в виде одного или нескольких компонентов, выбранных из группы, в которую входит аммиак, амины или любые их соли.

Было установлено, что включение аммиака, аминов или их солей в качестве дополнительного компонента (v) может быть, в частности, целесообразно, когда в компоненте (i) используются окисленные лигнины, которые не были окислены в присутствии аммиака.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, дополнительно содержит дополнительный компонент в виде мочевины, в частности, в объеме 5-40 мас.%, например 10-30 мас.%, например 15-25 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, дополнительно содержит дополнительный компонент в виде одного или нескольких углеводов, выбранных из группы, в которую входят сахароза, восстанавливающие сахара, в частности декстроза, полиуглеводы и их смеси; в предпочтительном варианте декстрины и мальтодекстрины; в более предпочтительном варианте глюкозные сиропы; а в еще более предпочтительном варианте глюкозные сиропы со значением декстрозного эквивалента от DE = 30 до менее 100, например от DE = 60 до менее 100, например от DE = 60 до 99, например от DE = 85 до 99, например от DE = 95 до 99.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, дополнительно содержит дополнительный компонент в виде одного или нескольких углеводов, выбранных из группы, в которую входит сахароза и восстанавливающие сахара, содержание которых лежит в пределах 5-50 мас.%, например, в пределах от 5 до менее 50 мас.%, например, в пределах от 10 до 40 мас.%, например, в пределах от 15 до 30 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Применительно к связующему, которое используется в рамках настоящего документа, можно сказать, что связующая композиция с содержанием сахара 50 мас.% и выше в расчете на общую сухую массу компонентов связующего считается связующим на основе сахара. Связующая композиция с содержанием сахара менее 50 мас.%, в расчете на общую сухую массу компонентов связующего считается связующим не на основе сахара.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, дополнительно содержит дополнительный компонент в виде одного или нескольких поверхностно-активных агентов, которые представлены в виде ионогенных и/или неионогенных эмульгаторов, таких как полиоксиэтиленовый (4) эфир лаурилового спирта, например лецитин, например додецилсульфат натрия.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит

компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных аммиаком лигнинов с содержанием карбоксильно-кислотных групп, лежащим в пределах 0,05-10 ммоль/г, например, в пределах 0,1-5 ммоль/г, например, в пределах 0,20-1,5 ммоль/г, например, в пределах 0,40-1,2 ммоль/г, например, в пределах 0,45-1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу компонента (i);

компонент (ii) в виде одного или нескольких перекрёстно-сшивающих агентов, выбранных из числа β -гидроксиалкиламидных перекрёстно-сшивающих агентов и/или оксазолиновых перекрёстно-сшивающих агентов, и/или в виде одного или нескольких перекрёстно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят многофункциональные органические амины, такие как алканоламин, диамины, например, гексаметилдиамин, триамины;

компонент (iii) в виде одного или нескольких полиэтиленгликолей, средняя молекулярная масса которых лежит в пределах 150-50000 г/моль, в частности в пределах 150-4000 г/моль, в частности в пределах 150-1000 г/моль, в предпочтительном варианте в пределах 150-500 г/моль, а в более предпочтительном варианте в пределах 150-300 г/моль; или же в виде одного или нескольких полиэтиленгликолей, средняя молекулярная масса которых лежит в пределах 4000-25000 г/моль, в частности в пределах 4000-15000 г/моль, в частности в пределах 8000-12000 г/моль; при этом в предпочтительном варианте связующая композиция на водной основе содержит компонент (ii) в объеме 1-40 мас.%, например 4-20

мас.%, например 6-12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i), а содержание компонента (iii) лежит в пределах 0,5-50 мас.%, в предпочтительном варианте в пределах 2,5-25 мас.%, а в более предпочтительном варианте в пределах 3-15 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит

компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных аммиаком лигнинов с содержанием карбоксильно-кислотных групп, лежащим в пределах 0,05-10 ммоль/г, например, в пределах 0,1-5 ммоль/г, например, в пределах 0,20-1,5 ммоль/г, например, в пределах 0,40-1,2 ммоль/г, например, в пределах 0,45-1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу компонента (i);

компонент (ii) в виде одного или нескольких модификаторов, выбранных из числа эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит

компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных аммиаком лигнинов со средним содержанием карбоксильно-кислотных групп, составляющим более 1,5 группы в расчете на одну макромолекулу первого компонента, например более двух групп, например более двух с половиной групп;

компонент (ii) в виде одного или нескольких перекрёстно-сшивающих агентов, выбранных из числа β -гидроксиалкиламидных перекрёстно-сшивающих агентов и/или оксазолиновых перекрёстно-сшивающих агентов, и/или в виде одного или нескольких перекрёстно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят многофункциональные органические амины, такие как алканоламин, диамины, например, гексаметилдиамин, триамины;

компонент (iii) в виде одного или нескольких полиэтиленгликолей, средняя молекулярная масса которых лежит в пределах 150-50000 г/моль, в частности в пределах 150-4000 г/моль, в частности в пределах 150-1000 г/моль, в предпочтительном варианте в пределах 150-500 г/моль, а в более предпочтительном варианте в пределах 150-300 г/моль; или же в виде одного или нескольких полиэтиленгликолей, средняя молекулярная масса которых лежит в пределах 4000-25000 г/моль, в частности в пределах 4000-15000 г/моль, в частности в пределах 8000-12000 г/моль; при этом в предпочтительном варианте связующая композиция на водной основе содержит компонент (ii) в объеме 1-40 мас.%, например 4-20 мас.%, например 6-12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i), а содержание компонента (iii) лежит в пределах 0,5-50 мас.%, в предпочтительном варианте в пределах 2,5-25 мас.%, а в более предпочтительном варианте в пределах 3-15 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, содержит

компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных аммиаком лигнинов со средним содержанием карбоксильно-кислотных групп, составляющим более 1,5 группы в расчете на одну макромолекулу компонента (i), например, более двух групп, например более двух с половиной групп;

компонент (iia) в виде одного или нескольких модификаторов, выбранных из числа эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, по существу включает в себя

компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов;

компонент (ii) в виде одного или нескольких перекрёстно-сшивающих агентов;

компонент (iii) в виде одного или нескольких пластификаторов;

компонент (iv) в виде одного или нескольких связывающих агентов, таких как органofункциональные силаны;

необязательно компонент в виде одного или нескольких соединений, выбранных из группы, в которую входят аммиак, амины или любые их соли;

необязательно компонент в виде мочевины;

необязательно компонент в виде одного или нескольких реакционноспособных или химически неактивных кремнийорганических полимеров;

необязательно углеводородное масло;

необязательно один или несколько поверхностно-активных агентов;

воду.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения связующая композиция на водной основе, используемая в рамках настоящего изобретения, по существу включает в себя

компонент (i) в виде одного или нескольких окисленных лигнинов;

компонент (iia) в виде одного или нескольких модификаторов, выбранных из числа эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот;

компонент (iv) в виде одного или нескольких связывающих агентов, таких как органofункциональные силаны;

необязательно компонент в виде одного или нескольких соединений, выбранных из группы, в которую входят аммиак, амины или любые их соли;

необязательно компонент в виде мочевины;
 обязательно компонент в виде одного или нескольких реакционноспособных или химически неактивных кремнийорганических полимеров;
 обязательно углеводородное масло;
 обязательно один или несколько поверхностно-активных агентов;
 воду.

Подготовка смолы на основе окисленного аммиаком лигнина (AOL)

В реактор емкостью 6000 л заливается 3267 кг воды, после чего туда добавляется 287 кг водного раствора аммиака (24,7%). После этого в течение 30 или 45 мин постепенно добавляется 1531 кг лигнина UPM BioPiva 100. Затем эта смесь нагревается до 40°C и оставляется на один час при такой температуре. Спустя один час производится проверка переведенного в нерастворимую форму лигнина. Это можно сделать путем проверки раствора на стеклянной пластине или с помощью измерительного прибора Хегмана. Переведенный в нерастворимую форму лигнин отображается в виде небольших частиц в коричневом связующем. Во время выполнения стадии растворения раствор лигнина меняет свой цвет с коричневого на глянцевый-черный.

После полного растворения лигнина добавляется один литр пеноподавляющего агента (Skumdaemper 11-10 производства компании NCA-Verodan). Температура замеса поддерживается на уровне 40°C.

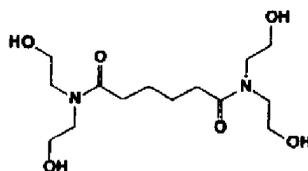
После этого начинается стадия добавления 307,5 кг 35-процентной перекиси водорода. Перекись водорода подается дозировано со скоростью 200-300 л в час. Первая половина перекиси водорода добавляется со скоростью 200 л в час, после чего скорость дозированной подачи увеличивается до 300 л в час.

В процессе добавления перекиси водорода температура реакционной смеси регулируется путем ее нагрева или охлаждения таким образом, что конечная температура реакции устанавливается на уровне 65°C.

Спустя 15 мин реакции при температуре 65°C реакционная смесь охлаждается до температуры менее 50°C. Таким образом, получается смола, имеющая значение COOH с содержанием твердых веществ 1,2 ммоль/г.

Подготовка окончательного связующего

Из указанной AOL-смолы было приготовлено связующее путем добавления 270 кг полиэтиленгликоля 200 и 433 кг 31-процентного раствора Primid XL-552 в воде. Primid XL552 имеет следующую структуру:



Primid XL-552

Анализ окончательно полученного связующего показал следующие данные:

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

Вязкость: 25,5 мПа·с

Плотность: 1,066 кг/л

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующей композиции на водной основе для минеральных волокон согласно настоящему изобретению, и способ подготовки таких окисленных лигнинов

Ниже описаны окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующей композиции, и их подготовка.

Способ I подготовки окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующих согласно настоящему изобретению, могут быть подготовлены с использованием способа, предусматривающего приведение в контакт

компонента (а), содержащего один или несколько лигнинов;

компонента (б), содержащего аммиак, один или несколько аминокомпонентов и/или любые их соли; и

компонента (с), содержащего один или несколько окислителей.

Компонент (а).

Компонент (а) содержит один или несколько лигнинов.

В одном из вариантов осуществления способа согласно настоящему изобретению компонент (а) 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, полученных методом биорефайнинга лигноцеллюлозного сырья, или любые их смеси.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (а) содержит один или несколько крафт-лигнинов.

Компонент (b).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (b) содержит аммиак, один или несколько аминокомпонентов и/или любые их соли. Не имея намерения быть связанными какой-либо конкретной теорией, отметим, что согласно настоящему изобретению замена едких щелочей, используемых в хорошо известных процессах окисления лигнина предшествующего уровня техники, аммиаком, одним или несколькими аминокомпонентами и/или любыми их солями играет большую роль в улучшении свойств окисленных лигнинов, подготовленных с использованием способа согласно настоящему изобретению.

Авторы настоящего изобретения с удивлением установили, что лигнины, окисленные с помощью окислителя в присутствии аммиака или аминов, отличаются большим содержанием азота, составляющего часть структуры окисленных лигнинов. Не имея намерения быть связанными какой-либо конкретной теорией, отметим, что согласно настоящему изобретению улучшенные характеристики огнестойкости окисленных лигнинов, используемых в продуктах, где они входят в состав связующих композиций, и которые готовятся с использованием способа согласно настоящему изобретению, по меньшей мере, частично обусловлены содержанием азота в структуре окисленных лигнинов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (b) содержит аммиак и/или любые его соли.

Не имея намерения быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные характеристики устойчивости дериватизированных лигнинов, подготовленных согласно настоящему изобретению, по меньшей мере, частично обусловлены тем фактом, что аммиак является летучим соединением и, следовательно, испаряемым из окончательно полученного продукта, или же тем фактом, что он может быть без труда удален и использован повторно. И напротив, обнаружилось сложности в удалении остаточных объемов едкой щелочи, используемой в хорошо известном процессе окисления предшествующего уровня техники.

Тем не менее, способ согласно настоящему изобретению может обеспечить преимущество, состоящее в том, что компонент (b), помимо аммиака, одного или нескольких аминокомпонентов и/или любых их солей, также содержит относительно небольшой объем едкой щелочи и/или гидроксида щелочно-земельных металлов, например едкого натра и/или едкого калия.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения, в котором компонент (b) содержит едкую щелочь и/или гидроксиды щелочноземельных металлов, например, едкий натр и/или едкий калий в качестве компонента, дополняющего аммиак, один или несколько аминокомпонентов и/или любые их соли, объем едкой щелочи и/или гидроксидов щелочно-земельных металлов обычно невелик, составляя, например, 5-7 массовых долей, например 10-20 массовых долей в расчете на массу аммиака.

Компонент (c).

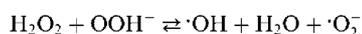
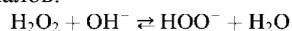
В рамках способа согласно настоящему изобретению компонент (c) содержит один или несколько окислителей.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (c) содержит один или несколько окислителей в виде перекиси водорода, органических или неорганических перекисей, молекулярного кислорода, озона, воздуха, галогеносодержащих окислителей или их смесей.

На начальной стадии окисления активные радикалы окислителя обычно отнимают протон от фенольной группы, так как эта связь обладает наименьшей энергией диссоциации в лигнине. Благодаря потенциальной способности лигнина стабилизировать радикалы за счет мезомерного эффекта открывается множество возможностей продолжения (но также и окончания) реакции, и обеспечивается получение различных промежуточных и конечных продуктов. Вследствие такой сложности (и выбранных условий) средняя молекулярная масса может, как увеличиваться, так и уменьшаться, но в ходе экспериментов авторы настоящего изобретения обычно наблюдали умеренное увеличение средней молекулярной массы примерно на 30%.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (c) содержит перекись водорода.

Перекись водорода является, вероятно, наиболее часто используемым окислителем, что обусловлено сочетанием таких факторов, как ее низкая стоимость, высокая эффективность и относительно незначительное воздействие на окружающую среду. Когда перекись водорода используется без присутствия катализатора, большое значение приобретают щелочные условия и температура, так как последующие реакции приводят к образованию радикалов:



Авторы настоящего изобретения установили, что дериватизированные лигнины, подготовленные с использованием способа согласно настоящему изобретению, характеризуются повышенным содержанием карбоксильно-кислотных групп в результате процесса окисления. Не имея намерения быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что содержание карбоксильно-кислотных групп в окисленных лигнинах, подготовленных в ходе выполнения процесса согласно

настоящему изобретению, играют большую роль в обеспечении требуемой реакционной способности дериватизированных лигнинов, подготовленных с использованием способа согласно настоящему изобретению.

Еще одно преимущество процесса окисления состоит в том, что окисленный лигнин характеризуется более высокой гидрофильностью. Повышенная гидрофильность обеспечивает возможность растворения в воде и облегчает сцепление с полярными подложками, такими как минеральные волокна.

Дополнительные компоненты

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению предусматривает использование дополнительных компонентов, в частности, компонента (d) в виде окислительного катализатора, такого как один или несколько катализаторов на основе переходного металла, такого как серноокисное железо, например, в виде катализатора, содержащего марганец, палладий, селен и вольфрам.

Такие окислительные катализаторы могут увеличить скорость реакции, что улучшает свойства окисленных лигнинов, подготовленных с помощью способа согласно настоящему изобретению.

Соотношение масс компонентов

Специалист в данной области техник будет использовать компоненты (a), (b) и (c) в относительном объеме с тем, чтобы обеспечить требуемую степень окисления лигнинов. В одном из вариантов осуществления

компонент (a) содержит один или несколько лигнинов;

компонент (b) содержит аммиак; а

компонент (c) содержит один или несколько окислителей в виде перекиси водорода;

при этом соотношение масс лигнина, аммиака и перекиси водорода таково, что объем аммиака составляет 0,01-0,5 массовых долей, например 0,1-0,3 массовых долей или, например, 0,15-0,25 массовых долей в расчете на сухую массу лигнина; а объем перекиси водорода составляет 0,025-1,0 массовых долей, например 0,05-0,2 массовых долей или, например, 0,075-0,125 массовых долей в расчете на сухой вес лигнина.

Технологический процесс

Существует более одной возможности приведения компонентов (a), (b) и (c) в контакт для обеспечения требуемой реакции окисления.

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению предусматривает следующие стадии:

стадию обеспечения наличия компонента (a) в виде водного раствора и/или дисперсии одного или нескольких лигнинов, причем содержание лигнина в водном растворе лежит в пределах 1-50 мас.%, например в пределах 5-25 мас.%, например в пределах 15-22 мас.%, например в пределах 18-20 мас.%, в расчете на общую массу водного раствора;

стадию коррекции показателя pH путем добавления компонента (b), содержащего водный раствор аммиака, один или несколько аминокомпонентов и/или любую их соль; и

стадию окисления путем добавления компонента (c), содержащего окислитель.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадия коррекции показателя pH выполняется с тем, чтобы полученный в итоге водный раствор и/или дисперсия характеризовалась показателем $\text{pH} \geq 9$, например, ≥ 10 , например, $\geq 10,5$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадия коррекции показателя pH выполняется с тем, чтобы полученный в итоге водный раствор и/или дисперсия характеризовалась показателем pH в пределах 10,5-12.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадия коррекции показателя pH выполняется таким образом, что температура может подниматься на уровень $\geq 25^\circ\text{C}$, после чего она регулируется в диапазоне $25-50^\circ\text{C}$, например $30-45^\circ\text{C}$, например $35-40^\circ\text{C}$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения на стадии окисления температура может подниматься на уровень $\geq 35^\circ\text{C}$, после чего она регулируется в диапазоне $35-150^\circ\text{C}$, например $40-90^\circ\text{C}$, например $45-80^\circ\text{C}$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадии окисления проводится в течение времени от 1 с до 48 ч, например в течение времени от 10 с до 36 ч, например в течение времени от 1 мин до 24 ч, например в течение 2-5 ч.

Способ II подготовки окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующих согласно настоящему изобретению, могут быть подготовлены с использованием способа, предусматривающего приведение в контакт

компонента (a), содержащего один или несколько лигнинов;

компонента (b), содержащего аммиак, и/или один или несколько аминокомпонентов, и/или любые их соли, и/или едкую щелочь и/или гидроксид щелочно-земельных металлов, например едкий натр и/или едкий калий;

компонента (c), содержащего один или несколько окислителей; и

компонента (d) в виде одного или нескольких пластификаторов.

Компонент (a).

Компонент (a) содержит один или несколько лигнинов.

В одном из вариантов осуществления способа согласно настоящему изобретению компонент (a) 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, полученных методом биорефайнинга лигноцеллюлозного сырья, или любые их смеси.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (a) содержит один или несколько крафт-лигнинов.

Компонент (b).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (b) содержит аммиак, один или несколько аминокомпонентов и/или любые их соли, и/или едкую щелочь и/или гидроксид щелочно-земельных металлов, например едкий натр и/или едкий калий.

Под термином "окисленный аммиаком лигнин" следует понимать лигнин, который был окислен окислителем в присутствии аммиака. Термину "окисленный аммиаком лигнин" присвоена аббревиатура AOL.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (b) содержит аммиак и/или любую его соль.

Не имея намерения быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные характеристики устойчивости дериватизированных лигнинов, подготовленных согласно настоящему изобретению с использованием компонента (b), представляющего собой аммиак и/или любую его соль, по меньшей мере, частично обусловлены тем фактом, что аммиак является летучим соединением и, следовательно, испаряемым из окончательно полученного продукта, или же тем фактом, что он может быть без труда удален и использован повторно.

Тем не менее, способ согласно этому варианту своего осуществления может обеспечить преимущество, состоящее в том, что компонент (b) помимо аммиака, одного или нескольких аминокомпонентов и/или любых их солей, также содержит относительно небольшой объем едкой щелочи и/или гидроксида щелочно-земельных металлов, например едкого натра и/или едкого калия.

В вариантах своего осуществления настоящего изобретения, в которых компонент (b) содержит едкую щелочь и/или гидроксиды щелочно-земельных металлов, например едкий натр и/или едкий калий в качестве компонента, дополняющего аммиак, один или несколько аминокомпонентов и/или любые их соли, объем едкой щелочи и/или гидроксидов щелочно-земельных металлов обычно невелик, составляя, например, 5-7 массовых долей, например 10-20 массовых долей в расчете на массу аммиака.

Компонент (c).

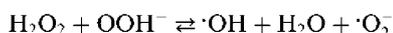
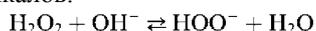
В рамках способа согласно настоящему изобретению компонент (c) содержит один или несколько окислителей.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (c) содержит один или несколько окислителей в виде перекиси водорода, органических или неорганических перекисей, молекулярного кислорода, озона, воздуха, галогеносодержащих окислителей или любых из смесей.

На начальных стадиях окисления активные радикалы окислителя обычно отнимают протон от фенольной группы, так как эта связь обладает наименьшей энергией диссоциации в лигнине. Благодаря потенциальной способности лигнина стабилизировать радикалы за счет мезомерного эффекта открывается множество возможностей продолжения (но также и окончания) реакции, и обеспечивается получение различных промежуточных и конечных продуктов. Вследствие такой сложности (и выбранных условий) средняя молекулярная масса может, как увеличиваться, так и уменьшаться, но в ходе экспериментов авторы настоящего изобретения обычно наблюдали умеренное увеличение средней молекулярной массы примерно на 30%.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (c) содержит перекись водорода.

Перекись водорода является, вероятно, наиболее часто используемым окислителем, что обусловлено сочетанием таких факторов, как ее низкая стоимость, высокая эффективность и относительно незначительное воздействие на окружающую среду. Когда перекись водорода используется без присутствия катализатора, большое значение приобретают щелочные условия и температура, так как последующие реакции приводят к образованию радикалов:



Авторы настоящего изобретения установили, что дериватизированные лигнины, подготовленные в рамках способа согласно настоящему изобретению, характеризуются повышенным содержанием карбокси-кислотных групп в результате процесса окисления. Не имея намерения быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что содержание карбокси-

кислотных групп в окисленных лигнинах, подготовленных в ходе выполнения процесса согласно настоящему изобретению, играют большую роль в обеспечении требуемой реакционной способности дери-ватизированных лигнинов, подготовленных с использованием способа согласно настоящему изобретению.

Еще одно преимущество процесса окисления состоит в том, что окисленный лигнин характеризуется более высокой гидрофильностью. Повышенная гидрофильность обеспечивает возможность растворения в воде и облегчает сцепление с полярными подложками, такими как минеральные волокна.

Компонент (d).

Компонент (d) содержит один или несколько пластификаторов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (d) содержит один или несколько пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят полиолы, такие как углеводы, гидрогенизированные сахара, такие как сорбит, эритриол, глицерол, моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, полиэтиленгликолевые эфиры, простые полиэфиры, фталаты и/или кислоты, такие как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловые полимеры, поливиниловый спирт, дисперсии полиуретана, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактоны, лактамы, лактиды, акриловые полимеры со свободными карбоксильными группами и/или дисперсии полиуретана со свободными карбоксильными группами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые их смеси.

Авторы настоящего изобретения установили, что включение компонента (d) в виде одного или нескольких пластификаторов обеспечивает уменьшение вязкости реакционной смеси, что обеспечивает возможность получения окисленных лигнинов в высшей степени эффективным способом.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (d) содержит один или несколько пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят полиолы, такие как углеводы, гидрогенизированные сахара, такие как сорбит, эритриол, глицерол, моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, поливиниловый спирт, акриловые полимеры со свободными карбоксильными группами и/или дисперсии полиуретана со свободными карбоксильными группами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые их смеси.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения компонент (d) содержит один или несколько пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят пропиленгликоли, поливиниловый спирт, мочевина или любые из смеси.

Дополнительные компоненты

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению дополнительно предусматривает использование дополнительных компонентов, в частности, компонента (v) в виде окислительного катализатора, такого как один или несколько катализаторов на основе переходного металла, такого как серноокисное железо, например, в виде катализатора, содержащего марганец, палладий, селен и вольфрам.

Такие окислительные катализаторы могут увеличить скорость реакции, что улучшает свойства окисленных лигнинов, подготовленных с помощью предложенного способа.

Соотношение масс компонентов

Специалист в данной области техник будет использовать компоненты (a), (b), (c) и (d) в относительном объеме с тем, чтобы обеспечить требуемую степень окисления лигнинов.

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению реализуется таким образом, что этот способ предусматривает использование следующих компонентов:

компонента (a), содержащего один или несколько лигнинов;

компонента (b), содержащего аммиак;

компонента (c), содержащего один или несколько окислителей в виде перекиси водорода; и

компонента (d), содержащего один или несколько пластификаторов, выбранных из группы полиэтиленгликолей;

при этом соотношение масс лигнина, аммиака, перекиси водорода и пропиленгликоля таково, что объем аммиака (25-процентный по массе водный раствор) составляет 0,01-0,5 массовых долей, например 0,1-0,3 массовых долей или, например, 0,15-0,25 массовых долей в расчете на сухую массу лигнина; объем перекиси водорода (30-процентный по массе водный раствор) составляет 0,025-1,0 массовых долей, например 0,07-0,50 массовых долей или, например, 0,15-0,30 массовых долей в расчете на сухой вес лигнина; а объем пропиленгликоля составляет 0,03-0,60 массовых долей, например 0,07-0,50 массовых долей или, например, 0,10-0,40 массовых долей в расчете на сухую массу лигнина.

В целях настоящего изобретения "сухая масса лигнина" определяется как масса лигнина в том состоянии, в котором он был поставлен.

Технологический процесс

Существует более одной возможности приведения компонентов (a), (b), (c) и (d) в контакт для обеспечения требуемой реакции окисления.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения способ предусматривает следующие стадии:

стадию обеспечения наличия компонента (а) в виде водного раствора и/или дисперсии одного или нескольких лигнинов, причем содержание лигнина в водном растворе лежит в пределах 5-90 мас.%, например, в пределах 10-85 мас.%, или, например, в пределах 15-70 мас.%, в расчете на общую массу водного раствора;

стадию коррекции показателя рН путем добавления компонента (b);

стадию добавления компонента (d) и

стадию окисления путем добавления компонента (c), содержащего окислитель.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадия коррекции показателя рН выполняется с тем, чтобы полученный в итоге водный раствор и/или дисперсия характеризовалась показателем рН ≥ 9 , например ≥ 10 , например $\geq 10,5$ или, например $\geq 10,5$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадия коррекции показателя рН выполняется с тем, чтобы полученный в итоге водный раствор и/или дисперсия характеризовалась показателем рН в пределах 9,5-12.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадия коррекции показателя рН выполняется таким образом, что температура может подниматься на уровень $\geq 25^{\circ}\text{C}$, после чего она регулируется в диапазоне $25-50^{\circ}\text{C}$, например $30-45^{\circ}\text{C}$, например $35-40^{\circ}\text{C}$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения на стадии окисления температура может подниматься на уровень $\geq 35^{\circ}\text{C}$, после чего она регулируется в диапазоне $35-150^{\circ}\text{C}$, например $40-90^{\circ}\text{C}$, например $45-80^{\circ}\text{C}$.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадии окисления проводится в течение времени от 1 с до 24 ч, например, в течение времени от 1 мин до 12 ч, например, в течение времени от 10 мин до 8 ч, например, в течение времени от 5 мин до 1 ч.

Авторы настоящего изобретения установили, что технологический процесс согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность получения реакционной смеси с высоким содержанием сухого вещества; и, следовательно, процесс согласно настоящему изобретению обеспечивает высокую производительность, что позволяет использовать продукт реакции в виде окисленных лигнинов в качестве компонента в продуктах массового производства, например, в продуктах из минеральных волокон.

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению реализуется таким образом, что содержание сухого вещества в реакционной смеси лежит в пределах 20-80 мас.%, например в пределах 40-70 мас.%.

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению реализуется таким образом, что вязкость окисленных лигнинов характеризуется значением, лежащим в пределах 100-100 000 сП, например в пределах 500-50000 сП, например, в пределах 1000-25000 сП.

В целях настоящего изобретения вязкость представляет собой динамическую вязкость, которая определяется как сопротивление изменению формы жидкости/пасты или смещению соседних частиц относительно друг друга. Вязкость измеряется в сантипуазах (сП), который эквивалентен 1 мПа·с (миллипаскаль в секунду). Вязкость измеряется при температуре 20°C с помощью вискозиметра. В целях настоящего изобретения динамическая вязкость может измеряться при температуре 20°C с помощью вискозиметра Уэллса-Брукфилда с геометрией типа "конус/плита".

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению реализуется таким образом, что этот способ предусматривает использование роторно-статорного устройства.

В одном из вариантов своего осуществления способ согласно настоящему изобретению реализуется таким образом, что этот способ выполняется в непрерывном или полунепрерывном режиме.

Устройство для реализации способа

Настоящее изобретение также относится к устройству для реализации способа, описанного выше.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения устройство для реализации способа содержит

роторно-статорное устройство;

устройство для предварительного смешивания компонентов (a), (b) и (d);

один или несколько впусков для воды и компонентов (a), (b), (c) и (d) и

один или несколько выпусков для окисленного лигнина.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения предложенное устройство сконструировано таким образом, что впуски для предварительного смешивания компонентов (a), (b) и (d) подведены к роторно-статорному устройству, а само устройство дополнительно содержит камеру, при этом указанная камера снабжена впуском для подачи компонента (c), и при этом указанная камера снабжена выпуском для окисленного лигнина.

Роторно-статорное устройство представляет собой устройство для обработки материалов, содержащее статор, который сконфигурирован в виде внутреннего конуса, снабженного зубчатыми колесами. Статор взаимодействует с ротором, содержащим штанги, отходящие от ступицы. Каждая из этих штанг несет на себе зубцы, входящие в зацепление с зубцами зубчатых колес статора. С каждым оборотом ротора материал, подлежащей обработке, передается дальше еще на одну ступень, при этом он подвергается-

ся интенсивному воздействию сдвига, смешивания и перераспределения. Штанга ротора и расположенная ниже камера контейнера вертикально установленного устройства обеспечивает возможность постоянного перераспределения материала изнутри наружу и множественной обработки сухого и/или высоковязкого вещества, благодаря чему это устройство характеризуется превосходной эффективностью интенсивного смешивания, замешивания, фибриллирования, разложения и аналогичных процессов, имеющих большое значение в промышленном производстве. Вертикальное расположение корпуса облегчает откидывание материала от периферии к центру устройства.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения роторно-статорное устройство, используемое в рамках способа согласно настоящему изобретению, содержит статор с зубчатыми колесами и ротор с зубцами, входящими в зацепление с зубцами статора. В этом варианте осуществления настоящего изобретения роторно-статорное устройство характеризуется следующими признаками: между штангами ротора выступает направляющий раструб, в котором концентрируется поток материала, поступающий сверху в центральную область контейнера. Наружная поверхность направляющего раструба задает кольцевой зазор, дросселирующий поток материала. На роторе предусмотрен подающий шнек, который подается в направлении рабочей области устройства. Направляющий раструб удерживает продукт в активной области устройства, а подающий шнек создает повышенное давление материала по центру.

Более подробные сведения о роторно-статорном устройстве, которое используется в рамках реализации одного из вариантов способа согласно настоящему изобретению, представлены в документе US 2003/0042344 A1, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения способ реализуется таким образом, что он предусматривает использование роторно-статорного устройства. В этом варианте осуществления смешивание компонентов и осуществление реакции компонентов выполняется в одном и том же роторно-статорном устройстве.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения способ выполняется таким образом, что он предусматривает использование двух или более роторно-статорных устройств, причем по меньшей мере одно роторно-статорное устройство используется для смешивания компонентов и по меньшей мере одно роторно-статорное устройство используется для осуществления реакции компонентов.

Этот процесс может быть разбит на две стадии:

1. Подготовка массы лигнина (a) + (b) + (d) и
2. Окисление массы лигнина;

Обычно используются роторно-/статорные устройства двух разных типов:

1. Открытое роторно-/статорное устройство, пригодное для смешивания порошкообразного лигнина с водой в сверхвысокой концентрации (30-50 мас.%). Оно обеспечивает менее интенсивное смешивание, но содержит специальные вспомогательные средства (входной раструб, шнек и т.п.), позволяющие обращаться с высоковязкими материалами. Оно характеризуется уменьшенной окружной скоростью (до 15 м/с). Это устройство может быть использовано как система периодической или непрерывной загрузки.

2. Поточное роторно-/статорное устройство, которое характеризуется намного более высокими усилиями сдвига (с окружной скоростью до 55 м/с) и которое создает благоприятные условия для сверхбыстрой химической реакции. Это устройство должно работать в непрерывном режиме.

В открытой роторно-/статорной системе осуществляется подготовка высококонцентрированной массы (45-50 мас.%) лигнина. Порошкообразный лигнин постепенно добавляется в теплую воду (30-60°C), в которую было добавлено требуемое количество водного аммиака и/или щелочи. Это может быть загрузка партиями, или же материалы добавляются периодически/в непрерывном режиме, создавая непрерывный поток массы для следующей стадии.

Температура созданной массы должна поддерживаться на уровне около 60°C для удержания вязкости на минимально возможном уровне и, соответственно, обеспечения возможности перекачки материала. После этого горячая масса лигнина/воды с показателем pH, равным 9-12, переносится на стадию окисления с использованием соответствующего насоса, например, винтового насоса или другого объемного насоса.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения окисление осуществляется в закрытой роторно-/статорной системе в поточном реакторе непрерывного действия. Водный раствор аммиака и/или щелочи дозированно подается в роторно-/статорную камеру в точке максимального завихрения/сдвига с помощью дозирующего насоса. Это обеспечивает быструю реакцию окисления. Окисленный материал (AOL) покидает поточный реактор и собирается в соответствующих баках.

Продукт реакции

Авторы настоящего изобретения с удивлением обнаружили, что подготовленные окисленные лигнины обладают в полной мере требуемой реакционной способностью и, одновременно, улучшенными характеристиками огнестойкости при их использовании в продуктах, где они входят в состав связующей композиции, а также более долговременной устойчивостью в сравнении с хорошо известными окисленными лигнинами предшествующего уровня техники.

Окисленный лигнин также демонстрирует повышенную гидрофильность.

Важным параметром реакционной способности подготовленных окисленных лигнинов служит содержание карбоксильно-кислотных групп в окисленных лигнинах.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения подготовленный окисленный лигнин характеризуется содержанием карбоксильно-кислотных групп в пределах 0,05-10 ммоль/г, например в пределах 0,1-5 ммоль/г, например в пределах 0,20-2,0 ммоль/г, например в пределах 0,40-1,5 ммоль/г, например в пределах 0,45-1,0 ммоль/г в расчете на сухую массу компонента (а).

Другой способ описания содержания карбоксильно-кислотных групп заключается в использовании среднего содержания карбоксильно-кислотных групп в окисленных лигнинах в расчете на каждую макромолекулу лигнина, определяемого по следующей формуле:

$$\text{Средняя функциональность } COOH = \frac{\text{всего молярных долей } COOH}{\text{всего молярных долей лигнина}}$$

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения подготовленный окисленный лигнин характеризуется содержанием карбоксильно-кислотных групп, составляющим более 1,5 группы в расчете на одну макромолекулу компонента (а), например, более двух групп, например, более двух с половиной групп.

Способ III подготовки окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующего, используемого в рамках настоящего изобретения, могут быть подготовлены с помощью способа, предусматривающего введение в контакт следующих компонентов:

компонента (а), содержащего один или несколько лигнинов;

компонента (b), содержащего аммиак, и/или один или несколько аминок-компонентов и/или любую их соль, и/или едкую щелочь и/или гидроксид щелочно-земельных металлов, например едкий натр и/или едкий калий;

компонента (с), содержащего один или несколько окислителей; и

необязательно компонента (d) в виде одного или нескольких пластификаторов;

и обеспечивающего возможность выполнения стадии смешивания/окисления, на которой получается окисленная смесь, с последующим выполнением стадии окисления, на которой может продолжаться реакция окисленной смеси в течение времени выдержки с временем выдержки в пределах от 1 с до 10 ч, например в пределах от 10 с до 6 ч, например в пределах от 30 с до 2 ч.

Компоненты (а), (b), (с) и (d) соответствуют компонентам, описанным выше в рамках реализации способа II подготовки окисленных лигнинов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения технологический процесс предусматривает стадию предварительного смешивания, на которой компоненты вводятся в контакт друг с другом.

На стадии предварительного смешивания во взаимный контакт могут вводиться следующие компоненты:

компонент (а) и компонент (b); или

компонент (а), и компонент (b), и компонент (с); или

компонент (а), и компонент (b), и компонент (d); или

компонент (а), и компонент (b), и компонент (с), и компонент (d).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения предусмотрена возможность выполнения стадии предварительного смешивания в виде отдельной стадии, при этом стадия смешивания/окисления выполняется после стадии предварительного смешивания. В таком варианте осуществления настоящего изобретения обеспечивается особое преимущество, состоящее в том, что компонент (а) и компонент (b), а также необязательно и компонент (d), вводятся во взаимный контакт на стадии предварительного смешивания. На последующей стадии смешивания/окисления к предварительной смеси, полученной на стадии предварительного смешивания, добавляется компонент (с).

В другом примере осуществления настоящего изобретения стадия предварительного смешивания может соответствовать стадии смешивания/окисления. В этом варианте осуществления настоящего изобретения смешивание компонентов, например, компонента (а), компонента (b) и компонента (с), происходит одновременно с началом процесса окисления. При этом предусмотрена возможность реализации времени последующей выдержки в том же устройстве, что и устройство, используемое для выполнения стадии смешивания/окисления. Такая реализация настоящего изобретения обеспечивает особое преимущество, если компонентом (с) служит воздух.

Авторы настоящего изобретения установили, что за счет обеспечения возможности выполнения стадии смешивания/окисления с последующим выполнением стадии окисления, на которой реакционная смесь предпочтительно не продолжает смешиваться, скорость окисления может регулироваться в высшей степени эффективным образом.

Вместе с тем снижаются затраты на реализацию способа, поскольку стадия окисления, следующая за стадией смешивания/окисления, требует менее сложного оборудования.

Другое преимущество состоит в том, что получаемый окисленный лигнин является по существу стабильным. Еще одно поразительное преимущество состоит в том, что получаемый окисленный лигнин

в высшей степени хорошо поддается коррекции в отношении его вязкости. Еще одно поразительное преимущество состоит в возможности обеспечения высокой концентрации окисленного лигнина.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения время выдержки выбирается таким образом, чтобы реакция окисления доводилась до требуемой степени завершения, предпочтительно до полного завершения.

Система I для реализации способа III

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения система для реализации этого способа содержит

- по меньшей мере одно роторно-статорное устройство;
- один или несколько впусков для воды и компонентов (a) и (b);
- один или несколько выпусков роторно-статорного устройства;

по меньшей мере одно устройство для проведения реакций, в частности по меньшей мере одна реакционная трубка, которая располагается после по меньшей мере одного или нескольких выпусков по направлению технологического потока.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения предложенная система содержит один или несколько впусков для компонента (c) и/или компонента (d).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения предложенная система содержит устройство для предварительного смешивания.

Устройство для предварительного смешивания может содержать один или несколько впусков для воды и/или компонента (a), и/или компонента (b), и/или компонента (c), и/или компонента (d).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения устройство для предварительного смешивания содержит впуски для воды и компонента (a) и компонента (b).

Не исключается, что на стадии предварительного смешивания компонент (c) также смешивается с тремя указанными ингредиентами (водой, компонентом (a) и компонентом (b)). Соответственно, не исключается, что устройство для предварительного смешивания может содержать дополнительный выпуск для компонента (c). Если компонентом (c) служит воздух, то устройство для предварительного смешивания может быть выполнено в виде открытого смесительного сосуда, вследствие чего в этом случае компонент (c) уже приведен в контакт с другими компонентами (водой, компонентом (a) и компонентом (b)) через отверстие сосуда. Кроме того, в этом варианте осуществления настоящего изобретения не исключается, что устройство для предварительного смешивания может необязательно содержать выпуск для компонента (d).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения система сконструирована таким образом, что впуски для компонентов (a), (b) и (d) представляют собой впуски устройства для предварительного смешивания, в частности открытого роторно-статорного устройства, вследствие чего эта система также содержит дополнительное роторно-статорное устройство, причем указанное дополнительное роторно-статорное устройство содержит выпуск для компонента (c) и указанное дополнительное роторно-статорное устройство содержит выпуск для окисленного лигнина.

Стадия предварительного смешивания и стадия смешивания/окисления могут выполняться одновременно. В этом случае устройство для предварительного смешивания и устройство для смешивания/окисления представляют собой одно устройство, т.е. роторно-статорное устройство.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения одно роторно-статорное устройство, используемое при реализации способа согласно настоящему изобретению, содержит статор с зубчатыми колесами и ротор с зубцами, входящими в зацепление с зубцами статора. В этом варианте осуществления настоящего изобретения роторно-статорное устройство характеризуется следующими признаками: между штангами ротора выступает направляющий раструб, в котором концентрируется поток материала, поступающий сверху в центральную область контейнера. Наружная поверхность направляющего раструба задает кольцевой зазор, дросселирующий поток материала. На роторе предусмотрен подающий шнек, который подается в направлении рабочей области устройства. Направляющий раструб удерживает продукт в активной области устройства, а подающий шнек создает повышенное давление материала по центру.

Система II для реализации способа III

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения система для реализации этого способа содержит

- один или несколько впусков для воды и компонентов (a) и (b);

по меньшей мере одно устройство для смешивания и окисления с одним или несколькими выпусками и

по меньшей мере один смеситель/теплообменник, который располагается после по меньшей мере одного или нескольких впусков по направлению технологического потока, причем смеситель/теплообменник содержит регулятор температуры.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения предложенная система содержит один или несколько дополнительных впусков для компонента (c) и/или компонента (d).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения предложенная система содержит

устройство для предварительного смешивания.

Устройство для предварительного смешивания может содержать один или несколько впусков для воды и/или компонента (а), и/или компонента (б), и/или компонента (с), и/или компонента (д).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения устройство для предварительного смешивания содержит впуски для воды и компонента (а) и компонента (б).

Не исключается, что на стадии предварительного смешивания компонент (с) также смешивается с тремя указанными ингредиентами (водой, компонентом (а) и компонентом (б)). Соответственно, не исключается, что устройство для предварительного смешивания может содержать дополнительный выпуск для компонента (с). Если компонентом (с) служит воздух, то устройство для предварительного смешивания может быть выполнено в виде открытого смесительного сосуда, вследствие чего в этом случае компонент (с) уже приведен в контакт с другими компонентами (водой, компонентом (а) и компонентом (б)) через отверстие сосуда. Кроме того, в этом варианте осуществления настоящего изобретения не исключается, что устройство для предварительного смешивания может необязательно содержать выпуск для компонента (д).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения система сконструирована таким образом, что впуски для компонентов (а), (б) и (д) представляют собой впуски открытого роторно-статорного устройства, причем эта система также содержит дополнительный смеситель/теплообменник, содержащий выпуск для компонента (с) и выпуск для окисленного лигнина.

Стадия предварительного смешивания и стадия смешивания/окисления могут выполняться одновременно. В этом случае устройство для предварительного смешивания и устройство для смешивания/окисления представляют собой одно устройство.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения одно роторно-статорное устройство, используемое при реализации способа согласно настоящему изобретению, содержит статор с зубчатыми колесами и ротор с зубцами, входящими в зацепление с зубцами статора. В этом варианте осуществления настоящего изобретения роторно-статорное устройство характеризуется следующими признаками: между штангами ротора выступает направляющий раструб, в котором концентрируется поток материала, поступающий сверху в центральную область контейнера. Наружная поверхность направляющего раструба задает кольцевой зазор, дросселирующий поток материала. На роторе предусмотрен подающий шнек, который подается в направлении рабочей области устройства. Направляющий раструб удерживает продукт в активной области устройства, а подающий шнек создает повышенное давление материала по центру.

Разумеется, в качестве устройства для предварительного смешивания могут быть также использованы и другие устройства. Кроме того, не исключается возможность выполнения стадии предварительного смешивания в устройстве для смешивания и окисления.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения устройством для смешивания и окисления служит статический смеситель. Статический смеситель представляет собой устройство для непрерывного смешивания текучих материалов, не содержащее каких-либо подвижных частей. В одном из вариантов своей конструкции статический смеситель представляет собой смеситель пластинчатого типа, а другой широко используемый тип такого смесителя состоит из элементов, заключенных в цилиндрический (в виде трубки) или квадратный корпус.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения смеситель/теплообменник выполнен в виде многотрубного теплообменника со смесительными элементами. Смесительные элементы предпочтительно представляют собой неподвижно закрепленные приспособления, через которые должна поступать смесь, в результате чего происходит смешивание. Смеситель/теплообменник может быть выполнен в виде реактора с пульсирующим потоком.

Примеры I.

Пример IA - окисление лигнина в водном растворе аммиака перекисью водорода:

Объем ингредиентов, используемых согласно примеру IA, представлен в табл. IA1.1 и IA 1.2.

Хотя крафт-лигнин растворяется в воде с относительно высоким показателем pH, известно, что при определенной весовой концентрации вязкость раствора будет резко увеличена. Принято считать, что причина такого резкого повышения вязкости кроется в сочетании сильной водородной связи и взаимодействия π -электронов многочисленных ароматических ядер, присутствующих в лигнине. Для крафт-лигнина резкое повышение вязкости наблюдалось при его концентрации в пределах около 21-22 мас.%, а в приведенном примере доля крафт-лигнина составляла 19 мас.%.

На стадии коррекции показателя pH в качестве основы был использован водный раствор аммиака. Его объем был зафиксирован на уровне 4 мас.%, в расчете на общий вес реакции. Показатель pH после выполнения стадии его коррекции и в начале окисления составил 10,7.

В табл. IA2 показаны результаты элементного анализа CHNS (определение основного элементного состава - углерод, водород, азот, сера) до и после окисления крафт-лигнина. До проведения анализа пробы были подвергнуты тепловой обработке при температуре 160°C для удаления адсорбированного аммиака. Результат анализа показал, что в процессе окисления определенный объем азота стал частью структуры окисленного лигнина.

В ходе экспериментов, проведенных путём параллельного тестирования, было установлено, что для окисления целесообразно добавлять весь объем перекиси водорода в течение короткого отрезка времени в противоположность добавлению перекиси небольшими порциями в течение продолжительного периода времени. В приведенном примере доля H_2O_2 составляла 2,0 мас.%, в расчете на общий вес реакции.

Окисление представляет собой экзотермическую реакцию, и после добавления перекиси отмечается повышение температуры. В этом примере температура поддерживалась на уровне 60°C в течение 3 ч реакции.

После окисления объем лигниновых функциональных групп в расчете на грамм пробы возрос, что было определено методами ^{31}P NMR (ядерного магнитного резонанса фосфора-31) и водного титрования. Подготовка пробы для ^{31}P NMR была осуществлена с использованием 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфолана (TMDP) в качестве реагента фосфитилирования и холестерина в качестве внутреннего эталона. Были сформированы спектры NMR крафт-лигнина до и после окисления, а результаты были суммированы в табл. IA3.

Изменение в COOH-группах было определено водным титрованием и с использованием следующей формулы:

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

где величины V_{2s} и V_{1s} обозначают предварительно установленный конечный объем пробы, тогда как величины V_{2b} и V_{1b} обозначают объем слепой пробы. Величина $C_{кислота}$ в этом случае равна 0,1 М HCl, а величина m_s обозначает вес пробы. Значения, полученные по результатам водного титрования до и после окисления, представлены в табл. IA4.

Средняя функциональность COOH может быть также выражена количественно в виде коэффициента омыления, который отображает число миллиграмм гидроксида калия (KOH), потребное для омыления одного грамма лигнина. С таким способом можно ознакомиться в документе "Официальный метод Cd 3-25" AOCS (Американское общество специалистов в области химии жиров).

До и после окисления также была установлена средняя молекулярная масса, что было сделано с помощью колонки PSS PolarSil (0,05 М LiBr в растворителе в виде раствора диметилсульфоксида в воде с соотношением 9:1 (об/об)) и УФ-детектора с длиной волны 280 нм. Сочетание концентрации COOH и средней молекулярной массы также позволило рассчитать среднее содержание карбоксильно-кислотных групп в расчете на макромолекулу лигнина, и эти результаты представлены в табл. IA5.

Пример IV. Расширение масштабов окисления лигнина в аммиаке с помощью перекиси водорода до полупромышленного масштаба

Окисление лигнина представляет собой экзотермический процесс, и после добавления перекиси наблюдалось значительное повышение температуры даже в лабораторных масштабах. Расширение масштабов химических процессов вызывает естественную озабоченность, поскольку количество производимого тепла относительно размеров возрастает в кубе (по объему), тогда как охлаждение относительно размеров обычно возрастает в квадрате (по площади). Кроме того, из-за высокой вязкости клейких промежуточных продуктов следует внимательно подходить к выбору или проектированию технологического оборудования. Соответственно, расширение масштабов было тщательно спроектировано и выполнено в несколько этапов.

Первое увеличение масштаба было выполнено с уровня 1 л (лабораторный масштаб) до уровня 9 л с использованием профессионального смесителя из нержавеющей стали, обеспечивающего в высшей степени эффективное механическое смешивание. Увеличение масштаба привело лишь к незначительному повышению конечной температуры в сравнении со значением, которое было получено в лабораторном масштабе, что было обусловлено эффективным воздушным охлаждением реактора и медленным добавлением перекиси водорода.

Следующий этап увеличения масштаба был выполнен в закрытом реакторе на 200 л с водяной рубашкой, обладающей высоким КПД (коэффициентом полезного действия), и пропеллерной мешалкой, обладающей высоким КПД. Масштаб в этот раз составил 180 л, а перекись водорода добавлялась в два этапа с интервалом примерно 30 мин. Данное увеличение масштаба прошло относительно удачно, хотя наблюдалось образование заметного количества пены, что было обусловлено высокой степенью заполнения реактора. Для регулирования пенообразования на пену было распылено небольшое количество противовспенивающего агента для пищевых продуктов. Самое главное, что за счет использования внешнего водяного охлаждения была обеспечена возможность регулирования температуры, и конечные значения температуры составили менее 70°C.

Реакции полупромышленного масштаба были проведены в реакторе на 800 л с рубашкой водяного охлаждения и пропеллерной мешалкой с двумя лопастями. Во время и после добавления перекиси водорода тщательно контролировался уровень лигнина в 158 кг, и на водяную рубашку подавалась охлаждающая вода для поддержания допустимого уровня пены и повышения температуры не более чем на 4°C в минуту, а также для того, чтобы конечная температура составляла менее 70°C. После окончания повышения температуры охлаждение было отключено, и смесь продукта перемешивалась еще два часа перед

переносом для транспортировки (BioPiva 100 от UPM LignoBoost™) с сухой массой в объеме 67 мас.%, растертой и взвешенной в 224 кг воды, с последующим перемешиванием с целью получения однородной взвеси. С продолжающимся перемешиванием 103 кг 25-процентного водного аммиака было перекачено в реактор и перемешивалось в течение еще двух часов для получения вязкого раствора лигнина темного цвета.

В перемешанный раствор лигнина в течение 15 мин добавлялось 140 кг 7,5-процентной по массе перекиси водорода при температуре 20-25°C.

Температура и пенопластовый контейнер

Исходя из результатов испытаний по расширению масштабов производства, можно прийти к выводу, что даже несмотря на тот факт, что реакции носят экзотермический характер, значительная часть тепла, вырабатываемого в ходе реакции, фактически нейтрализуется теплоемкостью воды, поступающей при комнатной температуре и нагреваемой до около 60°C, и только последняя часть должна быть нейтрализована охлаждением. Следует отметить, что благодаря этому, а также благодаря краткому времени реакции, данный процесс был бы идеален для обеспечения выхода на промышленные масштабы и интенсификации технологического процесса с использованием реакторов непрерывного действия, таких как поточные смесители, трубчатые реакторы или реакторы типа CSTR (с постоянным перемешиванием среды). Это обеспечило бы эффективное регулирование температуры и более четко определенный процесс реакции.

Серия испытаний в расширенном масштабе показала, что полученный окисленный лигнин обладает свойствами, соответствующими свойствам, полученным в лаборатории.

Таблица IA 1.1.

Объемы материалов, использованных в том виде, в котором они были поставлены:

Материал	% масс.
BioPiva 100 от компании UPM, крафт-лигнин	28
H ₂ O ₂ , 30-процентный по массе раствор в воде	6,6
NH ₃ , 25-процентный по массе водный раствор	16
Вода	49,4

Таблица IA 1.2.

Объемы использованных активных материалов:

Материал	% масс.
Крафт-лигнин	19
H ₂ O ₂	2
NH ₃	4
Вода	75

Таблица IA 2.

Анализ крафт-лигнина до и после окисления:

Проба	N	C	H	S
	(% масс.)	(% масс.)	(% масс.)	(% масс.)
Крафт-лигнин	0,1	64,9	5,8	1,7
Окисленный аммиаком крафт-лигнин	1,6	65,5	5,7	1,6

Таблица IA 3.

Распределение функциональных групп крафт-лигнина до и после окисления, полученное методом ³¹P NMR:

Проба	Концентрация (ммоль/г)		
	Алифатическая ОН-группа	Фенольная ОН-группа	Кислотная ОН-группа
Крафт-лигнин	1,60	3,20	0,46
Окисленный аммиаком крафт-лигнин	2,11	3,60	0,80

Таблица IA 4.

Содержание COOH-групп в ммоль/г, определенное методом водного титрования:

Проба	COOH-группы (ммоль/г)
Крафт-лигнин	0,5
Окисленный аммиаком крафт-лигнин	0,9

Таблица IA 5.

Среднечисленная (Mn) и средневесовая (Mw) молекулярные массы, определенные методом эксклюзионной хроматографии и выраженные в г/моль, вместе со средним содержанием карбоксильно-кислотных групп в расчете на макромолекулу лигнина до и после окисления

Проба	Mn, г/моль	Mw, г/моль	Средняя функциональность СООН
Крафт-лигнин	1968	21105	0,9
Окисленный аммиаком крафт-лигнин	2503	34503	2,0

Примеры II.

В описанных ниже примерах было подготовлено несколько окисленных лигнинов. Для окисленных лигнинов были определены следующие свойства:

Содержание твердых веществ

Содержание каждого из компонентов в заданном растворе окисленного лигнина зависит от безводной массы компонентов, или же оно определяется так, как это описано ниже.

Крафт-лигнин был предоставлен компанией UPM в виде сухого порошка BioPival100™. Ингредиент NH₄OH в 25-процентной концентрации был предоставлен компанией Sigma-Aldrich и использован в том виде, в котором он был поставлен. Перекись водорода (H₂O₂) в 30-процентной концентрации (№ 7722-84-1 в реестре CAS (паспорт безопасности)) была предоставлена компанией Sigma-Aldrich и использована в том виде, в котором она была поставлена, или в виде водного раствора. Пластификатор PEG200 был предоставлен компанией Sigma-Aldrich, причем для упрощения он был признан безводным и использовался как таковой. Ингредиенты PVA (Mw 89.000-98.000, Mw 85.000-124.000, Mw 130.000, Mw 146.000-186.000) (№ 9002-89-5 в реестре CAS) были поставлены компанией Sigma-Aldrich, и для упрощения они были признаны безводными и использовались как таковые. Мочевина (№ 57-13-6 в реестре CAS) была предоставлена компанией Sigma-Aldrich, и она была использована в том виде, в котором она была поставлена, или в виде водного раствора. Глицерин (№ 56-81-5 в реестре CAS) был поставлен компанией Sigma-Aldrich, и для упрощения он был признан безводным и использовался как таковой.

Твердые вещества окисленного лигнина

Содержание окисленного лигнина после нагрева до температуры 200°C в течение одного часа определяется термином "Сухая масса" и выражается в процентах от оставшейся после нагрева массы.

Образцы каменной ваты дискообразной формы (диаметр: 5 см; высота: 1 см) были вырезаны из каменной ваты и подвергнуты термической обработке при температуре 580°C в течение по меньшей мере 30 мин для удаления всех органических веществ. Твердые вещества в связующей смеси были измерены путем распределения пробы связующей смеси (примерно 2 г) по диску каменной ваты, подвергнутому термической обработке в контейнере из оловянной фольги. Контейнер из оловянной фольги, содержащий диск каменной ваты, был взвешен до и сразу же после добавления связующей смеси. В контейнере из оловянной фольги было получено два таких диска каменной ваты, нагруженных связующей смесью, после чего они были подвергнуты прокаливанию при температуре 200°C в течение одного часа. После охлаждения и выдерживания при комнатной температуре в течение 10 мин образцы были взвешены, и сухая масса была рассчитана по двум полученным средним значениям.

Содержание СООН-групп

Изменение содержания СООН-групп также было определено методом водного титрования и с использованием следующей формулы:

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

где величины V_{2s} и V_{1s} обозначают предварительно установленные конечные объемы пробы, тогда как величины V_{2b} и V_{1b} обозначают объем слепой пробы. Величина C_{кислота} в этом случае равна 0,1 М HCl, а величина m_{s, г} обозначает вес пробы.

Способ получения окисленного лигнина

1) Смешивание воды и лигнина в трехгорлой колбе со стеклянным дном, соединенной с конденсатором и каротажным термометром, на водяной бане при комнатной температуре (20-25°C) с перемешиванием. Перемешивание в течение 1 ч.

2) Добавление аммиака во время перемешивания в виде однократной дозы.

3) Повышение температуры до 35°C путем нагрева, если температура сама не повышается вследствие незначительной экзотермической реакции.

4) Измерение показателя pH.

5) Добавление пластификатора PEG200 и перемешивание в течение 10 мин.

6) После полного растворения лигнина спустя примерно 1 ч медленное добавление 30-процентной перекиси водорода (H₂O₂) в виде однократной дозы.

7) Экзотермическая реакция, обусловленная добавлением H₂O₂, повышает температуру в колбе со стеклянным дном, если температура реакции ниже 60°C, то температуру следует повысить до 60°C, а

образец следует оставить при температуре 60°C еще на 1 ч.

8) Извлечение колбы с круглым дном из водяной бани и ее охлаждение до комнатной температуры.

9) Извлечение образцов для определения сухой массы, COOH, вязкости, плотности и показателя pH.

Варианты состава окисленного лигнина

В приведенных ниже примерах вводные номера окисленного лигнина соответствуют вводным номерам, указанным в табл. II.

Пример IIА.

Лигнин Biopiva 100 от компании UPM весом 71,0 г был растворен в 149,0 г воды при температуре 20°C с последующим добавлением 13,3 г 25-процентного раствора NH₄OH и перемешиванием в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки, после чего было медленно добавлено 16,8 г 30-процентной H₂O₂ с перемешиванием. Температура в водяной бане была повышена до 60°C. Спустя один час окисления водяная баня была охлаждена, после чего, соответственно, реакция была прекращена. Полученный в итоге материал был проанализирован на предмет определения COOH, сухой массы, показателя pH, вязкости и плотности.

Пример IIЕ.

Лигнин Biopiva 100 от компании UPM весом 71,0 г был растворен в 88,8 г воды при температуре 20°C с последующим добавлением 13,3 г 25-процентного раствора NH₄OH и перемешиванием в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки. Затем было добавлено 22,8 г пластификатора PEG 200, который перемешивался в течение 10 мин, после чего было медленно добавлено 16,7 г 30-процентной H₂O₂ с перемешиванием. Температура в водяной бане была повышена до 60°C. Спустя 1 ч окисления водяная баня была охлаждена, после чего, соответственно, реакция была прекращена. Полученный в итоге материал был проанализирован на предмет определения COOH, сухой массы, показателя pH, вязкости и плотности.

Пример IIС.

Лигнин Biopiva от компании UPM 100 весом 71,0 грамм был растворен в 57,1 г воды при температуре 20°C с последующим добавлением 13,3 г 25-процентного раствора NH₄OH и перемешиванием в течение 1 ч с помощью механической мешалки, после чего было медленно добавлено 16,6 г 30-процентной H₂O₂ с перемешиванием. Температура в водяной бане была повышена до 60°C. Спустя 1 ч окисления водяная баня была охлаждена, после чего, соответственно, реакция была прекращена. Полученный в итоге материал был проанализирован на предмет определения COOH, сухой массы, показателя pH, вязкости и плотности.

Пример IIФ.

Лигнин Biopiva от компании UPM 100 весом 71,0 г был растворен в 57,1 г воды при температуре 20°C с последующим добавлением 13,3 г 25-процентного раствора NH₄OH и перемешиванием в течение 1 ч с помощью механической мешалки. Затем было добавлено 19,0 г пластификатора PEG 200, который перемешивался в течение 10 мин, после чего было медленно добавлено 16,6 г 30-процентной H₂O₂ с перемешиванием. Температура в водяной бане была повышена до 60°C. Спустя 1 ч окисления водяная баня была охлаждена, после чего, соответственно, реакция была прекращена. Полученный в итоге материал был проанализирован на предмет определения COOH, сухой массы, показателя pH, вязкости и плотности.

Таблица IIА

Пример	Пр. IIА	Пр. IIВ	Пр. IIС	Пр. IID	Пр. IIЕ	Пр. IIФ	Пр. IIG	Пр. IIH	Пр. III											
Материалы, масса в граммах:																				
Лигнин	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	93,5	112,3	149,5
Вода	149,0	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	117	90,3	37,3	
NH ₄ OH (25-процентный по массе раствор в воде)	13,3	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	17,5	21	28,3	
H ₂ O ₂ (30-процентный по массе раствор в воде)	16,8	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	22	26,3	36,3	
PEG200	0,0	0,0	0,0	0,0	22,8	19,0	14,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
PVA	0	0	0	0	0	0	0	5	10	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Мочевина (25-процентный по массе раствор в воде)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2	3,8	5,0	0	0	0	0	0	0	
Глицерин	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16,0	21,0	30,0	0	0	0	
Сorbit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16,0	21,0	30,0	0	
Сухая масса в %, при 200 °С, 1 час	18,2	27,1	30,5	40,1	26,5	33	40,3	28,2	34,4	46,3	25,1	30,2	40,2	25,3	29,3	40,3	25,3	30,5	38,8	
pH	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	
Вязкость, сП при 20 °С	450,5	25000	свыше 10000	свыше 10000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	
Внешний вид	**	***	*	*	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	
COOH, ммоль/г	1,1	0,9	0,9	0,8	0,8	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Исходная концентрация лигнина. Массовая доля водного раствора	0,32	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	

[*] неоднородный раствор густого черного цвета;

[**] раствор черного цвета;

[***] однородный раствор густого черного цвета

Пример III.

Было смешано 8,5 л горячей воды (50°C) и 1,9 л NH₄OH (24,7%), после чего было медленно добав-

лено 9,0 г лигнина (Biopiva 100 от компании UPM) в течение 10 мин с интенсивным перемешиванием (660 об/мин, 44 Гц).

За счет высоких сдвиговых усилий температура повысилась. Спустя 30 мин было добавлено 4 л горячей воды и материал перемешивался в течение еще 15 мин перед добавлением оставшейся части горячей воды (5 л). После этого образцы были извлечены с целью проведения анализа нерастворенного лигнина с помощью измерительного прибора Хегмана и с использованием измерений показателя pH.

Затем эта предварительная смесь была перенесена в роторно-статорное устройство и устройство для проведения реакций, где было проведено окисление с использованием H_2O_2 (17,5% об.). Устройство для проведения реакций, используемое в данном случае, представляло собой, по меньшей мере, частично реакционную трубку и реакционный сосуд. Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч, а дозировка H_2O_2 - 18 л/ч.

В данном случае для выполнения стадии смешивания/окисления было использовано роторно-статорное устройство Cavitron CD1000. Это роторно-статорное устройство работало с частотой 250 Гц (с окружной скоростью 55 м/с) и противодавлением 2 бара. Время выдержки в реакционной трубке составляло 3,2 мин, а в реакционном сосуде 2 ч.

Температура предварительной смеси составляла 62°C, а стадия окисления повысила эту температуру до 70°C.

Конечный продукт был проанализирован на предмет определения содержания COOH-групп, сухой массы, показателя pH, вязкости и оставшейся H_2O_2 .

Таблица III

Пример	Сухая масса, 200 °C, 1 час, %	COOH, ммоль/г твердых веществ	pH	Вязкость
III	22,3	1,13	9,6	средняя

Пример IV.

Было смешано 484,1 л горячей воды (70°C) и 47,0 л NH_4OH (24,7%), после чего было медленно добавлено 224,0 кг лигнина (Biopiva 100 от компании UPM) в течение 15 мин с интенсивным перемешиванием. После этого образцы были извлечены с целью проведения анализа нерастворенного лигнина с помощью измерительного прибора Хегмана и с использованием измерений показателя pH.

Затем эта предварительная смесь была перенесена в статический смеситель и смеситель/теплообменник, где было проведено окисление с использованием H_2O_2 (35% об.). Дозированная подача предварительной смеси составляла 600 л/ч, а дозированная подача H_2O_2 - 17,2 л/ч. Время выдержки в смесителе/теплообменнике составило 20 мин.

Температура смеси повысилась на стадии окисления до 95°C.

Конечный продукт был проанализирован на предмет определения содержания COOH-групп, сухой массы, показателя pH, вязкости и оставшейся H_2O_2 .

На основе этого AOL было сформировано связующее: 49,3 г AOL (19,0% твердых веществ); 0,8 г Primid XL552 (100% твердых веществ); и 2,4 г PEG200 (100% твердых веществ) были смешаны с 0,8 г воды с получением 19% твердых веществ; после чего полученная смесь была использована для тестирования механических свойств в ходе проведения испытаний на брусках образцов.

Испытания на брусках образцов

Механическая прочность связующих была проверена в ходе проведения испытаний на брусках образцов. Для исследования каждого связующего было подготовлено 16 брусков из смеси связующего и отрезков каменной ваты, полученных методом прядения волокон каменной ваты.

Образец этого связующего раствора, содержащий 15% твердых веществ (16,0 г), был тщательно перемешан с указанными отрезками (80,0 г). Затем полученная в итоге смесь была залита в четыре слота в жаропрочной силиконовой форме для получения небольших брусков (4×5 слотов в расчете на форму; размеры слота в верхней части: длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см; размеры слота в нижней части: длина = 5,3 см, ширина = 2,2 см; высота слота = 1,1 см). После этого смеси, помещенные в слоты, были подвергнуты прессованию с помощью металлической пластины соответствующего размера для получения ровных поверхностей брусков. Таким способом было изготовлено 16 брусков по каждому связующему. Затем полученные в итоге бруски были отверждены при температуре 200°C. Время отверждения составило 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры эти бруски были аккуратно извлечены из своих гнезд. Пять брусков были состарены в водяной бане при температуре 80°C в течение 3 ч.

После сушки в течение 1-2 дней состаренные бруски, а также пять несостаренных брусков были разломаны в ходе испытания на трехточечный изгиб (скорость при испытании: 10,0 мм/мин; степень разрыва: 50%; номинальная прочность: 30 Н/мм²; опорная база: 40 мм; максимальный прогиб: 20 мм; номинальный модуль упругости: 10 000 Н/мм²) с использованием испытательной установки компании Vent

Трам для исследования их механической прочности. Бруски были размещены в указанной установке лицевой стороной вверх (т.е. стороной с размерами: длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см).

Наименование образца	Характеристики AOL			Испытания на брусках	
	Твердые вещества, 200 °С, 1 час, %	СООН (ммоль/г твердых веществ)	Вязкость	Исходная прочность (кН)	Прочность после состаривания (кН)
Пр. IV	17,7	1,69	низкая	0,28	0,11

Краткое описание фигур

Настоящее изобретение проиллюстрировано прилагаемыми чертежами, где на фигурах показано следующее:

на фиг. 1 показан первый вариант осуществления фасадной системы согласно настоящему изобретению;

на фиг. 2 показан график, иллюстрирующий прочность на расслоение изоляционного элемента, используемого в системе ETICS, в сравнении с прочностью на расслоение изоляционного элемента согласно предшествующему уровню техники;

на фиг. 3 показан график, иллюстрирующий прочность на расслоение изоляционного элемента, используемого в системе ETICS, после его состаривания в сравнении с прочностью на расслоение изоляционного элемента согласно предшествующему уровню техники после его состаривания;

на фиг. 4 показан график, иллюстрирующий прочность при сжатии изоляционного элемента, используемого в системе ETICS, в сравнении с прочностью при сжатии изоляционного элемента согласно предшествующему уровню техники;

на фиг. 5 показан график, иллюстрирующий прочность при сжатии изоляционного элемента, используемого в системе ETICS, после его состаривания в сравнении с прочностью при сжатии изоляционного элемента согласно предшествующему уровню техники после его состаривания;

на фиг. 6 показан второй вариант осуществления смонтированного изоляционного элемента, являющегося частью системы ETICS согласно настоящему изобретению;

на фиг. 7 показан третий вариант осуществления смонтированного изоляционного элемента, являющегося частью системы ETICS согласно настоящему изобретению;

на фиг. 8 показан четвертый вариант осуществления смонтированного изоляционного элемента, являющегося частью системы ETICS согласно настоящему изобретению;

на фиг. 9 показан пятый вариант осуществления смонтированного изоляционного элемента, являющегося частью системы ETICS согласно настоящему изобретению; и

на фиг. 10 показан шестой вариант осуществления смонтированного изоляционного элемента, являющегося частью системы ETICS согласно настоящему изобретению;

на фиг. 11 показан сегмент возможной структуры лигнина;

на фиг. 12 показаны разные предшественники лигнина и общие связи между структурными единицами;

на фиг. 13 показаны по меньшей мере четыре группы технических лигнинов, доступных на рынке; и

на фиг. 14 суммированы свойства технических лигнинов.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

На фиг. 1 и 6-10 показаны разные варианты осуществления фасадных систем (ETICS) согласно настоящему изобретению, каждая из которых содержит тепло- и/или звукоизоляцию, состоящую, по меньшей мере, из одного изоляционного элемента, механических крепежных элементов 4 и наружной штукатурки 13 (не показана на фиг. 7-10). Изоляционный элемент содержит, по меньшей мере, продукт из проклеенных минеральных волокон или минеральной ваты, состоящий из минеральных волокон и связующего. Ниже по тексту указанный изоляционный элемент также называется изоляционной панелью 2 из минеральной ваты, или изоляционной панелью 2, или изоляционной многослойной панелью 2, содержащей минеральную вату и аэрогель. Прочие варианты осуществления изоляционной панели включают в себя панель 3, представляющую собой волокнистый композиционный материал с частицами аэрогеля, и которая ниже по тексту также называется панелью 3, содержащей аэрогель.

Первый вариант осуществления фасадной системы показан на фиг. 1 и представлен в виде изоляционной подсистемы 1 как части системы ETICS, содержащей изоляционную панель 2 из минеральной ваты, которая прилегает к стене 5 здания и крепится к ней с помощью механического крепежного элемента 4, удерживающего изоляционную панель 2 на месте. Изоляционная панель 2 приклеена (не показано) к стене 5. Часть системы ETICS показана в поперечном разрезе, чтобы можно было видеть механический крепежный элемент 4. Механический крепежный элемент 4 представляет собой дюбель 4 на основе полиамида с металлическим винтом 6, входящим в полую часть 7. Дюбель 4 снабжен головкой 8 в виде круглой пластины, диаметр которой в предпочтительном варианте составляет около 90 мм. Головка 8 оказывает давление на поверхность изоляционной панели 2, и на этой поверхности образуется небольшое углубление 9, что обусловлено действием статической удерживающей силы монтажного винта 6. Вся система в целом, состоящая из крепежа 4 и изоляционной панели 2, образующая изоляционную под-

систему, характеризуется механической жесткостью и устойчивостью к ветровым нагрузкам.

Изоляция, показанная на фиг. 1, состоит из изоляционных панелей 2, выполненных из минеральной ваты, каждая из которых характеризуется основной поверхностью прямоугольной формы, на которую наносится наружная штукатурка. Наружная штукатурка 13 состоит из двух слоев жидкого цементного раствора, причем слой, напрямую контактирующий с изоляционной панелью, называется основным наметом.

Вместо однослойной изоляционной панели 2 могут быть использованы многослойные изоляционные панели, каждая из которых характеризуется наличием по меньшей мере двух слоев разной плотности. Эти изоляционные панели представляют собой так называемые панели двойной плотности, и они показаны на фиг. 6 в рамках описания второго варианта осуществления настоящего изобретения.

Изоляционная панель 2 может также представлять собой слоистую панель из минеральной ваты, которая состоит из нескольких слоев минеральной ваты, склеенных между собой по длине, вследствие чего образуется панель; при этом минеральные волокна ориентированы преимущественно перпендикулярно основной поверхности, что является традиционным решением для слоистых панелей из минеральной ваты. Толщина панели из минеральной ваты составляет 100 мм, отношение ее ширины к длине составляет 400 на 1200 мм, а плотность равна 75 кг/м^3 .

Может быть предусмотрена панель 3 (см. фиг. 6), состоящая из волокнистого композиционного материала с частицами аэрогеля, содержащего волокна каменной ваты, частицы аэрогеля и средство для связывания между собой всех составляющих и покрытия изоляционной панели 2.

На фиг. 6 показана изоляционная подсистема 1, схожая с системой, показанной на фиг. 1, но с одной модификацией, которая состоит в том, что изоляционная панель 2, показанная на фиг. 6, представляет собой изоляционную панель 2 двойной плотности из каменной ваты, которая содержит поверхностный слой 10 толщиной около 20 мм из уплотненной минеральной ваты плотностью около 160 кг/м^3 и слоя 11 толщиной около 120 мм из минеральной ваты плотностью около 90 кг/м^3 , причем слой 11 с меньшей плотностью обращен к стене 5, а слой 10 с большей плотностью обращен к панели 3. Панель 3 улучшает тепловые характеристики системы ETICS, и она может быть соединена с изоляционной панелью 2 с помощью клеящего вещества, которое может представлять собой связующее, используемое в изоляционной панели 2. Кроме того, связующее, используемое в панели 3, которая представляет собой матрицу из минеральных волокон и добавок, таких как частицы аэрогеля, может быть идентично связующему, которое используется в изоляционной панели 2. Панель 3 повышает изоляционную способность системы ETICS. Панель 3 может быть соединена с изоляционной панелью 2 с помощью клеящего вещества, которое может представлять собой связующее, используемое в изоляционной панели 2.

На фиг. 7 показана изоляционная подсистема, содержащая панель 3, прикрепленную к стене 5 здания, и панель 2, размещенную поверх панели 3, с механическим крепежным элементом 4, заходящим в стену 5 таким образом, что он удерживает обе панели 2 и 3 вместе; при этом панель 3 приклеена (не показано) к стене 5 и она может быть идентична панели 3, показанной на фиг. 6. Часть системы ETICS показана в поперечном разрезе, чтобы можно было видеть механический крепежный элемент 4. Механический крепежный элемент 4 представляет собой дюбель 4 на основе полиамида с металлическим винтом 6, входящим в полую часть 7, причем дюбель 4 снабжен головкой 8 в виде круглой пластины, диаметр которой в предпочтительном варианте составляет около 60 мм. Головка 8 оказывает давление на поверхность изоляционной панели 2, и на этой поверхности образуется углубление 9, что обусловлено действием статической удерживающей силы монтажного винта 6, и минеральная вата изоляционной панели 2 сдавливается между головкой 8 крепежного элемента и поверхностью панели 3, содержащей аэрогель. Вся система в целом, состоящая из крепежа, изоляционной панели 2 и панели 3, характеризуется механической жесткостью и улучшенными свойствами в сравнении с подсистемой, которая включает в себя только панели из минеральной ваты; при этом, в частности, повышено сопротивление ее выдергиванию, а изоляционная панель 2 обеспечивает механическую защиту панели 3, содержащей аэрогель, благодаря своей упругости.

Изоляция, показанная на фиг. 7, состоит из двух панелей 2 и 3, каждая из которых характеризуется основной поверхностью прямоугольной формы по существу такой же длины и ширины, что и другая панель 2 или 3; при этом две панели 2 и 3 располагаются соразмерно таким образом, что две панели 2 и 3 по существу покрывают друг друга. Изоляционная панель 2 в этом примере представляет собой слоистую панель из минеральной ваты типа каменной ваты, где минеральные волокна ориентированы преимущественно перпендикулярно основной поверхности. Толщина изоляционной панели 2 составляет 40 мм, отношение ее ширины к длине составляет 625 мм на 800 мм, а плотность изоляционной панели равна 120 кг/м^3 . Панель 3, содержащая аэрогель, в этом примере представляет собой композиционный материал с аэрогелевой матрицей, содержащий полимерные волокна в аэрогелевой матрице.

На фиг. 8 показана изоляционная подсистема 1, схожая с системой, показанной на фиг. 7, но с одной модификацией, которая состоит в том, что изоляционная панель 2, показанная на фиг. 8, представляет собой изоляционную панель 2 двойной плотности из каменной ваты, тип которой также представлен на фиг. 6 и которая содержит поверхностный слой 10 толщиной около 20 мм из уплотненной минеральной ваты плотностью около 160 кг/м^3 и слой 11 толщиной около 60 мм из минеральной ваты плотностью

около 90 кг/м³, причем слой 11 с меньшей плотностью обращен наружу.

На фиг. 9 показана изоляционная подсистема 1, содержащая изоляционную панель 2 из минеральной ваты, которая примыкает к стене 5 здания, и панель 3, содержащая аэрогель, которая располагается поверх изоляционной панели 2, а также еще одну дополнительную изоляционную панель 2, располагающуюся поверх панели 3, содержащей аэрогель; при этом все три панели 2 и 3 крепятся к стене 5 с помощью механического крепежного элемента 4, удерживающего панели 2 и 3 вместе. Дополнительно изоляционная панель 2 может быть соединена со стеной 5 с помощью клеящего вещества, а дополнительное клеящее вещество может располагаться между изоляционными панелями 2 и панелью 3. Такое клеящее вещество может представлять собой связующее, используемое в изоляционной панели 2. Часть системы ETICS показана в поперечном разрезе, чтобы можно было видеть механический крепежный элемент 4. Механический крепежный элемент 4 представляет собой дюбель 4 на основе полиамида с металлическим винтом 6, входящим в полую часть 7, причем дюбель 4 снабжен головкой 8 в виде круглой пластины, диаметр которой в предпочтительном варианте составляет около 60 мм.

Головка 8 оказывает давление на поверхность изоляционной панели 2, и на этой поверхности образуется углубление 9, что обусловлено действием статической удерживающей силы монтажного винта, и минеральная вата изоляционной панели 2 сдавливается между головкой 8 крепежного элемента и поверхностью панели 3.

Вся система в целом, состоящая из крепежа 4 и слоистой конструкции, включающей в себя панель 3, содержащую аэрогель и минеральные волокна, и две зажимающие ее с обеих сторон изоляционные панели 2, характеризуется механической жесткостью и улучшенными свойствами в сравнении с подсистемой, которая включает в себя только панели из минеральной ваты; при этом, в частности, повышено сопротивление ее выдергиванию, а также уменьшен ее общий вес.

Изоляция, показанная на фиг. 9, состоит из трех панелей 2 и 3, каждая из которых характеризуется основной поверхностью прямоугольной формы по существу такой же длины и ширины, что и другие панели 2 или 3, при этом указанные три панели 2 и 3 располагаются соразмерно таким образом, что три панели 2 и 3 по существу покрывают друг друга. Изоляционные панели 2 в этом примере представляют собой слоистые панели из минеральной ваты типа каменной ваты, где минеральные волокна ориентированы преимущественно перпендикулярно их основным поверхностям. Толщина панели 2 из минеральной ваты составляет 80 мм, отношение ее ширины к длине составляет 625 мм на 800 мм, а плотность равна 100 кг/м³. Панель 3 в этом примере представляет собой композиционный волокнистый материал с частицами аэрогеля, содержащий частицы аэрогеля и средство для связывания между собой ее составляющих.

На фиг. 10 показана изоляционная подсистема 1, содержащая изоляционную композиционную панель 12, состоящую из минеральной ваты и аэрогеля; причем эта панель крепится к стене 5 с помощью механических крепежных элементов 4, фиксирующих на месте композиционную панель 12. Часть системы ETICS показана в поперечном разрезе, чтобы можно было видеть механический крепежный элемент 4. Механический крепежный элемент 4 представляет собой дюбель 4 на основе полиамида с металлическим винтом 6, входящим в полую часть 7, причем дюбель 4 снабжен головкой 8 в виде круглой пластины, диаметр которой в предпочтительном варианте составляет около 60 мм.

Головка 8 оказывает давление на поверхность композиционной панели 12, и на этой поверхности образуется углубление 9, что обусловлено действием статической удерживающей силы монтажного винта 6, и композиционная панель 12 сдавливается между головкой 8 крепежного элемента и поверхностью композиционной панели 12.

Вся система в целом, состоящая из крепежа 4 и композиционной панели 12 из минеральной ваты и аэрогеля, характеризуется механической жесткостью и улучшенными свойствами в сравнении с подсистемой, которая включает в себя только панели из минеральной ваты; при этом, в частности, повышено сопротивление ее выдергиванию, а также уменьшен ее общий вес.

Изоляция, показанная на фиг. 10, характеризуется прямоугольной основной поверхностью. Ее толщина составляет 120 мм, отношение ширины к длине составляет 625 мм на 800 мм, а плотность многослойной панели 12 составляет 100 кг/м³.

Связующее, используемое в изоляционном элементе 2, 3, 12 и/или предназначенное для соединения между собой изоляционных элементов 2, 3, 12, содержит первый компонент в виде одного или нескольких окисленных аммиаком лигнинов.

На графике, представленном на фиг. 2, показаны абсолютные значения прочности на расслоение изоляционного элемента согласно настоящему изобретению (кривая C₂) в сравнении с прочностью на расслоение изоляционного элемента с одним из связующих патентообладателя согласно предшествующему уровню техники, который не содержит формальдегида (кривая B₂), и прочностью на расслоение изоляционного элемента, содержащего традиционно используемое связующее на основе феноло-мочевинно-формальдегида (кривая A₂).

Прочность на расслоение измеряется в соответствии с требованиями стандарта EN 1607:2013, причем первое начальное измерение выполняется на несостаренных образцах сразу же или спустя непродолжительное время после изготовления изоляционного элемента 4. Это начальное тестирование и соответствующий средний результат по репрезентативному количеству образцов отображаются в момент

времени "0" на оси X графика. Указанное время "0" соответствует дню "0", т.е. началу испытания на ускоренное старение согласно описанию, представленному ниже.

Для определения сопротивления старению продуктов из минеральных волокон, подверженных воздействию влаги и тепла на протяжении срока службы конструкций, такие продукты из минеральных волокон, при изготовлении которых упор делается на их механические свойства, подвергаются ускоренному состариванию. Сопротивление старению определяется как способность продукта сохранять свои первоначальные механические свойства, и оно рассчитывается как прочность после старения в процентах от начальной прочности. Методика проведения испытаний соответствует так называемому методу Nordtest (NT Build 434: 1995.05), растянутому на 28 дней. Цель этого метода состоит в том, чтобы подвергать изоляционные материалы ускоренному состариванию за счет повышения температуры и нагрева. Он применим ко всем изоляционным материалам, изготовленным в виде изоляционных плит. Этот метод не носит прогнозирующего характера, т.е. он предназначен не для оценивания продолжительности срока службы, а служит лишь предварительным условием получения удовлетворительного результата того, что состаривание по этому методу не приведет к существенным изменениям свойств исследуемых материалов. Опыт использования этого метода Nordtest на протяжении более чем двух десятилетий доказал его способность предоставления надежных данных для обеспечения приемлемых механических характеристик, в частности, продуктов из минеральных волокон, используемых в качестве изоляционных элементов в фасадных системах.

Согласно этому методу репрезентативное количество образцов для испытаний подвергается воздействию тепла и влаги на протяжении 7, 14 и 28 дней при температуре $70\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности (RH) $95\pm 5\%$ в камере с искусственным климатом. После этого образцы выдерживаются при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ и RH $50\pm 5\%$ в течение по меньшей мере 24 ч и после сушки готовятся к тестированию механических характеристики, таких как, например, прочность на расслоение, которая измеряется в соответствии с требованиями стандарта EN 1607:2013, или прочность при сжатии, которая измеряется в соответствии с требованиями стандарта EN 826:2013, что будет дополнительно описано ниже.

Затем рассчитывается относительное сопротивление старению в процентах от исходного абсолютного значения, измеренного в момент времени "0", и на его основании.

Результаты документируются и демонстрируются по истечении 7, 14 и 28 дней ускоренного состаривания.

Как показано на фигурах, и как описано в примерах, приведенных в настоящем документе, изоляционный элемент представляет собой фасадный продукт из проклеенных минеральных волокон, серийно производимый компаниями патентообладателя или аффилированными компаниями, который производится со связующими разных типов, указанными выше и протестированными на механические свойства. Описываемый продукт обеспечивает требуемую плотность около 145 кг/м^3 и потерю массы при прокаливании (LOI) около 3,8 мас.%.

В следующей табл. I представлены значения прочности на расслоение [кПа] по EN 1607, показанные на фиг. 2.

Таблица I

	0 дней	7 дней	14 дней	28 дней
A ₂	38,6	28,4	27,9	26,9
B ₂	32,1	23,7	21,1	15,3
C ₂	33,4	25,7	23,5	21,8

В табл. I показаны абсолютные значения прочности на расслоение изоляционного элемента C₂ согласно настоящему изобретению в сравнении с изоляционным элементом A₂, содержащим фенолформальдегидное связующее, и с изоляционным элементом B₂, содержащим связующее без формальдегида. Соответствующие кривые представлены на графике, который показан на фиг. 2.

В следующей табл. II представлены значения прочности на расслоение относительно прочности на расслоение по табл. I в процентах от исходной прочности, показанной на фиг. 3.

Таблица II

	0 дней	7 дней	14 дней	28 дней
A ₃	100,0	73,6	72,1	68,7
B ₃	100,0	75,2	67,1	48,3
C ₃	100,0	77,5	71,1	66,2

В табл. II показана относительная прочность на расслоение изоляционного элемента C₃ согласно настоящему изобретению в сравнении с изоляционным элементом A₃, содержащим фенолформальдегидное связующее, и с изоляционным элементом B₃, содержащим связующее без формальдегида. Соответствующие кривые представлены на графике, который показан на фиг. 3.

В табл. I и II можно видеть, что прочность на расслоение изоляционного элемента согласно настоящему изобретению максимально приближена к прочности на расслоение изоляционного элемента, содержащего фенолформальдегидное связующее. Кроме того, можно видеть, что потеря прочности на расслоение изоляционного элемента, содержащего связующее без формальдегида, повышена намного больше, чем у изоляционного элемента согласно настоящему изобретению. Более того, прочность на

расслоение изоляционного элемента согласно настоящему изобретению максимально приближена к прочности на расслоение изоляционного элемента, содержащего феноло-формальдегидное связующее. На фиг. 2 и 3 можно видеть, что кривые C2/C3 и A2/A3 проходят по существу параллельно друг другу.

В табл. II и на фиг. 3 показана относительная прочность на расслоение изоляционного элемента согласно настоящему изобретению (кривая C₃) в сравнении с прочностью на расслоение изоляционных элементов, содержащих феноло-формальдегидное связующее (кривая A₃), или изоляционных элементов, содержащих связующее без формальдегида (кривая B₃). Все сопоставляемые изоляционные элементы были подвергнуты воздействию процесса состаривания согласно описанию, представленному выше.

Кроме того, как можно видеть на фиг. 3 и в табл. II, значения расслоения изоляционного элемента согласно настоящему изобретению примерно равны значениям расслоения изоляционного элемента A₃, содержащего феноло-формальдегидное связующее.

В следующей табл. III представлены значения абсолютной прочности при сжатии [кПа] по EN 826, показанные на фиг. 4.

Таблица III

	0 дней	7 дней	14 дней	28 дней
A ₄	82,6	65,5	63,9	61,3
B ₄	66,3	55,1	51,4	43,9
C ₄	71,5	58,5	56,1	54,0

В табл. III показана абсолютная прочность при сжатии изоляционного элемента C₄ согласно настоящему изобретению в сравнении с изоляционным элементом A₄, содержащим феноло-формальдегидное связующее, и с изоляционным элементом B₄, содержащим связующее без формальдегида. Соответствующие кривые представлены на графике, который показан на фиг. 4.

На фиг. 4 показана прочность при сжатии изоляционного элемента согласно настоящему изобретению (кривая C₄) в сравнении с прочностью при сжатии изоляционного элемента, содержащего минеральные волокна и связующее без формальдегида (кривая B₄), и с прочностью при сжатии изоляционного элемента, содержащего минеральные волокна и феноло-формальдегидное связующее (кривая A₄).

Прочность при сжатии измеряется в соответствии с требованиями стандарта EN 826:2013, и можно видеть, что прочность при сжатии была измерена сразу после изготовления изоляционного элемента, а также спустя 4, 7, 14 и 28 дней после изготовления изоляционного элемента.

Тогда как прочность при сжатии изоляционного элемента согласно настоящему изобретению максимально приближена к прочности при сжатии изоляционного элемента A₄, содержащего феноло-формальдегидное связующее, можно видеть, что потеря прочности при сжатии изоляционного элемента B₄, содержащего связующее без формальдегида, повышена намного больше, чем у изоляционного элемента согласно настоящему изобретению. Кроме того, прочность при сжатии изоляционного элемента согласно настоящему изобретению максимально приближена к прочности при сжатии изоляционного элемента, содержащего феноло-формальдегидное связующее (кривая A₄). Можно видеть, что кривые C₂ и A₂ проходят по существу параллельно друг другу.

В следующей табл. IV представлены относительные значения прочности при сжатии в сравнении с прочностью при сжатии по табл. III в процентах от исходной прочности, показанной на фиг. 5.

Таблица IV

	0 дней	7 дней	14 дней	28 дней
A ₅	100,0	80,5	78,5	75,2
B ₅	100,0	83,2	77,8	66,6
C ₅	100,0	82,5	79,0	76,1

В табл. IV показана относительная прочность при сжатии изоляционного элемента C₅ согласно настоящему изобретению в сравнении с изоляционным элементом A₅, содержащим феноло-формальдегидное связующее, и с изоляционным элементом B₅, содержащим связующее без формальдегида. Соответствующие кривые представлены на графике, который показан на фиг. 5.

На фиг. 5 относительная прочность при сжатии изоляционного элемента согласно настоящему изобретению (кривая C₅) сравнивается с изоляционными элементами, содержащими феноло-формальдегидное связующее (кривая A₅), или с изоляционными элементами, содержащими связующее без формальдегида (кривая B₅). Все сопоставляемые изоляционные элементы были подвергнуты воздействию процесса состаривания, предусматривающего стадии, описанные выше.

Кроме того, на фиг. 5 можно видеть, что значения прочности при сжатии изоляционного элемента согласно настоящему изобретению примерно равны значениям прочности при сжатии изоляционного элемента, содержащего феноло-формальдегидное связующее.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фасадная система для здания, в частности наружная теплоизоляционная многослойная система (ETICS), содержащая тепло- и/или звукоизоляцию, которая состоит по меньшей мере из одного изоляционного элемента, представляющего собой продукт из минеральных проклеенных волокон, который выполнен из минеральных волокон, предпочтительно волокон каменной ваты, и отвержденной связующей

композиции на водной основе, при этом изоляционный элемент крепится к наружной поверхности здания с помощью механических крепежных элементов и/или клеящего вещества и покрывается наружной штукатуркой, и при этом связующая композиция на водной основе до отверждения содержит компонент (i) в виде одного или более окисленных лигнинов, компонент (ii) в виде одного или более перекрестно-сшивающих агентов и компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов, причем изоляционный элемент характеризуется объемной плотностью, лежащей в пределах 70-150 кг/м³.

2. Фасадная система по п.1, в которой изоляционный элемент характеризуется потерей массы при прокаливании (LOI) в пределах 2-8 мас.%, а в предпочтительном варианте в пределах 2-5 мас.%.

3. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, характеризующаяся наличием изоляционных элементов, которые обладают прочностью при сжатии в пределах 5-90 кПа, измеряемой в соответствии с требованиями европейского стандарта EN 826:2013.

4. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, характеризующаяся наличием изоляционных элементов, которые обладают прочностью на расслоение в пределах 5-100 кПа, измеряемой в соответствии с требованиями европейского стандарта EN 1607:2013.

5. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) представлен в виде одного или более окисленных аммиаком лигнинов (AOL).

6. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит один или более перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из числа β -гидроксиалкиламидных перекрестно-сшивающих агентов и/или оксазолиновых перекрестно-сшивающих агентов.

7. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит один или более перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят полиэтиленмин, поливиниламин и жирные амины; и/или

один или более перекрестно-сшивающих агентов в виде жирных амидов; и/или

один или более перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят диметоксиэтанол, гликольальдегид и глицин-щавелевая кислота; и/или

один или более перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из числа сложных полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или

один или более перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из группы, в которую входят крахмал, модифицированный крахмал и СМС (карбоксиметилцеллюлоза); и/или

один или более перекрестно-сшивающих агентов в виде алифатических многофункциональных карбодиимидов; и/или

один или более перекрестно-сшивающих агентов, выбранных из числа перекрестно-сшивающих агентов на основе меламина, таких как перекрестно-сшивающие агенты на основе гексаметоксиметилмеламина (НМММ).

8. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, содержащая компонент (ii), содержание которого составляет 1-40 мас.%, например 4-20 мас.%, например 6-12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

9. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят полиэтиленгликоли, полиэтиленгликолевые эфиры, полиэферы, гидрогенизированные сахара, фталаты и/или кислоты, такие как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловые полимеры, поливиниловый спирт, дисперсии полиуретана, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактоны, лактамы, лактиды, акриловые полимеры со свободными карбоксильными группами и/или дисперсии полиуретана со свободными карбоксильными группами.

10. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят жирные спирты, одноатомные спирты, такие как пентанол, стеариловый спирт; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят алкоксилаты, такие как этоксилаты, такие как бутанол-этоксилаты, такие как бутокситриглицоль; и/или

один или более пластификаторов в виде пропиленгликолей; и/или

один или более пластификаторов в виде гликолевых эфиров; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят адипиаты, ацетаты, бензоаты, циклобензоаты, цитраты, стеараты, сорбаты, себацинаты, азелаинаты, бутираты и валерьянаты; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят производные фенола, такие как алкил- или арилзамещенные фенолы; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят силанолы и силоксаны; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят сульфаты, такие как алкилсульфаты, сульфонаты, такие как алкиларилсульфонаты, такие как алкил; и/или

сульфонаты, фосфаты, такие как триполифосфаты; и/или

один или более пластификаторов в виде гидроксикислот; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят мономерные амиды, такие как ацетамиды, бензамиды, амиды жирных кислот, такие как амиды талового масла; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят соединения четвертичного аммония, такие как триметилглицин, дистеарил диметиламмония хлорид; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят растительные масла, такие как касторовое масло, пальмовое масло, льняное масло, таловое масло и соевое масло; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят гидрогенизированные масла и ацелированные масла; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из числа метиловых эфиров кислот; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят алкилполиглюкозиды, глюконамиды, аминоклукосеамиды, сложные эфиры сахарозы и сложные эфиры сорбитана; и/или

один или более пластификаторов, выбранных из группы, в которую входят полиэтиленгликоли и полиэтиленгликолевые эфиры.

11. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, в которой содержание компонента (iii) лежит в пределах 0,5-50 мас.%, в предпочтительном варианте в пределах 2,5-25 мас.%, а в более предпочтительном варианте в пределах 3-15 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

12. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, содержащая дополнительный компонент (iv) в виде одного или более связывающих агентов, таких как органофункциональные силаны в связующем.

13. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая компонент (v) в виде одного или более компонентов, выбранных из группы, в которую входят: аммиак, амины или любые их соли в связующем.

14. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, содержащая дополнительный компонент в виде мочевины в связующем, содержание которого лежит, в частности, в пределах 5-40 мас.%, например в пределах 10-30 мас.%, например в пределах 15-25 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

15. Фасадная система по любому из предшествующих пунктов, в которой связующее по существу содержит

компонент (i) в виде одного или более окисленных лигнинов;

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

компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов;

компонент (iv) в виде одного или более связывающих агентов, таких как органофункциональные силаны;

необязательно компонент в виде одного или более соединений, выбранных из группы, в которую входят аммиак, амины или любые их соли;

необязательно компонент в виде мочевины;

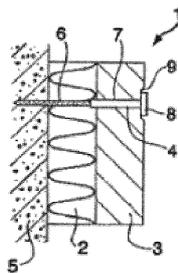
необязательно компонент в виде одного или более реакционноспособных или химически неактивных кремнийорганических полимеров;

необязательно углеводородное масло;

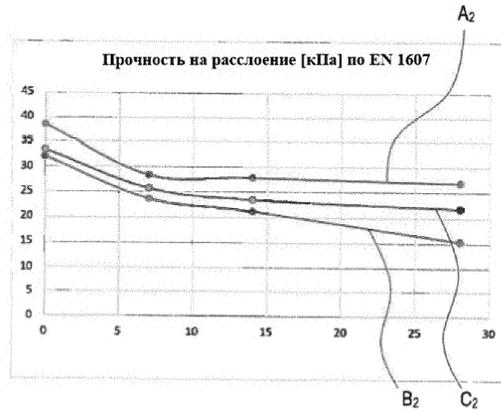
необязательно один или более поверхностно-активных агентов и воду.

16. Изоляционный элемент для фасадной системы по любому из предшествующих пп.1-15, выполненный из минеральных волокон, предпочтительно волокон каменной ваты, и связующей композиции на водной основе, причем связующая композиция на водной основе до ее отверждения содержит компонент (i) в виде одного или более окисленных лигнинов, компонент (ii) в виде одного или более перекрёстно-сшивающих агентов и компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов, и при этом изоляционный элемент характеризуется объемной плотностью, лежащей в пределах 70-150 кг/м³.

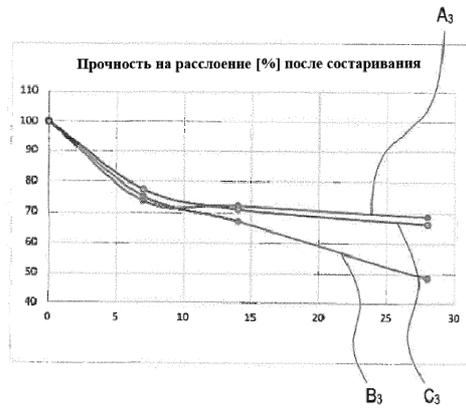
17. Изоляционный элемент по п.16, дополнительно характеризующийся признаками по любому из предшествующих пп.2-15.



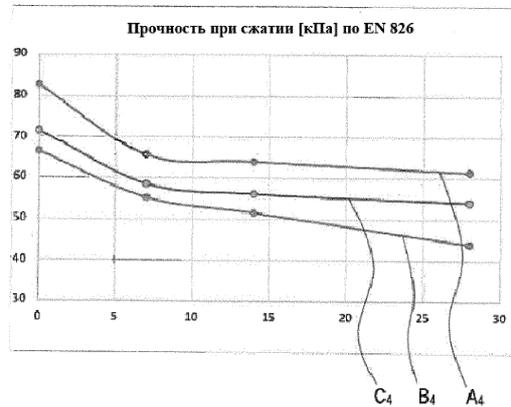
Фиг. 1



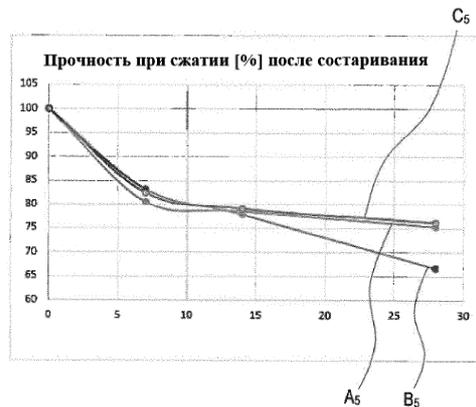
Фиг. 2



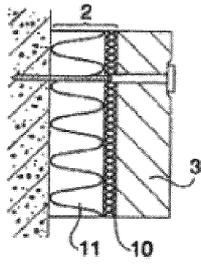
Фиг. 3



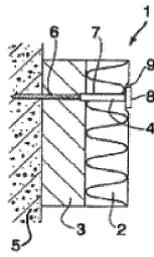
Фиг. 4



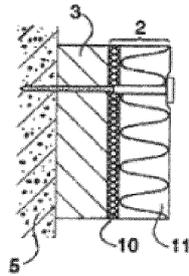
Фиг. 5



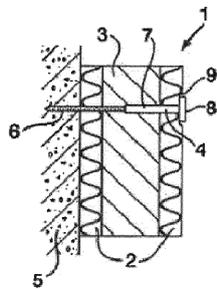
Фиг. 6



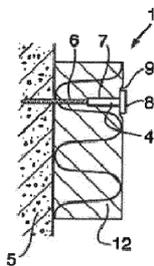
Фиг. 7



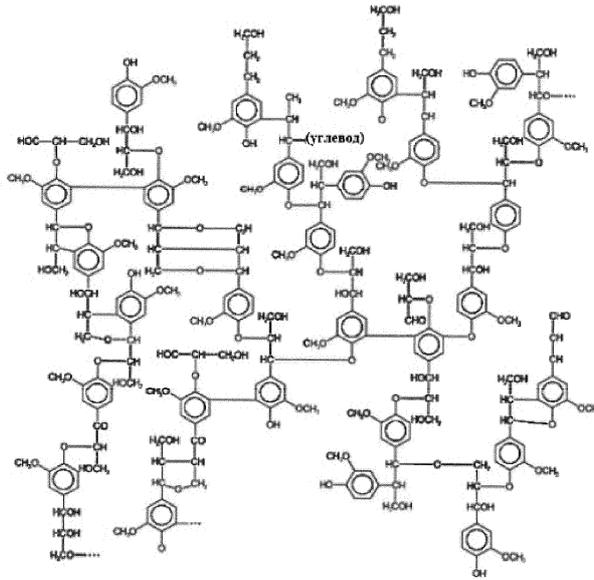
Фиг. 8



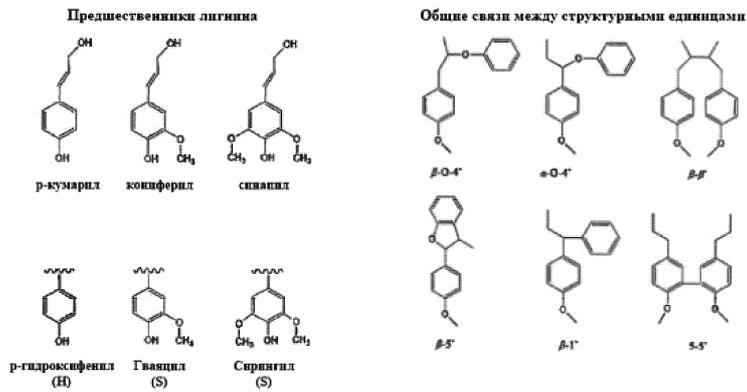
Фиг. 9



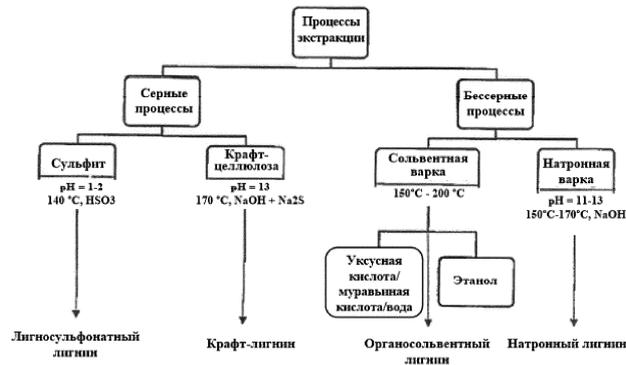
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13

Свойства технических лигнинов

Тип лигнина	Сернистые лигнины		Бессернистые лигнины	
	Крафт-лигнин	Лигносulfонатный	Натронный	Органосольвентный
Сырье	Хвойные породы Лиственные породы	Хвойные породы Лиственные породы	Однолетние растения	Хвойные породы Лиственные породы
Растворимость	В щелочи В органических растворителях	В воде	В щелочи	Однолетние Широкий спектр органических растворителей
Среднечисловая молярная масса (M_{cp} - г/моль ¹)	1000-3000	15 000-50 000	800-3000	500-5000
Полидисперсность	2,5-3,5	6-8	2,5-3,5	1,5-2,5
T_g (°C)	140-150	130	140	90-110

Фиг. 14

