

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202292809** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.01.19

(22) Дата подачи заявки
2020.04.03

(51) Int. Cl. **C03C 25/25** (2018.01)
B32B 19/02 (2006.01)
B32B 19/06 (2006.01)
C03C 25/26 (2018.01)

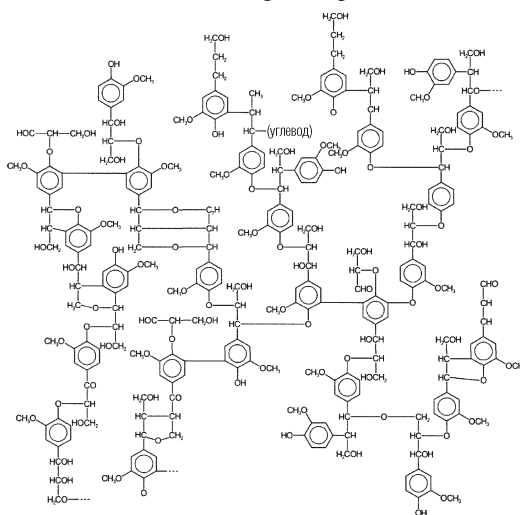
(54) ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ

(86) PCT/EP2020/059650
(87) WO 2021/197628 2021.10.07
(71) Заявитель:
РОКВУЛ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Йоханссон Дорте Бартник, Николич
Мирослав (DK)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения изоляционного изделия и к новому изоляционному изделию, причем изоляционное изделие сформировано наклеиванием облицовки по меньшей мере на одну основную поверхность войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон в матрице, включающей связующий материал, с использованием адгезива, и отверждением адгезива. Адгезив представляет собой водную композицию, которая включает компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов; компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов; компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.



202292809

A1

A1

202292809

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-576029EA/019

ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Изобретение относится к изоляционным изделиям для вариантов применения, таких как звуко-, тепло- и огнезащитная изоляция. В частности, изобретение относится к способам получения таких изоляционных изделий и систем, включающих такие изоляционные изделия.

Формирование изоляционных изделий для звуко-, тепло- и огнезащитной изоляции является общеизвестным. Обычной формой таких изделий является изоляционный элемент в форме войлочного слоя, и имеющий облицовку, наклеенную на основную поверхность войлочного слоя.

Важно, чтобы адгезив, используемый для приклеивания облицовки к войлочному слою, имел надлежащие свойства. В частности, важно, чтобы прочность сцепления (часто определяемая в терминах предела прочности на отрыв) была адекватной.

Обычно в качестве адгезива для облицовки применяют фенолформальдегидную смолу. В частности, это является существенным в контексте изоляционных элементов, которые сформированы матрицей из искусственных стекловидных волокон (MMVF), объединенных связующим материалом, поскольку фенолформальдегидные смолы обычно уже применяют в качестве связующего материала для таких изделий. Фенолформальдегидные адгезивы дают хорошие результаты, и обычно используются в промышленной практике.

Фенолформальдегидные смолы могут быть экономично получены, и могут быть дополнены мочевиной перед применением в качестве связующего материала. Однако существующее и предложенное законодательство, направленное на сокращение или устранение эмиссии формальдегида, привело к разработке не содержащих формальдегид связующих материалов, например, таких как связующие композиции на основе поликарбоксиполимеров и полиолов или полиаминов, таких, как раскрытые в патентных документах EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5,318,990 и US-A-2007/0173588.

Еще одну группу нефенолформальдегидных связующих материалов составляют продукты реакции присоединения/элиминирования алифатических и/или ароматических ангидридов с алканолaminaми, например, как раскрыто в патентных документах WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 и WO 2006/061249. Эти связующие композиции являются водорастворимыми и проявляют превосходные характеристики связывания в плане скорости отверждения и плотности в отвержденном состоянии.

Патентный документ WO 2008/023032 раскрывает модифицированные мочевиной связующие материалы этого типа, в которых использованы продукты на основе минеральной ваты, имеющие пониженное влагопоглощение.

В принципе они могли бы быть использованы в качестве адгезивов для облицовки

на войлочном слое из искусственных стекловидных волокон в матрице, включающей связующий материал. Однако, поскольку некоторые из исходных материалов, применяемых для получения этих адгезивов, представляют собой довольно дорогостоящие химические вещества, существует постоянная потребность в создании не содержащих формальдегид адгезивов, получение которых является экономичным.

Дополнительный эффект в связи с ранее известными водными адгезивными композициями для минеральных волокон состоит в том, что по меньшей мере большинство исходных материалов, используемых для получения этих связующих материалов, имеет происхождение из ископаемых топлив. У потребителей существует постоянная склонность предпочитать продукты, которые полностью или по меньшей мере частично получены из возобновляемых материалов, и поэтому существует потребность в создании адгезивов для минерального волокна или минеральной ваты, которые, по меньшей мере частично, образованы из возобновляемых материалов.

Дополнительный эффект в связи с ранее известными водными адгезивными композициями для минеральных волокон состоит в том, что они включают компоненты, которые являются корродирующими и/или вредными. Это требует применения защитных мер для оборудования, используемого для получения продуктов из минеральной ваты, и также требует соблюдения мер безопасности для персонала, работающего на этом оборудовании. Это приводит к повышенным затратам и проблемам в отношении защиты здоровья, и поэтому существует потребность в создании адгезивных композиций со сниженным содержанием коррозионно-активных и/или вредных материалов.

Между тем было предложено множество связующих материалов для минеральных волокон, которые в значительной степени основаны на возобновляемых исходных материалах. Во многих случаях эти адгезивы, в значительной мере основанные на возобновляемых ресурсах, также не содержат формальдегид.

Однако многие из этих связующих материалов все еще являются сравнительно дорогостоящими, поскольку они основаны на сравнительно дорогих базовых материалах, и тем самым их применение в качестве адгезивов для связывания с облицовкой изоляционного элемента было бы экономически невыгодным.

Соответственно этому, цель настоящего изобретения состоит в обеспечении адгезивной композиции, которая особенно пригодна для присоединения облицовки к войлочному слою из искусственных стекловидных волокон в матрице, включающей связующий материал, в которой применяют возобновляемые материалы в качестве исходных материалов, которая сокращает или устраняет коррозионно-активные и/или вредные материалы, и получение которой является сравнительно недорогим.

Дополнительная цель настоящего изобретения состоит в обеспечении изоляционного изделия, сформированного из войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон в матрице, включающей связующий материал, имеющего связанную с ним облицовку, причем характеристики сцепления являются хорошими, и, в частности, настолько хорошими, как свойства, обеспечиваемые фенолформальдегидным

связующим материалом, но которые сводят к минимуму недостатки фенолформальдегидного связующего материала.

Согласно первому аспекту изобретения, авторы настоящего изобретения представляют способ получения изоляционного изделия, причем способ включает:

обеспечение войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон (MMVF) в матрице, включающей неотвержденный связующий материал, причем войлочный слой из искусственных стекловидных волокон включает по меньшей мере одну основную поверхность;

обеспечение облицовки;

фиксирование облицовки по меньшей мере на одной основной поверхности войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон с использованием адгезива; и

отверждение адгезива, причем адгезив: представляет собой водную адгезивную композицию, включающую:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

В этом аспекте изобретения авторы настоящего изобретения используют адгезив, как определенный выше. Это имеет то преимущество, что он обеспечивает характеристики сцепления, которые являются приемлемыми в условиях производства, и действительно являются такими же хорошими, как свойства фенолформальдегидной смолы, но без присущих ей недостатков.

Согласно второму аспекту изобретения, авторы настоящего изобретения представляют способ получения изоляционного изделия, причем способ включает:

формирование войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон (MMVF), включающего неотвержденный связующий материал, причем войлочный слой из искусственных стекловидных волокон включает по меньшей мере одну основную поверхность;

обеспечение облицовки;

нанесение облицовки по меньшей мере на одну основную поверхность войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон; и

отверждение связующего материала, чтобы зафиксировать облицовку на основной поверхности, причем связующий материал представляет собой водную адгезивную композицию, включающую:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

В этом аспекте изобретения авторы настоящего изобретения используют связующий материал, как определенный выше. Это имеет то преимущество, что он обеспечивает характеристики сцепления и адгезию облицовки к войлочному слою, которые являются приемлемыми в условиях производства, и действительно являются такими же хорошими,

как свойства фенолформальдегидной смолы, но без присущих ей недостатков.

Прочность на сжатие и сопротивление расслоению войлочного слоя являются сравнимыми с войлочными слоями, связанными фенолформальдегидной смолой, и тем самым являются лучшими, чем известные не содержащие формальдегид связующие материалы. Это обеспечивает преимущества сниженного провисания, и лучших условий обработки, а также повышенной адгезии. Водопоглощение и влагостойкость также могут быть подобными таким же характеристикам войлочных слоев, связанных фенолформальдегидной смолой; это представляет отсутствие ограничений для применения внутри помещений, так как нет эмиссии формальдегида, и улучшения климата внутри помещений, сравнительно с войлочными слоями, связанными фенолформальдегидной смолой.

Согласно третьему аспекту изобретения, авторы настоящего изобретения представляют изоляционное изделие, полученное способом согласно первому или второму аспекту изобретения.

Согласно четвертому аспекту изобретения, авторы настоящего изобретения представляют изоляционный элемент, который представляет собой войлочный слой из искусственных стекловидных волокон (MMVF), связанных связующим материалом, причем войлочный слой из искусственных стекловидных волокон включает по меньшей мере одну основную поверхность, и включает облицовку, причем облицовка зафиксирована по меньшей мере на одной основной поверхности изоляционного элемента адгезивом, причем адгезив перед отверждением включает

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

Предпочтительный способ получения изоляционных изделий включает проведение фиксирования облицовки по меньшей мере на одной основной поверхности войлочного слоя, когда связующий материал для MMVF не отвержден, и в стадии отверждения адгезива также отверждают связующий материал в матрице из MMVF.

Изоляционные изделия, сформированные способом первого и второго аспектов изобретения, или согласно третьему и четвертому аспектам изобретения, могут быть связаны друг с другом с образованием композитного изоляционного изделия.

Изоляционные изделия могут быть сформированы на внешнем фасаде, вентилируемом фасаде, в виде изоляционного изделия для потолка в помещении, в виде изоляционного изделия для стен в помещении, в виде изоляционного изделия для крыши, звукопоглощающего изделия для вентиляционного воздуховода или канала.

Изоляционное изделие может быть сформировано в виде изоляционного изделия на внешнем фасаде. Изоляционное изделие на внешнем фасаде может быть использовано для изоляции пустотелой стены. Изоляционное изделие на внешнем фасаде может быть применено для изоляции вентилируемого фасада. Изоляционное изделие может иметь плотность в диапазоне от 20 до 80 кг/м³, предпочтительно от 30 до 70 кг/м³. Изоляционное

изделие может иметь потерю на угар в диапазоне от 2 до 5 вес.%, предпочтительно от 2,5 до 4 вес.%. Облицовка предпочтительно представляет собой нетканое покрытие из стекловолокна, имеющее удельный вес на единицу площади между 30 и 150 г/м², предпочтительно от 30 до 100 г/м².

Изоляционные изделия могут быть использованы в качестве поглощающего материала в устройствах для ослабления/распределения звука, для кондиционирования воздуха и в системах вентиляции. Изоляционное изделие может иметь плотность в диапазоне от 30 до 150 кг/м³. Изоляционное изделие может иметь потерю на угар в диапазоне от 1,5 до 4 вес.%, предпочтительно от 2 до 3 вес.%. Облицовка предпочтительно представляет собой шелковое покрытие из стекловолокна, имеющее удельный вес на единицу площади между 90 и 180 г/м².

Изоляционные изделия могут быть использованы для изоляции систем обогревающей вентиляции и кондиционирования воздуха. Изоляционное изделие может иметь плотность в диапазоне от 30 до 150 кг/м³. Изоляционное изделие может иметь потерю на угар в диапазоне от 1,5 до 4 вес.%, предпочтительно от 2 до 3 вес.%. Облицовка предпочтительно представляет собой нетканое покрытие из стекловолокна, имеющее удельный вес на единицу площади между 30 и 150 г/м², предпочтительно от 30 до 100 г/м².

Изоляционное изделие или изоляционный элемент могут быть сформированы в системе теплоизоляции.

Система теплоизоляции может быть использована для тепловой изоляции внутренней и наружной стены здания. Система теплоизоляции может быть применена для тепловой изоляции наружных потолков обогреваемых зданий. В обоих из этих вариантов применения изоляционные изделия действуют так, чтобы сокращать потери тепла передачей изнутри здания.

Для систем теплоизоляции, таких как, например, многослойные фасадные теплоизоляционные системы (External Thermal Insulation Composite Systems (ETICS)), которые применяют для тепловой изоляции наружной стены здания, изоляционные изделия могли бы быть размещены на наружной стене в два слоя, слоя, обращенного к стене, и обращенного наружу слоя, и изоляционные изделия из обращенного к стене слоя связаны с обращенными наружу слоями адгезивом. Это могло бы быть сделано на месте, но предпочтительно два слоя предварительно соединяют на фабрике, и приклеивают друг к другу согласно описываемым способам.

Такие теплоизоляционные системы могут включать теплоизоляционное изделие, которое адгезивно связано снаружи здания. На изоляционное изделие наносят слои штукатурки, чтобы защитить изоляционное изделие от погодных влияний. Обычно наносят базовую штукатурку, которая армирована слоем текстильного материала, и которая покрыта слоем покровной штукатурки. Оба слоя штукатурки совместно наносят до толщин от около 2 до около 7 мм, предпочтительно менее 3 мм, когда применяют синтетические полимерные штукатурки, тогда как системы минеральных штукатурок могут достигать толщин в диапазоне от около 8 мм до около 20 мм. Изоляционные изделия должны быть

зафиксированы, то есть, соединены с наружной стеной, посредством крепежных деталей для крепления изоляции. Здесь частичное клеевое присоединение изоляционных изделий к опорной подложке, а именно, к наружной стене, служит только как вспомогательное монтажное средство с жесткостью изоляционных изделий, чтобы выдерживать сдвиговые нагрузки, обусловленные усадкой штукатурки, которая в это время происходит.

Теплоизоляционная система может включать изоляционное изделие или изоляционный элемент, причем изоляционное изделие или изоляционный элемент дополнительно включают аэрогель.

Теплоизоляционная система может включать по меньшей мере два изоляционных изделия, причем каждое изоляционное изделие содержит от 25 до 95% по весу аэрогеля, и от 5 до 75% по весу неорганических волокон, и от 0 до 70% по весу неорганических наполнителей. Теплоизоляционные изделия могут быть соединены друг с другом посредством адгезива. Подходящие аэрогели подробно описаны в патентном документе WO 2012/098463.

Изоляционные изделия, сформированные способом согласно первому и второму аспектам изобретения, или согласно третьему и четвертому аспектам изобретения, могут быть использованы для тепловой и/или акустической изоляции плоских крыш или плоских наклонных крыш. Изоляционные изделия могут быть сформированы в системе кровельного покрытия.

Когда изоляционные изделия используют в вариантах применения для формирования кровли, изоляционное изделие может представлять собой стандартное пластинчатое или гофрированное базовое изоляционное изделие. Изоляционное изделие может иметь плотность в диапазоне от 100 до 200 кг/м³, предпочтительно от 140 до 180 кг/м³. Изоляционное изделие может иметь потерю на угар в диапазоне от 3 до 8 вес.%, предпочтительно от 3,5 до 5 вес.%. Облицовка предпочтительно представляет собой нетканый покровный слой из стекловолокна с минеральным покрытием, имеющий удельный вес на единицу площади между 150 и 350 г/м².

Когда изоляционные изделия используют в вариантах применения для формирования кровли, изоляционное изделие может иметь плотность в диапазоне от 80 до 120 кг/м³. Изоляционное изделие может иметь потерю на угар в диапазоне от 3 до 8 вес.%, предпочтительно от 3,5 до 5 вес.%. Облицовка предпочтительно представляет собой нетканый покровный слой из стекловолокна с минеральным покрытием, имеющий удельный вес на единицу площади между 150 и 350 г/м².

Кровельная система может включать по меньшей мере одно изоляционное изделие, образованное способом согласно первому и второму аспектам изобретения, или согласно третьему и четвертому аспектам изобретения, основание, несущее изоляционное изделие, и мембрану, покрывающую основную поверхность изоляционного изделия. Мембрана предпочтительно представляет собой водонепроницаемую мембрану.

Кровельная система может быть предназначена для так называемых теплых крыш, в которых основная теплоизоляция размещена непосредственно под кровельным покрытием,

а именно, представлять собой водонепроницаемую мембрану. Три главных варианта для присоединения однослойных кровельных систем представляют собой механическое крепление, приклеивание адгезивом/клеем, который схватывается в холодном состоянии, балластный слой как изоляцию, и мембрану, которые могут быть нанесены одним и тем же или различными способами.

Кровельная система предпочтительно включает изоляционное изделие, которое включает облицовку из нетканого покровного слоя из стекловолокна с минеральным покрытием, причем облицовка более предпочтительно имеет удельный вес на единицу площади между 150 г/м² и 350 г/м².

Кровельная система может быть использована для изоляции конструкции плоской крыши, для чего изоляционные изделия укладывают на плоскую крышу в два слоя, верхний и нижний слой, и изоляционные изделия из верхнего слоя связывают с изоляционными изделиями из нижнего слоя адгезивом.

Изоляционные изделия могут включать конструкционные композиты, которые обеспечивают превосходную прочность и стабильность, и часто включают конструктивно сложные изделия, в дополнение к теплоизоляционным элементам согласно изобретению.

Способ согласно изобретению включает обеспечение войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон, включающего связующий материал. Он может быть в форме изоляционного элемента. Войлочный слой из искусственных стекловидных волокон может быть сформирован литьем влажных или текучих материалов (например, они могут быть получены способом мокрой выкладки минеральных волокон), но предпочтительным является формование изоляционных элементов способом воздушной укладки минеральных волокон, обычно связанных в матрицу посредством связующего материала.

Связующий материал может быть любым из связующих материалов, известных для применения в связывании MMVF. Связующий материал предпочтительно представляет собой органический связующий материал, такой как фенолформальдегидный связующий материал, мочевиноформальдегидный связующий материал, карбамидофенолформальдегидный связующий материал, или меламиноформальдегидный связующий материал. Обычно применяемые фенолформальдегидные или карбамидофенолформальдегидные (PUF) связующие материалы на основе резолы необязательно содержат сахарный компонент. Для этих связующих материалов, без сахарного компонента, можно привести ссылку, например, на патентные документы EP 0148050 и EP 0996653. Для этих связующих материалов, с сахарным компонентом, можно привести ссылку на патентный документ WO 2012/076462. Он может представлять собой не содержащий формальдегид связующий материал, например, такой, как связующие композиции на основе поликарбоксиполимеров и полиолов или полиаминов, таких, как раскрытые в патентных документах EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5,318,990 и US-A-2007/0173588.

Еще одну группу не содержащих формальдегид связующих материалов, которые

могут быть использованы в MMVF-матрице, составляют продукты реакции присоединения/элиминирования алифатических и/или ароматических ангидридов с алканаминами, например, как раскрыто в патентных документах WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 и WO 2006/061249. Эти связующие композиции являются водорастворимыми и проявляют превосходные характеристики связывания в плане скорости отверждения и плотности в отвержденном состоянии. Патентный документ WO 2008/023032 раскрывает модифицированные мочевиной связующие материалы этого типа, в которых использованы продукты на основе минеральной ваты, имеющие пониженное влагопоглощение.

Связующий материал для MMVF предпочтительно представляет собой водную адгезивную композицию, включающую:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

Дополнительные предпочтительные признаки связующего материала описаны ниже в контексте материала, используемого в качестве адгезива. Все из этих предпочтительных признаков являются применимыми, когда материал этого класса используют в качестве связующего материала для войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон, включающего связующий материал.

Плотность войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон в матрице, включающей связующий материал, предпочтительно составляет величину в диапазоне от 6 до 350 кг/м³, предпочтительно от 20 до 200 кг/м³. Предпочтительная плотность зависит от предполагаемого применения, как обсуждалось выше.

MMVF-продукты, как правило, имеют потери на угар (LOI) в пределах диапазона от 0,5 до 8 вес.%, предпочтительно от 2 до 5 вес.%. Значение LOI принимают как содержание связующего материала, как это является общепринятым, согласно Европейскому стандарту EN 13820:2003. Связующий материал обычно будет включать небольшие количества масла и других органических добавок к связующему материалу, в дополнение к основным связующим компонентам.

Минеральные волокна в войлочном слое из искусственных стекловидных волокон в матрице, включающей связующий материал, как правило, имеют средний диаметр волокон в диапазоне от 3 до 8 микрон (мкм).

Искусственные стекловидные волокна (MMVF) могут иметь любой подходящий оксидный состав. Волокна могут представлять собой стеклянные волокна, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковые волокна, или минеральные или каменные волокна. Волокна предпочтительно относятся к типам, общеизвестным как минеральные, каменные или шлаковые волокна, наиболее предпочтительно каменные волокна.

Каменные волокна, как правило, включают следующие оксиды, в процентах по весу:

SiO₂: от 30 до 51

CaO: от 8 до 30

MgO: от 2 до 25

FeO (в том числе Fe₂O₃): от 2 до 15

Na₂O+K₂O: не более 10

CaO+MgO: от 10 до 30

В предпочтительных вариантах исполнения ММVF имеют следующие уровни содержания элементов, рассчитанные как оксиды, в вес. %:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Прочие: нуль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5

Волокна ММVF, используемые в изобретении, предпочтительно имеют состав в вес. %:

SiO₂ от 35 до 50

Al₂O₃ от 12 до 30

TiO₂ до 2

Fe₂O₃ от 3 до 12

CaO от 5 до 30

MgO до 15

Na₂O от 0 до 15

K₂O от 0 до 15

P₂O₅ до 3

MnO до 3

B₂O₃ до 3

Еще один предпочтительный состав для ММVF является следующим, в вес. %:

SiO₂ 39-55%, предпочтительно 39-52%

Al₂O₃ 16-27%, предпочтительно 16-26%

CaO 6-20%, предпочтительно 8-18%

MgO 1-5%, предпочтительно 1-4,9%

Na₂O 0-15%, предпочтительно 2-12%

K₂O 0-15%, предпочтительно 2-12%

R₂O (Na₂O+K₂O) 10-14,7%, предпочтительно 10-13,5%

P_2O_5 0-3%, предпочтительно 0-2%

Fe_2O_3 (железо в целом) 3-15%, предпочтительно 3,2-8%

B_2O_3 0-2%, предпочтительно 0-1%

TiO_2 0-2%, предпочтительно 0,4-1%

Прочие 0-2,0%

Стекланные волокна, как правило, включают следующие оксиды, в процентах по весу:

SiO_2 : от 50 до 70

Al_2O_3 : от 10 до 30

CaO : не более 27

MgO : не более 12

Стекланные волокна также могут содержать следующие оксиды, в процентах по весу:

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

B_2O_3 : от 3 до 12

Некоторые составы стекланных волокон может содержать Al_2O_3 : менее 2%.

Войлочный слой из искусственных стекловидных волокон в матрице, включающей связующий материал, будучи отвержденным, имеет первую и вторую основные поверхности, которые являются по существу параллельными (и протяженными по XY-направлению). Они соединены малыми поверхностями, которые обычно перпендикулярны основным поверхностям (и тем самым пролегают в Z-направлении).

Способ согласно изобретению включает получение минерального расплава. Минеральный расплав получают стандартным способом, получением минеральных материалов и расплавлением их в печи. Эта печь может быть печью любого из типов, известных для получения минеральных расплавов для MMVF, например, представлять собой шахтную печь, такую как вагранка, ванная печь, или циклонная печь.

Для формирования MMVF из минерального расплава может быть использован любой способ фиберизации. Фиберизация может представлять собой способ прядения с использованием вращающегося стакана, в котором расплав подвергают центробежно-экструзионной обработке через отверстия в стенках вращающегося стакана (прядельного стакана, также известного как внутреннее центрифугирование). В альтернативном варианте, фиберизация может представлять собой центробежную фиберизацию продавливанием расплава на наружную сторону одного измельчительного ротора с образованием волокон и прядением на нем, или на каскад многочисленных измельчительных роторов, которые вращаются вокруг по существу горизонтальной оси (каскадного прядельного устройства).

Фиберизацию волокон обычно стимулируют нагнетанием воздуха вокруг каждого ротора, и волокна увлекаются воздухом и выносятся на сборное устройство. Связующий материал наносят на волокна, предпочтительно до сбора. Способы этого общего типа являются общеизвестными, и, в частности, пригодны для базальтовых, каменных или

шлаковых волокон. Патентный документ WO 96/38391 подробно описывает предпочтительные способ и устройство, и приводит ссылки на обильную литературу относительно способов фибризации, которые также могут быть применены для получения волокон. Другие подходящие устройства и способы описаны в патентных документах WO02/32821 и WO2015/055758.

Полученные таким образом волокна в виде комка волокон, увлеченного воздухом, собираются в виде ленты на конвейере, и выводятся из фибризующего устройства. Затем ленту из волокон уплотняют, что может включать укладку в холст, и/или продольное сжатие, и/или вертикальное сжатие, и/или намотку вокруг оправки для получения цилиндрического изделия для изоляции труб. Также могут быть выполнены другие способы уплотнения.

Связующую композицию предпочтительно наносят на волокна, когда они увлечены воздухом в виде комка. В альтернативном варианте, она может быть нанесена после сбора на конвейере, но это является менее предпочтительным.

Облицовку предпочтительно наносят на первую основную поверхность перед стадией отверждения связующего материала для MMVF. Это значит, что адгезив для облицовки также может быть отвержден во время той же стадии отверждения связующего материала. Однако также возможно нанесение облицовки после того, как был отвержден связующий материал для MMVF-матрицы, и затем проводят стадию отверждения адгезива.

В одном варианте исполнения отверждение проводят при температурах от 100 до 300°C, таких как от 170 до 270°C, таких как от 180 до 250°C, таких как от 190 до 230°C.

В предпочтительном варианте исполнения отверждение происходит в традиционной вулканизационной печи для получения минеральной ваты, предпочтительно действующей при температуре от 150 до 300°C, такой как от 170 до 270°C, такой как от 180 до 250°C, такой как от 190 до 230°C.

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

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

Полученные таким образом изоляционные изделия из MMVF, также называемые изделиями из минеральной ваты, и будучи применяемыми для тепловой изоляции зданий, дополнительно конкретизированы согласованным Европейским стандартом EN 13162:2012+A1:2015 «*Thermal insulation products for buildings - Factory made mineral wool (MW) products*» («*Теплоизоляционные изделия для зданий - промышленно производимые изделия из минеральной ваты (MW)*»), определяющим соответствующие требования.

Изоляционное изделие имеет толщину, которая представляет собой перпендикулярное расстояние между основными поверхностями изделия. Она обычно составляет величину в диапазоне от 20 до 400 мм, и варьирует согласно предполагаемому варианту применения, как обсуждалось выше.

Облицовка может независимо быть из любого из материалов, известных в качестве

облицовки для изоляционного изделия.

Облицовка может быть гибкой или жесткой. Предпочтительно она представляет собой гибкую облицовку. Она может быть сформирована из текстильных или нетканых покровных слоев из стекловолокна или тканей, холстов, жгутов из стекловолокна (ровингов), шелков из стекловолокна, тканей из стеклянных нитей, сложнополиэфирных лент из фильерного нетканого материала, пленки, испарительных мембран, паронепроницаемых барьеров, кровельных пленочных гидроизоляционных материалов, и ветро-влагозащитных мембран.

Облицовка может представлять собой нетканый покровный слой из стекловолокна с минеральным покрытием. Облицовка этого типа может быть использована в случаях, где покровный слой или ткань придает изоляционному изделию дополнительную прочность или устойчивость.

Облицовка, например, нетканый покровный слой из стекловолокна с минеральным покрытием, может иметь удельный вес на единицу площади в диапазоне от 150 до 350 г/м², предпочтительно в диапазоне от 200 до 300 г/м².

Облицовка может представлять собой шелк из стекловолокна или ткань из стеклянных нитей. Облицовка этого типа может быть использована в случаях, где изоляционное изделие применяют для целей поглощения звука, таких, как в устройствах для ослабления/распределения звука систем кондиционирования воздуха и вентиляции. Шелк из стекловолокна или ткань из стеклянных нитей, используемые для упомянутых выше вариантов применения, должны удовлетворять определенным стандартам эрозии волокон и гигиеническим требованиям, и поэтому являются более прочными, чем нетканые материалы.

Облицовка, например, шелк из стекловолокна или ткань из стеклянных нитей, может иметь удельный вес на единицу площади в диапазоне от 90 до 180 г/м², предпочтительно в диапазоне от 100 до 160 г/м².

Способы нанесения облицовок на войлочные MMVF-слои известны, и могут быть использованы в изобретения обычным путем. Когда облицовка является гибкой, ее обычно наносят с рулона. Затем ее наклеивают в технологической линии на войлочный MMVF-слой в непрерывном режиме.

В способе адгезив обычно наносят на облицовку перед тем, как облицовку приводят в контакт с основной поверхностью войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон. Однако возможно нанесение адгезива непосредственно на основную поверхность войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон, к которой должна быть приклеена облицовка.

Вес наносимого жидкого адгезива предпочтительно составляет величину в диапазоне от 40 до 400 г/м², предпочтительно от 50 до 200 г/м², более предпочтительно от 60 до 150 г/м².

Адгезив предпочтительно наносят напылением. Еще один способ нанесения представляет собой пропускание облицовки через ванну для нанесения покрытий,

содержащую адгезив.

Изоляционное изделие, сформированное способом согласно изобретению, и изоляционное изделие согласно четвертому аспекту изобретения, может быть использовано в любом из вариантов применения, известных для изоляционных изделий.

Например, оно может представлять собой или образовывать часть внешнего фасада, вентилируемого фасада, в виде изоляционного изделия для потолка в помещении, в виде изоляционного изделия для стен в помещении, в виде изоляционного изделия для крыши, звукопоглощающего изделия для вентиляционного воздуховода или канала.

Адгезив, используемый согласно настоящему изобретению, находится в форме водной композиции. Ниже обсуждаются предпочтительные признаки. Войлочный слой из MMVF, связанный связующим материалом, также может быть обсуждаемого ниже типа, и применимы все такие же предпочтительные признаки.

Водный адгезив и/или связующий материал включает

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

В предпочтительном варианте исполнения адгезивы и/или связующие материалы, используемые согласно настоящему изобретению, не содержат формальдегид.

Для цели настоящей заявки, термин «не содержит формальдегид» определяется как характеризующий продукт из минеральной ваты, где эмиссия из продукта из минеральной ваты составляет менее 5 мкг/м²/час формальдегида, предпочтительно ниже 3 мкг/м²/час. Испытание предпочтительно проводят в соответствии со стандартом ISO 16000 для тестирования эмиссии альдегидов.

Компонент (i)

Компонент (i) находится в форме одного или более окисленных лигнинов.

Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза представляют собой три основных органических соединения в стенке растительной клетки. Лигнин можно рассматривать как клей, который скрепляет целлюлозные волокна друг с другом. Лигнин содержит как гидрофильные, так и гидрофобные группы. Он представляет собой второй наиболее широко распространенный природный полимер в мире, второй только относительно целлюлозы, и его оценивают как составляющий почти 20-30% всего углерода, содержащегося в биомассе, которая в мировом масштабе достигает более 1 миллиарда тонн.

Фиг. 1 показывает фрагмент возможной структуры лигнина.

Имеются по меньшей мере четыре группы технических лигнинов, доступных на рынке. Эти четыре группы показаны в Фиг. 3. Возможная пятая группа, биорафинированный лигнин, представляет собой несколько отличный материал, который характеризуется не процессом экстракции, но, вместо этого, условиями происхождения, например, биорафинирования, и тем самым может быть подобен любой из других упомянутых групп, или может отличаться от них. Каждая группа отличается от каждой другой, и каждая пригодна для различных вариантов применения. Лигнин представляет

собой сложный неоднородный материал, составленный различными, числом до трех, фенилпропановыми мономерами, в зависимости от источника. Лигнины из древесины мягких пород главным образом сформированы структурными единицами кониферилового спирта, смотри фиг. 2, и в результате этого они являются более однородными, чем лигнины из древесины твердых пород, которые имеют более высокое содержание сирингилового спирта, смотри фиг. 2. Внешний вид и консистенция лигнина в значительной мере варьируют, и весьма зависят от условий обработки.

Обобщение свойств этих технических лигнинов показано в Фиг. 4.

Лигносульфат из процесса сульфитной варки остается наибольшим источником лигнина промышленного производства, в масштабе до 1,4 миллиона тонн. Но, несмотря на это, процесс сульфатной варки в настоящее время является наиболее широко применяемым способом варки, и постепенно вытесняет сульфитный способ. По оценкам, 78 миллионов тонн лигнина в год по всему миру получают способом сульфатной варки, но большинство его сжигают для производства пара и энергии. Современный уровень производства сульфатной варкой оценивают составляющим 160000 тонн, но источники показывают, что современное производство составляет только около 75000 тонн. Крафт-лигнин извлекают из черного щелока, отработанного щелока из сульфатного, или крафт-процесса. В настоящее время для получения крафт-лигнина применяют 3 общеизвестных способа: LignoBoost, LignoForce и SLRP. Эти 3 способа сходны в том, что они включают добавление CO_2 для снижения величины pH до 9-10, с последующим подкислением для дополнительного снижения pH приблизительно до 2. Конечная стадия включает некоторую комбинацию промывания, выщелачивания и фильтрации для удаления золы и других загрязнений. Три способа находятся на различных этапах промышленного внедрения в мире.

Сульфатный процесс вводит тиольные группы, стильбен, тогда как некоторые углеводы остаются. Сульфат натрия также присутствует как примесь вследствие осаждения лигнина из щелока действием серной кислоты, но потенциально может быть устранен изменением порядка извлечения лигнина. Сульфатный процесс приводит к большому количеству фенольных гидроксильных групп, и этот лигнин растворим в воде, когда эти группы ионизированы (выше pH~10).

Промышленный крафт-лигнин, как правило, имеет более высокую чистоту, чем лигносульфонаты. Молекулярные массы составляют 1000-3000 г/моль.

Натронный лигнин получают из способов варки с использованием гидроксида натрия, которые главным образом используют для пшеничной соломы, жмыха сахарного тростника и льна. Свойства натронного лигнина подобны крафт-лигнинам в плане растворимости и T_g . В этом способе не применяют серу, и отсутствует ковалентно связанная сера. Уровень содержания золы очень низок. Натронный лигнин имеет низкую растворимость в нейтральной и кислотной среде, но полностью растворяется при pH 12 и выше.

Лигносульфатный способ вводит большое количество сульфатных групп,

делающих лигнин растворимым в воде, но также в кислотных водных растворах. Лигносультфонаты имеют до 8% серы в виде сультфоната, тогда как крафт-лигнин имеет 1-2% серы, главным образом связанной с лигнином. Молекулярная масса лигносультфоната составляет 15000-50000 г/моль. Этот лигнин содержит больше остатков углеводов, сравнительно с другими типами, и имеет более высокую молекулярную массу. Типичная гидрофобная сердцевина лигнина вместе с большим количеством ионизированных сультфонатных групп делает этот лигнин привлекательным в качестве поверхностно-активного вещества, и часто находит применение для диспергирования цемента, и так далее.

Еще одну группу лигнинов, которая становится доступной, составляют лигнины, образованные в процессах биорафинирования, в которых углеводы отделяются от лигнина в результате химических или биохимических процессов с образованием обогащенной углеводами фракции. Этот остаточный лигнин называется биорафинированным лигнином. Биорафинирование сосредоточено на производстве энергии, и получении заменителей продуктов, полученных из ископаемых топлив и нефтехимических продуктов, а также лигнина. Лигнин из этого способа, как правило, рассматривают как малоценный продукт, или даже как отходы, используемые в основном для теплового горения, или используют как низкосортный фураж, или утилизируют иным способом.

Доступность органосольвентного лигнина пока еще считается на уровне полупромышленного масштаба. Способ включает экстракцию лигнина с использованием воды вместе с различными органическими растворителями (чаще всего этанолом) и некоторыми органическими кислотами. Преимущество этого способа состоит в высокой чистоте полученного лигнина, но при гораздо более высокой стоимости сравнительно с техническими лигнинами, и с растворимостью в органических растворителях, но не в воде.

Предыдущие попытки использовать лигнин как основное соединение для адгезивных и/или связующих композиций для минеральных волокон были неудачными, поскольку оказалось затруднительным нахождение подходящих сшивающих агентов, которые обеспечивали бы желательные механические свойства отвержденного продукта из минеральной ваты, и в то же время избегание вредных и/или коррозионно-активных компонентов. В настоящее время лигнин используют для замены получаемых из нефти химикатов, таких как фенол в фенольных смолах, в вариантах применения связующих материалов или в битуме. Его также применяют в виде добавок к цементу и бетону, и в некоторых аспектах в качестве диспергаторов.

Сшивание полимера, как правило, должно обеспечивать улучшенные свойства, такие как механические характеристики, химическая и термическая устойчивость, и т.д. Лигнин особенно богат фенольными и алифатическими гидроксильными группами, которые могут реагировать, приводя к сшитой структуре лигнина. Различные лигнины также будут иметь другие доступные функциональные группы, которые могут быть потенциально использованы. Наличие этих других групп весьма зависит от пути, которым лигнин был отделен от целлюлозы и гемицеллюлозы (тиолы в крафт-лигнине, сультфонаты

в лигносульфонате, и т.д.), в зависимости от источника.

Было найдено, что применением окисленных лигнинов могут быть получены адгезивные и/или связующие композиции, которые позволяют обеспечить превосходные свойства образованного из минеральных волокон продукта.

В одном варианте исполнения компонент (i) находится в форме одного или более окисленных крафт-лигнинов.

В одном варианте исполнения компонент (i) находится в форме одного или более окисленных натронных лигнинов.

В одном варианте исполнения компонент (i) находится в форме одного или более аммонийных окисленных лигнинов. Для цели настоящего изобретения термин «аммонийные окисленные лигнины» следует понимать как лигнин, который был окислен с использованием окислителя в присутствии аммиака. Термин «аммонийный окисленный лигнин» сокращенно обозначают как AOL.

В альтернативном варианте исполнения аммиак частично или полностью заменяют гидроксидом щелочного металла, в частности, гидроксидом натрия и/или гидроксидом калия.

Типичный окислитель, используемый для получения окисленных лигнинов, представляет собой пероксид водорода.

В одном варианте исполнения аммонийный окисленный лигнин включает одно или более соединений, выбранных из группы аммиака, аминов, гидроксидов, или любых их солей.

В одном варианте исполнения компонент (i) имеет содержание карбоксильных кислотных групп от 0,05 до 10 ммол/г, такое как от 0,1 до 5 ммол/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммол/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммол/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммол/г, в расчете на сухой вес компонента (i).

В одном варианте исполнения компонент (i) имеет среднее содержание карбоксильных кислотных групп более, чем 1,5 группы на макромолекулу компонента (i), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп.

Представляется, что содержание карбоксильных кислотных групп в окисленных лигнинах играет важную роль в неожиданных преимуществах водных адгезивных и/или связующих композиций для минеральных волокон согласно настоящему изобретению. В частности, представляется, что карбоксильные кислотные группы в окисленных лигнинах улучшают характеристики сшивания, и поэтому позволяют обеспечить лучшие механические свойства отвержденных продуктов из минеральных волокон.

Компонент (ii)

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

В одном варианте исполнения, компонент (ii) включает в одном варианте исполнения один или более сшивающих агентов, выбранных из β -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

β -Гидроксиалкиламидные сшивающие агенты представляют собой отвердитель для

содержащих кислотные функциональные группы макромолекул. Он создает твердую, прочную, коррозионностойкую и устойчивую к растворителям сшитую полимерную сетчатую структуру. Представляется, что β -гидроксиалкиламидные сшивающие агенты отверждают путем реакции эстерификации с образованием многочисленных сложноэфирных связей. Гидроксильная функциональная группа β -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов должна быть в числе в среднем по меньшей мере 2, предпочтительно более, чем 2, и более предпочтительно 2-4, чтобы получать оптимальный результат отверждения.

Содержащие оксазолиновую группу сшивающие агенты представляют собой полимеры, содержащие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и, как правило, содержащие оксазолины сшивающие агенты могут быть легко получены полимеризацией производных оксазолина. Патент US6818699 B2 представляет изобретение для такого способа.

В одном варианте исполнения компонент (ii) представляет собой эпоксицированное масло на основе триглицерида жирной кислоты.

Следует отметить, что эпоксицированные масла на основе триглицеридов жирных кислот не считаются опасными, и поэтому применение этих соединений в связующих композициях согласно настоящему изобретению не делает эти композиции небезопасными в обращении.

В одном варианте исполнения компонент (ii) представляет собой молекулу, имеющую 3 или более эпоксидных групп.

В одном варианте исполнения компонент (ii) представляет собой один или более гибкий олигомер или полимер, такой как полимер на акриловой основе с низким значением T_g , такой как полимер на винильной основе с низким T_g , такой как простой полиэфир с низким T_g , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы.

В одном варианте исполнения компонент (ii) выбирают из группы, состоящей из сшивающих агентов, принимающих участие в реакции отверждения, таких как гидроксиалкиламид, алканоламин, продукт реакции алканолamina и поликарбоновой кислоты. Продукт реакции алканолamina и поликарбоновой кислоты можно найти в патентном документе US6706853B1.

Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что очень благоприятные свойства водных адгезивных и связующих композиций согласно настоящему изобретению обусловлены взаимодействием окисленных лигнинов, используемых в качестве компонента (i), и упомянутых выше сшивающих агентов. Представляется, что присутствие карбоксильных кислотных групп в окисленных лигнинах позволяет обеспечить весьма эффективное сшивание окисленных лигнинов.

В одном варианте исполнения компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полифункциональных

органических аминов, таких как алканоламин, диамины, такие как гексаметилдиамин, триамины.

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

В одном варианте исполнения компонент (ii) представляет собой один или более жирных амиды/амидов жирных кислот.

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

В одном варианте исполнения компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из сложнополиэфирных полиолов, таких как поликапролактон.

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

В одном варианте исполнения компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в форме алифатических полифункциональных карбодиимидов.

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

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

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

В одном варианте исполнения адгезивная и/или связующая композиция согласно настоящему изобретению включает компонент (ii) в количестве от 1 до 40 вес.%, таком как от 4 до 20 вес.%, таком как от 6 до 12 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

Компонент (iii)

Компонент (iii) находится в форме одного или более пластификаторов.

В одном варианте исполнения компонент (iii) находится в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиолов, таких углеводы, гидрированные сахара, такие как сорбит, эритрит, глицерина, моноэтиленгликоля, полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, простых полиэфиров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, полимеров на акриловой основе со свободными карбоксильными группами, и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксильными группами, полиамидов, амидов, таких как

карбамид/мочевина, или любых смесей их.

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

В одном варианте исполнения компонент (iii) находится в форме одного или более нереакционноспособных пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, простых полиэфиров, гидрированных сахаров, фталатов и/или других сложных эфиров, растворителей, используемых в качестве коагуляторов, таких как простые эфиры спиртов, акриловые полимеры, поливиниловый спирт.

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

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

В одном варианте исполнения компонент (iii) включает один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля.

Еще один конкретный неожиданный аспект настоящего изобретения состоит в том, что применение пластификаторов, имеющих температуру кипения более 100°C, в частности, от 140 до 250°C, значительно улучшает механические свойства продуктов из минеральной ваты согласно настоящему изобретению, хотя, ввиду их температуры кипения, возможно, что эти пластификаторы будут, по меньшей мере частично, испаряться во время отверждения водных адгезивных и/или связующих материалов в контакте с минеральными волокнами.

В одном варианте исполнения компонент (iii) включает один или более пластификаторов, имеющих температуру кипения более 100°C, такую как от 110 до 280°C, более предпочтительно от 120 до 260°C, более предпочтительно от 140 до 250°C.

Представляется, что эффективность этих пластификаторов в водной адгезивной и/или связующей композиции согласно настоящему изобретению связана с эффектом повышения подвижности окисленных лигнинов во время процесса отверждения. Представляется, что повышенная подвижность лигнинов или окисленных лигнинов во время процесса отверждения облегчает эффективное сшивание.

В одном варианте исполнения компонент (iii) включает один или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 150 до 50000 г/моль, в частности, от 150 до 4000 г/моль, более конкретно, от 150 до 1000 г/моль, предпочтительно от 150 до 500 г/моль, более предпочтительно от 200 до 400 г/моль.

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

В одном варианте исполнения компонент (iii) способен образовывать ковалентные связи с компонентом (i) и/или компонентом (ii) во время процесса отверждения. Такой компонент не испарялся бы и оставался как часть композиции, но будет эффективно изменен, чтобы не обуславливать нежелательные побочные эффекты, например, поглощение воды отвержденным продуктом. Неограничивающими примерами такого компонента являются капролактон и полимеры на акриловой основе со свободными карбоксильными группами.

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из группы, состоящей из алифатических спиртов, одноатомных спиртов, таких как пентанол, стеариловый спирт.

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

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одного или более пропиленгликолей.

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одного или более сложных эфиров гликолей.

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

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

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

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

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одной или более оксикислот.

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как

ацетамиды, бензамид, амиды жирных кислот, таких как амиды таллового масла.

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из четвертичных аммониевых соединений, таких как триметилглицин, хлорид дистеарилдиметиламмония.

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

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из гидрированных масел, ацетилированных масел.

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одного или более метиловых сложных эфиров жирных кислот.

В одном варианте исполнения компонент (iii) выбирают из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкилполиглюкозидов, глюконамидов, аминоклюкозамидов, сложных эфиров сахаров, сложных эфиров сорбитана.

Неожиданно было найдено, что включение пластификаторов в водные адгезивные и/или связующие композиции согласно настоящему изобретению весьма значительно улучшает механические свойства изделий из минеральных волокон согласно настоящему изобретению.

Термин «пластификатор» подразумевает вещество, которое добавляют к материалу, чтобы сделать материал более мягким, более гибким (снижением температуры T_g стеклования), и упростить процесс.

Компонент (iii) также может быть любой смесью вышеуказанных соединений.

В одном варианте исполнения компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

Водная адгезивная и/или связующая композиция для минеральных волокон, включающая компоненты (i) и (iia)

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция для минеральных волокон включает:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (iia) в форме одного или более модификаторов.

Авторы настоящего изобретения нашли, что превосходные связующие свойства также могут быть достигнуты двухкомпонентной системой, которая включает компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов, и компонент (iia) в форме одного или более модификаторов, и необязательно любой из других компонентов, упомянутых выше и ниже.

В одном варианте исполнения компонент (iia) представляет собой модификатор в форме одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном варианте исполнения компонент (iia) представляет собой модификатор в форме одного или более соединений, выбранных из молекул, имеющих 3 или более эпоксидных групп.

В одном варианте исполнения компонент (iia) представляет собой модификатор в форме одного или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на акриловой основе с низким значением Tg, таких как полимер на винильной основе с низким Tg, таких как простой полиэфир с низким Tg, который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы.

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

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

Компонент (iia) также может быть смесью вышеупомянутых соединений.

Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что превосходные связующие свойства, достигаемые адгезивной и/или связующей композицией для минеральных волокон, включающей компоненты (i) и (iia), и, необязательно, дополнительные компоненты, по меньшей мере частично обусловлены тем эффектом, что модификаторы, используемые как компоненты (iia), по меньшей мере частично, служат как исполняющие функцию пластификатора и сшивающего агента.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция включает компонент (iia) в количестве от 1 до 40 вес.%, таком как от 4 до 20 вес.%, таком как от 6 до 12 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

Дополнительные компоненты

В некоторых вариантах исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает дополнительные компоненты.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает катализатор, выбранный из неорганических кислот, таких как серная кислота, сульфаминовая кислота, азотная кислота, борная кислота, фосфорноватая кислота, и/или фосфорная кислота, и/или любые их соли, такие как гипофосфит натрия, и/или аммониевые соли, такие как аммониевые соли серной кислоты, сульфаминовой кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, фосфорноватой кислоты, и/или фосфорной кислоты. Присутствие такого катализатора может улучшать характеристики отверждения адгезивных и/или водных связующих композиций согласно настоящему изобретению.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает катализатор, выбранный из кислот

Льюиса, которые могут принимать электронную пару от донорного соединения с образованием аддукта Льюиса, таких как ZnCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sn}[\text{N}(\text{SO}_2\text{-н-}\text{C}_8\text{F}_{17})_2]_4$.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает катализатор, выбранный из хлоридов металлов, таких как KCl , MgCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 и SnCl_2 .

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает катализатор, выбранный из металлоорганических соединений, таких как катализаторы на основе титанатов и катализаторы на основе олова.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает катализатор, выбранный из хелатирующих реагентов, таких как переходные металлы, такие как ионы железа, ионы хрома, ионы магния, ионы меди.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает дополнительный компонент (iv) в форме одного или более силанов.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает дополнительный компонент (iv) в форме одного или более связующих веществ, таких как органофункциональные силаны.

В одном варианте исполнения компонент (iv) выбирают из группы, состоящей из органофункциональных силанов, таких как первичные и вторичные функционализированные аминогруппами силаны, функционализированные эпоксидными группами силаны, такие как полимерные или олигомерные функционализированные эпоксидными группами силаны, функционализированные метакрилатами силаны, функционализированные алкильными и арильными группами силаны, функционализированные мочевиной силаны, или функционализированные винильными группами силаны.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, дополнительно включает компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы аммиака, аминов, или любых их солей.

Было найдено, что введение аммиака, аминов или любых их солей в качестве дополнительного компонента, в частности, может быть полезным, когда окисленные лигнины используют в компоненте (i), причем окисленный лигнин не был окислен в присутствии аммиака.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, дополнительно включает дополнительный компонент в форме мочевины, в частности, в количестве от 5 до 40 вес.%, таком как от 10 до 30 вес.%, от 15 до 25 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция,

используемая в настоящем изобретении, дополнительно включает дополнительный компонент в форме одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы, восстанавливающих сахаров, в частности, декстрозы, полисахаридов, и их смесей, предпочтительно декстринов и мальтодекстринов, более предпочтительно крахмальной патоки, и более предпочтительно крахмальной патоки с декстрозным эквивалентным числом DE=от 30 до менее 100, таким как

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

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, дополнительно включает дополнительный компонент в форме одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы и восстанавливающих сахаров, в количестве от 5 до 50 вес.%, таком как от 5 до менее 50 вес.%, таком как от 10 до 40 вес.%, таком как от 15 до 30 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

В контексте настоящего изобретения адгезивную или связующую композицию, имеющую содержание сахара 50 вес.% или более, в расчете на сухой вес адгезивных или связующих компонентов, рассматривают как адгезив или связующий материал на основе сахара. В контексте настоящего изобретения адгезивную или связующую композицию, имеющую содержание сахара менее 50 вес.%, в расчете на сухой вес связующих компонентов, рассматривают как адгезив или связующий материал на несугарной основе.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемые в настоящем изобретении, дополнительно включает дополнительный компонент в форме одного или более поверхностно-активных веществ, которые находятся в форме неионных и/или ионных эмульгаторов, таких как лауриловый простой эфир полиоксиэтилена (4), таких как соевый лецитин, таких как додецилсульфат натрия.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает

- компонент (i) в форме одного или более аммонийных окисленных лигнинов, имеющих содержание карбоксильных кислотных групп от 0,05 до 10 ммол/г, такое как от 0,1 до 5 ммол/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммол/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммол/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммол/г, в расчете на сухой вес компонента (i);

- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из β -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диамины, такие как гексаметилдиамин, триамины;

- компонент (iii) в форме одного или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 150 до 50000 г/моль, в частности, от 150 до 4000 г/моль, более конкретно, от 150 до 1000 г/моль, предпочтительно от 150 до 500 г/моль, более предпочтительно от 150 до 300 г/моль, или одного или более полиэтиленгликолей,

имеющих среднюю молекулярную массу от 4000 до 25000 г/моль, в частности, от 4000 до 15000 г/моль, более конкретно, от 8000 до 12000 г/моль; причем водная адгезивная и/или связующая композиция предпочтительно включает компонент (ii) в количестве от 1 до 40 вес.%, таком как от 4 до 20 вес.%, от 6 до 12 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i), и (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает

- компонент (i) в форме одного или более аммонийных окисленных лигнинов, имеющих содержание карбоксильных кислотных групп от 0,05 до 10 ммол/г, такое как от 0,1 до 5 ммол/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммол/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммол/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммол/г, в расчете на сухой вес компонента (i);

- компонент (iia) в форме одного или более модификаторов, выбранных из эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает

- компонент (i) в форме одного или более аммонийных окисленных лигнинов, имеющих среднее содержание карбоксильных кислотных групп более, чем 1,5 группы на макромолекулу компонента (i), такое как более, чем 2 группы, такое как более, чем 2,5 группы;

- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из β -гидроксиалкиламидагентов сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диамины, такие как гексаметилдиамин, триамины;

- компонент (iii) в форме одного или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 150 до 50000 г/моль, в частности, от 150 до 4000 г/моль, более конкретно, от 150 до 1000 г/моль, предпочтительно от 150 до 500 г/моль, более предпочтительно от 150 до 300 г/моль, или одного или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 4000 до 25000 г/моль, в частности, от 4000 до 15000 г/моль, более конкретно, от 8000 до 12000 г/моль; причем водная адгезивная и/или связующая композиция предпочтительно включает компонент (ii) в количестве от 1 до 40 вес.%, таком как от 4 до 20 вес.%, от 6 до 12 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i), и (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, включает

- компонент (i) в форме одного или более аммонийных окисленных лигнинов, имеющих среднее содержание карбоксильных кислотных групп более, чем 1,5 группы на макромолекулу компонента (i), такое как более, чем 2 группы, такое как более, чем 2,5

группы;

- компонент (iia) в форме одного или более модификаторов, выбранных из эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, по существу состоит из

- компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонента (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонента (iii) в форме одного или более пластификаторов;
- компонента (iv) в форме одного или более связующих веществ, таких как органофункциональные силаны;
- необязательно, компонента в форме одного или более соединений, выбранных из группы аммиака, аминов, или любых их солей;
- необязательно, компонента в форме мочевины;
- необязательно, компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;
- необязательно, углеводородного масла;
- необязательно, одного или более поверхностно-активных веществ;
- воды.

В одном варианте исполнения водная адгезивная и/или связующая композиция, используемая в настоящем изобретении, по существу состоит из

- компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонента (iia) в форме одного или более модификаторов, выбранных из эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот;
- компонента (iv) в форме одного или более связующих веществ, таких как органофункциональные силаны;
- необязательно, компонента в форме одного или более соединений, выбранных из группы аммиака, аминов, или любых их солей;
- необязательно, компонента в форме мочевины;
- необязательно, компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;
- необязательно, углеводородного масла;
- необязательно, одного или более поверхностно-активных веществ;
- воды.

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы как компоненты в водной связующей и/или адгезивной композиции для минеральных волокон согласно настоящему изобретению, и способ получения таких окисленных лигнинов

Далее авторы настоящего изобретения описывают окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующих и/или адгезивных композиций, и их получение.

Способ I получения окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента для связующих материалов и/или адгезивов, применяемых в настоящем изобретении, могут быть получены способом, включающим приведение в контакт

- компонента (а), включающего один или более лигнинов,
- компонента (b), включающего аммиак, один или более аминных компонентов, и/или любую их соль,
- компонента (с), включающего один или более окислителей.

Компонент (а)

Компонент (а) включает один или более лигнинов.

В одном варианте исполнения способа компонент (а) включает один или более крафт-лигнинов, один или более натронных лигнинов, один или более лигносульфонатных лигнинов, один или более органосольвентных лигнинов, один или более лигнинов из процессов биорафинирования лигноцеллюлозных сырьевых материалов, или любую смесь их.

В одном варианте исполнения компонент (а) включает один или более крафт-лигнинов.

Компонент (b)

В одном варианте осуществления настоящего изобретения компонент (b) включает аммиак, один или более аминных компонентов, и/или любые их соли. Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что замена гидроксидов щелочных металлов, применяемых в ранее известных способах окисления лигнина, аммиаком, одним или многими аминными компонентами, и/или любыми их солями, играет важную роль в улучшении свойств окисленных лигнинов, полученных способом согласно настоящему изобретению.

Неожиданно было найдено, что лигнины, окисленные окислителем в присутствии аммиака или аминов, содержат значительные количества азота как части структуры окисленных лигнинов. Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что улучшенные характеристики устойчивости окисленных лигнинов, когда их используют в продуктах, где они включены в связующую и/или адгезивную композицию, указанные окисленные лигнины, полученные согласно настоящему изобретению, по меньшей мере частично, обусловлены содержанием азота в структуре окисленных лигнинов.

В одном варианте исполнения компонент (b) включает аммиак и/или любую его соль.

Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что улучшенные характеристики стабильности дериватизированных лигнинов, полученных согласно настоящему изобретению, по меньшей мере частично обусловлены тем обстоятельством, что аммиак представляет собой летучее соединение, и поэтому испаряется из конечного продукта, или может быть легко удален и повторно использован. В отличие от этого, оказалось затруднительным удаление остаточных количеств

гидроксидов щелочных металлов, использованных в ранее известном способе окисления.

Тем не менее, в настоящем изобретении может быть благоприятным, что компонент (b), кроме аммиака, одного или более аминных компонентов, и/или любых их солей, также включает сравнительно малое количество гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, такого как гидроксид натрия и/или гидроксид калия.

В вариантах исполнения, в которых компонент (b) включает гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов, такие как гидроксид натрия и/или гидроксид калия, в качестве компонента в дополнение к аммиаку, одному или более аминным компонентам, и/или любым их солям, количество гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов обычно является малым, таким как от 5 до 70 весовых частей, таким как от 10 до 20 весовых частей гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, в расчете на аммиак.

Компонент (c)

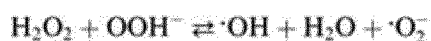
В настоящем изобретении компонент (c) включает один или более окислителей.

В одном варианте исполнения компонент (c) включает один или более окислителей в форме пероксида водорода, органических или неорганических пероксидов, молекулярного кислорода, озона, воздуха, галогенсодержащих окислителей, или любой смеси их.

В начальных стадиях окисления активные радикалы из окислителя обычно будут захватывать протон из фенольной группы, так как эта связь имеет самую низкую энергию диссоциации в лигнине. Вследствие способности лигнина стабилизировать радикалы посредством мезомерии, открываются многообразные пути продолжения (но также прекращения) реакции, и образуются различные промежуточные соединения и конечные продукты. Средняя молекулярная масса может как возрастать, так и сокращаться вследствие этой сложности (и выбранных условий), и в своих экспериментах авторы настоящего изобретения обычно видели умеренное повышение средней молекулярной массы примерно на 30%.

В одном варианте исполнения компонент (c) включает пероксид водорода.

Пероксид водорода, может быть, является наиболее широко применяемым окислителем благодаря сочетанию низкой стоимости, хорошей эффективности и относительно низкому влиянию на окружающую среду. Когда пероксид водорода применяют без присутствия катализаторов, важны щелочные условия и температура вследствие следующих реакций, приводящих к образованию радикалов:



Было найдено, что дериватизированные лигнины, полученные способом согласно настоящему изобретению, содержат увеличенные количества карбоксильных кислотных групп в результате процесса окисления. Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что содержание карбоксильных кислотных групп в окисленных

лигнинах, полученных в способе согласно настоящему изобретению, играет важную роль в достижении желательных характеристик реакционной способности дериватизированных лигнинов, полученных способом согласно настоящему изобретению.

Еще одно преимущество способа окисления состоит в том, что окисленный лигнин является более гидрофильным. Высокая гидрофильность может повышать растворимость в воде и облегчать адгезию на полярных подложках, таких как минеральные волокна.

Дополнительные компоненты

В одном варианте исполнения способ согласно настоящему изобретению включает адгезивную и/или связующую композицию, которая включает дополнительные компоненты, в частности, компонент (d) в форме катализатора окисления, такого как катализатор из одного или более переходных металлов, такой как сульфат железа, такого, как катализаторы, содержащие марганец, палладий, селен, вольфрам.

Такие катализаторы окисления могут повышать скорость реакции, тем самым улучшая свойства окисленных лигнинов, полученных способом согласно настоящему изобретению.

Массовые соотношения компонентов

Квалифицированный специалист в этой области технологии будет применять компоненты (a), (b) и (c) в относительных количествах, которые достигают желательной степени окисления лигнинов.

В одном варианте исполнения,

- компонент (a) включает один или более лигнинов,
- компонент (b) включает аммиак,
- компонент (c) включает один или более окислителей в форме пероксида водорода, причем массовые соотношения лигнина, аммиака и пероксида водорода являются такими, что количество аммиака составляет от 0,01 до 0,5 весовых частей, такое как от 0,1 до 0,3, такое как от 0,15 до 0,25 весовых частей аммиака, в расчете на сухой вес лигнина, и причем количество пероксида водорода составляет от 0,025 до 1,0 весовой части, такое как от 0,05 до 0,2 весовых частей, такое как от 0,075 до 0,125 весовых частей пероксида водорода, в расчете на сухой вес лигнина.

Способ

Существует более, чем одна возможность приведения компонентов (a), (b) и (c) в контакт для достижения желательной реакции окисления.

В одном варианте исполнения способ включает стадии:

- стадию получения компонента (a) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или более лигнинов, причем содержание лигнина в водном растворе составляет от 1 до 50 вес.%, такое как от 5 до 25 вес.%, такое как от 15 до 22 вес.%, такое как от 18 до 20 вес.%, в расчете на общий вес водного раствора;
- стадию корректирования величины pH добавлением компонента (b), включающего водный раствор аммиака, одного или более аминных компонентов, и/или любой их соли;
- стадию окисления добавлением компонента (c), включающего окислитель.

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины рН проводят так, что полученный водный раствор и/или дисперсия имеют значение $\text{pH} \geq 9$, такое как ≥ 10 , такое как $\geq 10,5$.

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины рН проводят так, что полученный водный раствор и/или дисперсия имеют значение рН в диапазоне от 10,5 до 12.

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины рН проводят так, что обеспечивают повышение температуры до $\geq 25^\circ\text{C}$, и затем регулируют в диапазоне $25-50^\circ\text{C}$, таком как $30-45^\circ\text{C}$, таком как $35-40^\circ\text{C}$.

В одном варианте исполнения, во время стадии окисления, обеспечивают повышение температуры до $\geq 35^\circ\text{C}$, и затем регулируют в диапазоне $35-150^\circ\text{C}$, таком как $40-90^\circ\text{C}$, таком как $45-80^\circ\text{C}$.

В одном варианте исполнения стадию окисления проводят в течение времени от 1 секунды до 48 часов, такого как от 10 секунд до 36 часов, такого как от 1 минуты до 24 часов, такого 2-5 часов.

Способ II получения окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующих материалов и/или адгезивов, применяемых в настоящем изобретении, могут быть получены способом, включающим приведение в контакт

- компонента (а), включающего один или более лигнинов,
- компонента (b), включающего аммиак и/или один или более аминных компонентов, и/или любую их соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такого как гидроксид натрия и/или гидроксид калия,
- компонента (с), включающего один или более окислителей,
- компонента (d) в форме одного или более пластификаторов.

Компонент (а)

Компонент (а) включает один или более лигнинов.

В одном варианте исполнения способа компонент (а) включает один или более крафт-лигнинов, один или более натронных лигнинов, один или более лигносульфонатных лигнинов, один или более органосольвентных лигнинов, один или более лигнинов из процессов биорафинирования лигноцеллюлозных сырьевых материалов, или любую смесь их.

В одном варианте исполнения компонент (а) включает один или более крафт-лигнинов.

Компонент (b)

В одном варианте исполнения компонент (b) включает аммиак, один или более аминных компонентов, и/или любые их соли, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия.

«Аммонийный окисленный лигнин» следует понимать как лигнин, который был окислен окислителем в присутствии аммиака. Термин «аммонийный окисленный лигнин»

сокращенно обозначают как AOL.

В одном варианте исполнения компонент (b) включает аммиак и/или любую его соль.

Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что улучшенные характеристики стабильности дериватизированных лигнинов, полученных согласно настоящему изобретению с компонентом (b), который представляет собой аммиак и/или любую его соль, по меньшей мере частично обусловлены тем обстоятельством, что аммиак представляет собой летучее соединение, и поэтому испаряется из конечного продукта, или может быть легко удален и повторно использован.

Тем не менее, в этом варианте исполнения способа может быть благоприятным, что компонент (b), кроме аммиака, одного или более аминных компонентов, и/или любых их солей, также включает сравнительно малое количество гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, такого как гидроксид натрия и/или гидроксид калия.

В вариантах исполнения, в которых компонент (b) включает гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов, такие как гидроксид натрия и/или гидроксид калия, в качестве компонента в дополнение к аммиаку, одному или более аминным компонентам, и/или любым их солям, количество гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов обычно является малым, таким как от 5 до 70 весовых частей, таким как от 10 до 20 весовых частей гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, в расчете на аммиак.

Компонент (c)

В способе согласно настоящему изобретению компонент (c) включает один или более окислителей.

В одном варианте исполнения компонент (c) включает один или более окислителей в форме пероксида водорода, органических или неорганических пероксидов, молекулярного кислорода, озона, воздуха, галогенсодержащих окислителей, или любой смеси их.

В начальных стадиях окисления активные радикалы из окислителя обычно будут захватывать протон из фенольной группы, так как эта связь имеет самую низкую энергию диссоциации в лигнине. Вследствие способности лигнина стабилизировать радикалы посредством мезомерии открываются многообразные пути продолжения (но также прекращения) реакции, и образуются различные промежуточные соединения и конечные продукты. Средняя молекулярная масса может как возрастать, так и сокращаться вследствие этой сложности (и выбранных условий), и в своих экспериментах авторы настоящего изобретения обычно видели умеренное повышение средней молекулярной массы примерно на 30%.

В одном варианте исполнения компонент (c) включает пероксид водорода.

Пероксид водорода, может быть, является наиболее широко применяемым окислителем благодаря сочетанию низкой стоимости, хорошей эффективности и относительно низкому влиянию на окружающую среду. Когда пероксид водорода

применяют без присутствия катализаторов, важны щелочные условия и температура вследствие следующих реакций, приводящих к образованию радикалов:



Было найдено, что дериватизированные лигнины, полученные способом согласно настоящему изобретению, содержат увеличенные количества карбоксильных кислотных групп в результате процесса окисления. Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, представляется, что содержание карбоксильных кислотных групп в окисленных лигнинах, полученных в способе, играет важную роль в достижении желательных характеристик реакционной способности дериватизированных лигнинов, полученных этим способом.

Еще одно преимущество способа окисления состоит в том, что окисленный лигнин является более гидрофильным. Высокая гидрофильность может повышать растворимость в воде и облегчать адгезию на полярных подложках, таких как минеральные волокна.

Компонент (d)

Компонент (d) включает один или более пластификаторов.

В одном варианте исполнения компонент (d) включает один или более пластификаторов в форме полиолов, таких углеводы, гидрированные сахара, такие как сорбит, эритрит, глицерин, моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, простые эфиры полиэтиленгликоля, простые полиэфиры, фталаты и/или кислоты, такие как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловые полимеры, поливиниловый спирт, полиуретановые дисперсии, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактоны, лактамы, лактиды, полимеры на акриловой основе со свободными карбоксильными группами, и/или полиуретановые дисперсии со свободными карбоксильными группами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые смеси их.

Было найдено, что введение компонента (d) в форме одного или более пластификаторов обеспечивает снижение вязкости реакционной смеси, что позволяет создать очень эффективный способ получения окисленных лигнинов.

В одном варианте осуществления компонент (d) включает один или более пластификаторов в форме полиолов, таких углеводы, гидрированные сахара, такие как сорбит, эритрит, глицерин, моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, поливиниловый спирт, полимеры на акриловой основе со свободными карбоксильными группами, и/или полиуретановые дисперсии со свободными карбоксильными группами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые смеси их.

В одном варианте осуществления согласно настоящему изобретению компонент (d) включает один или более пластификаторов, выбранных из группы полиэтиленгликолей, поливинилового спирта, мочевины, или любых смесей их.

Дополнительные компоненты

В одном варианте исполнения способ включает дополнительные компоненты, в частности, компонент (v) в форме катализатора окисления, такого как катализатор из одного или более переходных металлов, такой как сульфат железа, такого, как катализаторы, содержащие марганец, палладий, селен, вольфрам.

Такие катализаторы окисления могут повышать скорость реакции, тем самым улучшая свойства окисленных лигнинов, полученным этим способом.

Массовые соотношения компонентов

Квалифицированный специалист в этой области технологии будет применять компоненты (a), (b), (c) и (d) в таких относительных количествах, что достигается желательная степень окисления лигнинов.

В одном варианте исполнения способ исполняют так, что способ включает

- компонент (a) включает один или более лигнинов,
- компонент (b) включает аммиак,
- компонент (c) включает один или более окислителей в форме пероксида водорода,
- компонент (d) включает один или более пластификаторов, выбранных из группы полиэтиленгликоля,

причем массовые соотношения лигнина, аммиака, пероксида водорода и полиэтиленгликоля являются такими, что количество аммиака составляет от 0,01 до 0,5 весовых частей, такое как от 0,1 до 0,3, такое как от 0,15 до 0,25 весовых частей аммиака (25%-ный по весу раствор в воде), в расчете на сухой вес лигнина, и причем количество пероксида водорода (30%-ный по весу раствор в воде) составляет от 0,025 до 1,0 весовой части, такое как от 0,07 до 0,50 весовых частей, такое как от 0,15 до 0,30 весовых частей, в расчете на сухой вес лигнина, и причем количество полиэтиленгликоля составляет от 0,03 до 0,60 весовых частей, такое как от 0,07 до 0,50 весовых частей, такое как от 0,10 до 0,40 весовых частей полиэтиленгликоля, в расчете на сухой вес лигнина.

Для цели настоящего изобретения, термин «сухой вес лигнина» предпочтительно подразумевает вес лигнина в форме поставки.

Способ

Существует более, чем одна возможность приведения компонентов (a), (b), (c) и (d) в контакт для достижения желательной реакции окисления.

В одном варианте исполнения способ включает стадии:

- стадию получения компонента (a) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или более лигнинов, причем содержание лигнина в водном растворе составляет от 5 до 90 вес.%, такое как от 10 до 85 вес.%, такое как от 15 до 70 вес.%, в расчете на общий вес водного раствора;
- стадию корректирования величины pH добавлением компонента (b);
- стадию добавления компонента (d);
- стадию окисления добавлением компонента (c), включающего окислитель.

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины pH проводят так, что полученный водный раствор и/или дисперсия имеют значение $\text{pH} \geq 9$, такое как ≥ 10 ,

такое как $\geq 10,5$.

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины рН проводят так, что полученный водный раствор и/или дисперсия имеют значение рН в диапазоне от 9,5 до 12.

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины рН проводят так, что обеспечивают повышение температуры до $\geq 25^{\circ}\text{C}$, и затем регулируют в диапазоне 25-50 $^{\circ}\text{C}$, таком как 30-45 $^{\circ}\text{C}$, таком как 35-40 $^{\circ}\text{C}$.

В одном варианте исполнения, во время стадии окисления, обеспечивают повышение температуры до $\geq 35^{\circ}\text{C}$, и затем регулируют в диапазоне 35-150 $^{\circ}\text{C}$, таком как 40-90 $^{\circ}\text{C}$, таком как 45-80 $^{\circ}\text{C}$.

В одном варианте исполнения стадию окисления проводят в течение времени от 1 секунды до 24 часов, такого как от 1 минуты до 12 часов, такого как от 10 минут до 8 часов, такого от 5 минут до 1 часа.

Было найдено, что способ позволяет получить высокое содержание сухого материала в реакционной смеси, и поэтому возможен высокий выход в способе, чем обеспечивают получение продукта реакции в форме окисленных лигнинов, используемых в качестве компонента в продуктах промышленного массового производства, таких как продукты на основе минеральных волокон.

В одном варианте исполнения способ исполняют так, что содержание сухого материала в реакционной смеси составляет от 20 до 80 вес.%, такое как от 40 до 70 вес.%.

В одном варианте исполнения способ исполняют так, что вязкость окисленного лигнина имеет значение от 100 сП до 100000 сП, такое как значение от 500 сП до 50000 сП, такое как значение от 1000 сП до 25000 сП.

Для цели настоящего изобретения, вязкость представляет собой динамическую вязкость, и определяется как сопротивление жидкости/пасты изменению формы, или движению соседних частей относительно друг друга. Вязкость измеряют в сантипуазах (сП), которые эквивалентны 1 мПа·сек (миллипаскаль в секунду). Вязкость измеряют при 20 $^{\circ}\text{C}$ с использованием вискозиметра. Для цели настоящего изобретения, динамическая вязкость может быть измерена при 20 $^{\circ}\text{C}$ с помощью вискозиметра Брукфильда с геометрией «конус-плита».

В одном варианте исполнения способ исполняют так, что способ включает роторно-статорное устройство.

В одном варианте исполнения способ исполняют так, что способ исполняют как непрерывный или полунепрерывный процесс.

Устройство для исполнения способа

Настоящее изобретение также включает устройство для исполнения описываемого выше способа.

В одном варианте исполнения устройство для исполнения способа включает:

- роторно-статорное устройство,
- устройство для предварительного смешивания компонентов (a), (b), (d),

- один или более впускных каналов для воды, компонентов (a), (b), (c) и (d),
- один или многие выпускных каналов для окисленного лигнина.

В одном варианте исполнения устройство сконструировано таким образом, что впускные каналы для предварительного смешения компонентов (a), (b) и (d) находятся на роторно-статорном устройстве, и устройство, кроме того, включает камеру,

причем указанная камера имеет впускной канал для компонента (c), и

причем указанная камера имеет выпускной канал для окисленного лигнина.

Роторно-статорное устройство представляет собой устройство для обработки материалов, включающее статор, конфигурированный как внутренний конус, снабженный зубчатыми венцами. Статор взаимодействует с ротором, имеющим выступающие из ступицы спицы. Каждая из этих спиц содержит зуб в зацеплении с зубом зубчатых венцов статора. При каждом обороте ротора обрабатываемый материал переносится дальше наружу в одну стадию, будучи при этом подвергнутым интенсивному сдвиговому воздействию, перемешиваемым и перераспределяемым. Спица ротора и находящаяся ниже контейнерная камера вертикального устройства обеспечивает возможность постоянной перегруппировки материала изнутри наружу, и создает многостороннюю обработку сухого и/или высоковязкого материала так, что устройство оказывается в высшей степени эффективным для интенсивного перемешивания, пластикации, фибриллирования, раздробления, и подобных процессов, важных в промышленном производстве. Вертикальное размещение корпуса облегчает перемещение материала от периферии в сторону центра устройства.

В одном варианте исполнения роторно-статорное устройство, используемое в способе, включает статор с зубчатыми венцами, и ротор с зубом в зацеплении с зубом статора. В этом варианте исполнения роторно-статорное устройство имеет следующие признаки: между спицами ротора выступает направляющая воронка, которая концентрирует поток материала, поступающего сверху в центральную часть контейнера. Наружная поверхность направляющей воронки определяет кольцевой зазор, дросселирующий течение материала. На роторе предусмотрен подающий шнек, который подает материал в сторону рабочей части устройства. Направляющая воронка удерживает продукт в активной зоне устройства, и подающий шнек создает повышенное давление материала в центре.

Для более подробного описания роторно-статорного устройства, применяемого в одном варианте исполнения способа, приведена ссылка на патентный документ US 2003/0042344 A1, который включен ссылкой.

В одном варианте исполнения способ исполняют так, что в способе используют одно роторно-статорное устройство. В этом варианте исполнения смешение компонентов и реакцию компонентов проводят в одном и том же роторно-статорном устройстве.

В одном варианте исполнения способ исполняют так, что в способе применяют два или более роторно-статорных устройств, причем по меньшей мере одно роторно-статорное устройство используют для смешения компонентов, и по меньшей мере одно роторно-

статорное устройство используют для проведения реакции компонентов.

Этот способ может быть подразделен на две стадии:

1. получения лигниновой массы (a)+(b)+(d),
2. окисления лигниновой массы.

Как правило, применяют роторно/статорные машины двух различных типов:

1. Открытую роторно/статорную машину, пригодную для смешивания лигнинового порошка с водой до очень высокой концентрации (от 30 до 50 вес.%). Менее интенсивное перемешивание, но специальные вспомогательные элементы (впускная воронка, шнек, и т.д.) применяют для обработки высоковязких материалов. Более низкая окружная скорость (до 15 м/сек). Машина может быть использована как система периодического или непрерывного действия.

2. Роторно/статорную машину в технологической линии, которая создает гораздо более высокие сдвиговые нагрузки - окружные скорости до 55 м/сек - и обеспечивает благоприятные условия для очень быстрой химической реакции. Машина должна использоваться непрерывно.

В открытой роторно/статорной системе получают массу «лигнин/вода» с высокой концентрацией (от 45 до 50 вес.%). Порошкообразный лигнин медленно подают в теплую воду (от 30 до 60°C), в которую были добавлены надлежащие количества водного раствора аммиака и/или щелочного основания. Это может быть сделано в периодическом режиме, или материалы подводят попеременно/непрерывно, создавая непрерывный поток массы в следующую стадию.

Созданная масса должна поддерживаться при температуре около 60 градусов для сохранения настолько низкой вязкости, насколько возможно, и тем самым возможности перекачивания материала. Затем горячую массу «лигнин/вода» с pH от 9 до 12 переносят с использованием подходящего насоса, например, винтового насоса кавитационного типа или иного объемного насоса, в стадию окисления.

В одном варианте исполнения окисление проводят в закрытой роторно/статорной системе в условиях непрерывной реакции в технологической линии. Водный раствор аммиака и/или щелочного основания дозируют посредством дозирующего насоса в роторно/статорную камеру в место наибольших турбулентности/сдвига. Это обеспечивает быструю реакцию окисления. Окисленный материал (AOL) выводят из реактора технологической линии и собирают в надлежащих резервуарах.

Реакционный продукт

Неожиданно было найдено, что полученные окисленные лигнины имеют весьма желательные характеристики реакционной способности, и в то же время проявляют улучшенные свойства огнестойкости, когда их используют в продуктах, где они включены в связующую и/или адгезивную композицию, и улучшенную долговременную стабильность, превышающую характеристики известных окисленных лигнинов.

Кроме того, окисленный лигнин проявляет улучшенную гидрофильность.

Важным параметром реакционной способности полученных окисленных лигнинов

является содержание карбоксильных кислотных групп в окисленных лигнинах.

В одном варианте исполнения полученный окисленный лигнин имеет содержание карбоксильных кислотных групп от 0,05 до 10 ммол/г, такое как от 0,1 до 5 ммол/г, такое как от 0,20 до 2,0 ммол/г, такое как от 0,40 до 1,5 ммол/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммол/г, в расчете на сухой вес компонента (а).

Еще один вариант описания содержания карбоксильных кислотных групп состоит в применении среднего содержания карбоксильных кислотных групп на макромолекулу лигнина согласно следующей формуле:

$$\text{Средняя СООН-функциональность} = (\text{молей СООН в целом}) / (\text{молей лигнина в целом})$$

В одном варианте исполнения полученный окисленный лигнин имеет среднее содержание карбоксильных кислотных групп более 1,5 групп на макромолекулу компонента (а), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп.

Способ III получения окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента для связующего материала и/или адгезива, применяемого в настоящем изобретении, могут быть получены способом, включающим приведение в контакт

- компонента (а), включающего один или более лигнинов,
 - компонента (b), включающего аммиак и/или один или более аминных компонентов, и/или любую их соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такого как гидроксид натрия и/или гидроксид калия,
 - компонента (с), включающего один или более окислителей,
 - необязательно, компонента (d) в форме одного или более пластификаторов,
- и исполнение стадии смешения/окисления, причем получают окисленную смесь, с последующей стадией окисления, причем окисленную смесь оставляют для продолжения реагирования в течение времени выдерживания от 1 секунды до 10 часов, такого как от 10 секунд до 6 часов, такого как от 30 секунд до 2 часов.

Компоненты (а), (b), (с) и (d) являются такими, как определено выше в разделе «Способ II получения окисленных лигнинов».

В одном варианте исполнения способ включает стадию предварительного смешения, в которой компоненты приводят в контакт друг с другом.

В стадии предварительного смешения могут быть приведены в контакт между собой 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 варианте осуществления изобретения возможно, что стадию предварительного смешения проводят как отдельную стадию, и после стадии предварительного смешения проводят стадию смешения/окисления. В таком варианте осуществления изобретения особенно предпочтительно приводить в контакт друг с другом

компонент (а) и компонент (b), и необязательно компонент (d) в стадии предварительного смешения. Затем в последующей стадии смешения/окисления к предварительной смеси, образованной в стадии предварительного смешения, добавляют компонент (с).

В еще одном примере изобретения возможно, что стадия предварительного смешения соответствует стадии смешения/окисления. В этом варианте осуществления изобретения смешивают компоненты, например, компонент (а), компонент (b) и компонент (с), и процесс окисления начинают в то же время. Возможно, что последующее время выдерживания проводят в том же устройстве, какое было использовано для выполнения стадии смешения/окисления. Такой вариант осуществления изобретения является особенно благоприятным, если компонент (с) представляет собой воздух.

Было найдено, что проведение стадии смешения/окисления с последующей стадией окисления, в которой предпочтительно не продолжают перемешивание реакционной смеси, скорость окисления можно регулировать очень эффективным путем. В то же время сокращаются расходы на исполнение способа, поскольку для стадии окисления, выполняемой после стадии смешения/окисления, требуется менее сложное оборудование.

Еще одно преимущество состоит в том, что окисленный лигнин, который получен, является особенно стабильным. Еще одно неожиданное преимущество заключается в том, что полученный лигнин является очень хорошо регулируемым в плане вязкости. Еще одно неожиданное преимущество состоит в том, что концентрация окисленного лигнина может быть очень высокой.

В одном варианте исполнения длительность выдерживания выбирают так, что реакцию окисления доводят до желательной степени завершения, предпочтительно до полной завершенности.

Система I для исполнения способа III

В одном варианте исполнения система для исполнения способа включает:

- по меньшей мере одно роторно-статорное устройство,
- один или более впускных каналов для воды и компонентов (а) и (b),
- один или многие выпускных каналов в роторно-статорном устройстве,
- по меньшей мере одно реакционное устройство, в частности, по меньшей мере одну реакционную трубу, которая размещена ниже по потоку в направлении технологического потока к одному или многим выпускным каналам.

В одном варианте исполнения система включает один или более впускных каналов для компонента (с) и/или компонента (d).

В одном варианте исполнения система включает устройство для предварительного смешения.

Устройство для предварительного смешения может включать один или более впускных каналов для воды, и/или компонента (а), и/или компонента (b), и/или компонента (с), и/или компонента (d).

В одном варианте осуществления изобретения устройство для предварительного смешения включает впускные каналы для воды и компонента (а) и компонента (b).

Возможно, что в стадии предварительного смешения компонент (с) также смешивают с тремя упомянутыми ингредиентами (водой, компонентом (а) и компонентом (b)). Тогда возможно, что устройство для предварительного смешения имеет дополнительный впускной канал для компонента (с). Если компонент (с) представляет собой воздух, возможно, что устройство для предварительного смешения сформировано открытым смесительным резервуаром так, что в этом случае компонент (с) уже приведен в контакт с другими компонентами (водой, компонентом (а) и компонентом (b)) через отверстие в резервуаре. Кроме того, в этом варианте осуществления изобретения возможно, что устройство для предварительного смешения необязательно включает впускной канал для компонента (d).

В одном варианте исполнения система сформирована таким образом, что впускные каналы для компонентов (а), (b) и (d) представляют собой впускные каналы устройства для предварительного смешения, в частности, открытого роторно-статорного устройства,

тем самым система, кроме того, включает дополнительное роторно-статорное устройство,

причем указанное дополнительное роторно-статорное устройство имеет впускной канал для компонента (с), и указанное дополнительное роторно-статорное устройство имеет выпускной канал для окисленного лигнина.

Возможно, что стадию предварительного смешения и стадию смешения/окисления проводят одновременно. В этом случае устройство для предварительного смешения и устройство для смешения/окисления представляют собой единое устройство, то есть, роторно-статорное устройство.

В одном варианте исполнения одно роторно-статорное устройство, используемое в способе согласно настоящему изобретению, включает статор с зубчатыми венцами, и ротор с зубом в зацеплении с зубом статора. В этом варианте исполнения роторно-статорное устройство имеет следующие признаки: между спицами ротора выступает направляющая воронка, которая концентрирует поток материала, поступающего сверху в центральную часть контейнера. Наружная поверхность направляющей воронки определяет кольцевой зазор, дросселирующий течение материала. На роторе предусмотрен подающий шнек, который подает материал в сторону рабочей части устройства. Направляющая воронка удерживает продукт в активной зоне устройства, и подающий шнек создает повышенное давление материала в центре.

Система II для исполнения способа III

В одном варианте исполнения система для исполнения способа включает:

- один или более впускных каналов для воды и компонентов (а) и (b),
- по меньшей мере одно устройство для смешения и окисления с одним или более выпускными каналами, и
- по меньшей мере один смеситель/теплообменник, который размещен ниже по потоку в направлении технологического потока по меньшей мере к одному или многим

выпускным каналам, в каковом случае смеситель/теплообменник включает устройство для регулирования температуры.

В одном варианте исполнения система включает дополнительные один или более впускных каналов для компонента (с) и/или компонента (d).

В одном варианте исполнения система включает устройство для предварительного смешения.

Устройство для предварительного смешения может включать один или более впускных каналов для воды, и/или компонента (а), и/или компонента (b), и/или компонента (с), и/или компонента (d).

В одном варианте осуществления изобретения устройство для предварительного смешения включает впускные каналы для воды и компонента (а) и компонента (b).

Возможно, что в стадии предварительного смешения компонент (с) также смешивают с тремя упомянутыми ингредиентами (водой, компонентом (а) и компонентом (b)). Тогда возможно, что устройство для предварительного смешения имеет дополнительный впускной канал для компонента (с). Если компонент (с) представляет собой воздух, возможно, что устройство для предварительного смешения сформировано открытым смесительным резервуаром так, что в этом случае компонент (с) уже приведен в контакт с другими компонентами (водой, компонентом (а) и компонентом (b)) через отверстие в резервуаре. Кроме того, в этом варианте осуществления изобретения возможно, что устройство для предварительного смешения необязательно включает впускной канал для компонента (d).

В одном варианте исполнения система сформирована таким образом, что впускные каналы для компонентов (а), (b) и (d) представляют собой впускные каналы открытого роторно-статорного устройства, тем самым система, кроме того, включает смеситель/теплообменник, имеющий впускной канал для компонента (с), и выпускной канал для окисленного лигнина.

Возможно, что стадию предварительного смешения и стадию смешения/окисления проводят одновременно. В этом случае устройство для предварительного смешения и устройство для смешения/окисления представляют собой единое устройство.

В одном варианте исполнения одно роторно-статорное устройство, используемое в способе согласно настоящему изобретению, включает статор с зубчатыми венцами, и ротор с зубом в зацеплении с зубом статора. В этом варианте исполнения роторно-статорное устройство имеет следующие признаки: между спицами ротора выступает направляющая воронка, которая концентрирует поток материала, поступающего сверху в центральную часть контейнера. Наружная поверхность направляющей воронки определяет кольцевой зазор, дросселирующий течение материала. На роторе предусмотрен подающий шнек, который подает материал в сторону рабочей части устройства. Направляющая воронка удерживает продукт в активной зоне устройства, и подающий шнек создает повышенное давление материала в центре.

Конечно, в качестве устройства для предварительного смешения могут быть также

применены другие устройства. Кроме того, возможно, что стадию предварительного смешения проводят в устройстве для смешения и окисления.

В одном варианте исполнения устройство для смешения и окисления представляет собой статический смеситель. Статический смеситель представляет собой устройство для непрерывного перемешивания материалов текучих сред без движущихся деталей. Одна конструкция статического смесителя представляет собой смеситель пластинчатого типа, и еще одно устройство общеизвестного типа состоит из смесительных элементов, содержащихся в цилиндрическом (трубчатом) или квадратном корпусе.

В одном варианте исполнения смеситель/теплообменник сформирован как многотрубный теплообменник со смесительными элементами. Смесительные элементы предпочтительно представляют собой фиксированные конструкции, через которые должна протекать смесь, тем самым происходит перемешивание в результате протекания через них. Смеситель/теплообменник может быть сформирован как реактор в режиме пробкового потока.

Примеры I

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

Количества ингредиентов, использованных согласно примеру IA, приведены в таблице IA 1.1 и IA 1.2.

Хотя крафт-лигнин растворим в воде при относительно высоком значении pH, известно, что при определенном процентном по весу содержании вязкость раствора будет резко возрастать. Как правило, представляется, что причиной возрастания вязкости является сочетание образования прочных водородных связей и взаимодействия π -электронов многочисленных ароматических циклов, присутствующих в лигнине. Для крафт-лигнина резкое возрастание вязкости наблюдалось при содержании около 21-22 вес.% в воде, и в представленном примере использовали 19 вес.% крафт-лигнина.

Водный раствор аммиака был использован как основание в стадии корректирования величины pH. Количество было фиксированным при 4 вес.%, в расчете на общий вес реакционной смеси. Значение pH после стадии корректирования величины pH и в начале окисления составляло 10,7.

Таблица IA2 показывает результаты элементного анализа на CHNS до и после окисления крафт-лигнина. Перед анализом образцы были подвергнуты тепловой обработке при 160°C для удаления адсорбированного аммиака. Анализ показал, что определенное количество азота становилось частью структуры окисленного лигнина во время процесса окисления.

Во время тестирования в группах экспериментов было определено, что для окисления является благоприятным добавление всего количества пероксида водорода на протяжении короткого интервала времени, в отличие от добавления пероксида водорода малыми порциями в течение длительного периода времени. В настоящем примере использовали 2,0 вес.% H_2O_2 , в расчете на общий вес реакционной смеси.

Окисление представляет собой экзотермическую реакцию, и при добавлении

пероксида отмечено повышение температуры. В этом примере температуру поддерживали при 60°C в течение трехчасовой реакции.

После окисления увеличилось количество функциональных групп лигнина на грамм образца, по определению методом ^{31}P ЯМР и титрования в водной среде. Приготовление образца для снятия ^{31}P ЯМР-спектра было выполнено с использованием 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,2,3-диоксафосфолана (TMDP) в качестве реагента фосфитилирования, и холестерина в качестве внутреннего стандарта. Были сняты ЯМР-спектры крафт-лигнина до и после окисления, и результаты обобщены в таблице IA3.

Изменение содержания COOH-групп было определено титрованием в водной среде и с использованием следующей формулы:

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

где V_{2s} и V_{1s} представляют предварительно установленные конечные объемы образца, тогда как V_{2b} и V_{1b} представляют объем для контрольного опыта. $C_{\text{кислота}}$ представляет 0,1М раствор HCl в этом случае, и m_s представляет вес образца. Значения, полученные титрованием в водной среде до и после окисления, показаны в таблице IA4.

Средняя COOH-функциональность может быть также количественно определена числом омыления, которое представляет количество мг KOH, необходимое для омыления 1 г лигнина. Такой способ можно найти в инструкции Американского общества нефтехимиков AOCS Official Method Cd 3-25.

Среднюю молекулярную массу также определяли до и после окисления с использованием колонки для гель-проникающей хроматографии PSS PolarSil с системой «диметилсульфоксид/вода» в качестве элюента (9:1 (объем/объем), с 0,05 М LiBr), и УФ-детектором при 280 нм. Комбинация концентрации COOH-групп и средней молекулярной массы также позволяла рассчитать среднее содержание карбоксильных кислотных групп на макромолекулу лигнина, и эти результаты показаны в таблице IA5.

Пример IV - масштабирование окисления лигнина в аммиаке пероксидом водорода до полужаводского масштаба

Окисление лигнина пероксидом водорода представляет собой экзотермический процесс, и значительное повышение температуры было отмечено при добавлении пероксида даже в лабораторном масштабе. Это, естественно, составляет проблему при масштабировании химических процессов, поскольку количество выделяемого тепла соотносится с размерами в третьей степени (по объему), тогда как охлаждение обычно возрастает с размерами только в квадратной степени (по площади). В дополнение, вследствие высокой вязкости липких промежуточных продуктов технологическое оборудование должно быть тщательно выбрано или спроектировано. Таким образом, масштабирование было тщательно разработано и выполнено в несколько этапов.

Первый этап масштабирования был выполнен от 1 л (лабораторный масштаб) до 9 л, с использованием профессионального смесителя из нержавеющей стали с очень

эффективным механическим перемешиванием. Масштабирование привело только к слегка более высокой конечной температуре, нежели полученная в лабораторном масштабе, что было отнесено на счет эффективного воздушного охлаждения реактора и медленного добавления пероксида водорода.

Следующий этап масштабирования был проведен в закрытом реакторе емкостью 200 л с эффективной водяной рубашкой и эффективной пропеллерной мешалкой. Масштаб в это время составлял 180 л, и пероксид водорода добавляли в две стадии с приблизительно 30-минутным интервалом. Это масштабирование оказалось относительно удачным, хотя довольно существенное пенообразование составляло определенную проблему вследствие высокой степени заполнения реактора. Для регулирования вспенивания на пену набрызгивали небольшое количество пеногасителя пищевого сорта. Наиболее важным было достижение регулируемой температуры, и с использованием внешнего водяного охлаждения были получены конечные температуры ниже 70°C.

Реакции в полупромышленном масштабе были проведены в реакторе емкостью 800 л с рубашкой водяного охлаждения и при перемешивании с использованием пропеллерной мешалки с двойными лопатками. 158 кг лигнина (UPM LignoBoost TM BioPiva 100) с содержанием сухого вещества 67 вес.% были измельчены для разрушения комков и суспендированы в 224 кг воды, и перемешаны с образованием однородной суспензии. При непрерывном перемешивании в реактор закачали 103 кг 25%-ного раствора аммиака в воде, и перемешивали в течение дополнительных 2 часов с образованием темного вязкого раствора лигнина.

К перемешиваемому раствору лигнина в течение 15 минут добавляли 140 кг 7,5 вес.% при температуре 20-25°C пероксида водорода. Температуру и уровень пены тщательно контролировали во время и после добавления пероксида водорода, и в охлаждающую рубашку подавали охлаждающую воду, чтобы поддерживать приемлемый уровень пены и повышение температуры менее 4°C в минуту, а также конечной температуры ниже 70°C. После того, как повышение температуры прекратилось, охлаждение отключили, и смесь продуктов перемешивали еще в течение дополнительных 2 часов перед переносом в транспортный контейнер.

На основе опытов с масштабированием можно было бы сделать вывод, что, даже если реакции являются экзотермическими, большая часть теплоты реакции фактически сбалансирована теплоемкостью воды, нагреваемой от комнатной температуры до около 60°C, и только последняя часть должна быть отведена охлаждением. Следует отметить, что благодаря этому, и ввиду короткого времени реакции, этот способ был бы идеальным для масштабирования и способа интенсификации с использованием реакторов непрерывного действия, таких как магистральные смесители, трубчатые реакторы или реакторы CSTR-типа (непрерывного действия с одновременным поступлением реагентов и выводением продуктов). Это обеспечивало бы хороший контроль температуры и более четко определенный реакционный процесс.

Испытания масштабированных партий показали, что полученный окисленный

лигнин имел свойства в соответствии с партиями, образованными в лаборатории.

Таблица IA 1.1

Количества материалов, использованных в форме их поставки:

Материал	Вес. %
Крафт-лигнин UPM BioPiva 100	28
H ₂ O ₂ , 30%-ный по весу раствор в воде	6,6
NH ₃ , 25%-ный по весу водный раствор	16
вода	49,4

Таблица IA 1.2

Количества использованного активного материала:

Материал	Вес. %
Крафт-лигнин	19
H ₂ O ₂	2
NH ₃	4
вода	75

Таблица IA 2

Элементный анализ крафт-лигнина до и после окисления:

Образец	N (вес. %)	C (вес. %)	H (вес. %)	S (вес. %)
Крафт-лигнин	0,1	64,9	5,8	1,7
Аммонийный окисленный крафт-лигнин	1,6	65,5	5,7	1,6

Таблица IA 3

Распределение функциональных групп в крафт-лигнине до и после окисления, полученное ³¹P ЯМР-методом:

Образец	Концентрация (ммол/г)		
	Алифатические OH	Фенольные OH	Кислотные OH
Крафт-лигнин	1,60	3,20	0,46
Аммонийный окисленный крафт-лигнин	2,11	3,60	0,80

Таблица IA 4

Содержание COOH-групп в ммол/г по определению титрованием в водной среде:

Образец	COOH-группы (ммол/г)
Крафт-лигнин	0,5
Аммонийный окисленный крафт-лигнин	0,9

Таблица IA 5

Таблица IA 5. Среднечисленная (M_n) и средневзвешенная (M_w) молекулярные массы, как определенные гель-проникающей хроматографией, выраженные в г/моль, вместе со средним содержанием карбоксильных кислотных групп на макромолекулу лигнина до и после окисления

Образец	M_n , г/моль	M_w , г/моль	Средняя COOH -функциональность
Крафт-лигнин	1968	21105	0,9
Аммонийный окисленный крафт-лигнин	2503	34503	2,0

Примеры II

В нижеследующих примерах были получены некоторые окисленные лигнины.

Были определены следующие свойства окисленных лигнинов:

Содержание твердых компонентов:

Содержание каждого из компонентов в данном растворе окисленного лигнина приведено в расчете на безводную массу компонентов, или как указано ниже.

Крафт-лигнин был поставлен фирмой UPM как продукт BioPival100™ в виде сухого порошка. 25%-ный раствор NH_4OH был приобретен у фирмы Sigma-Aldrich и использован в форме поставки. H_2O_2 , 30%-ный раствор (CAS № 7722-84-1) был приобретен у фирмы Sigma-Aldrich и использован в форме поставки, или с разбавлением водой. PEG 200 был приобретен у фирмы Sigma-Aldrich, и считался безводным для простоты, и был использован как есть. PVA (M_w 89000-98000, M_w 85000-124000, M_w 130000, M_w 146000-186000) (CAS № 9002-89-5) были приобретены у фирмы Sigma-Aldrich, и считались безводными для простоты, и были использованы как есть. Мочевина (CAS № 57-13-6) была приобретена у фирмы Sigma-Aldrich, и использована в форме поставки, или разбавлена водой. Глицерин (CAS № 56-81-5) был приобретен у фирмы Sigma-Aldrich, и считался безводным для простоты, и был использован как есть.

Твердые компоненты окисленного лигнина

Содержание окисленного лигнина после нагревания до 200°C в течение 1 часа обозначено как «сухой твердый материал», и указано как процентное содержание оставшегося веса после нагревания.

Дискообразные образцы каменной ваты (диаметр: 5 см; высота 1 см) были вырезаны из каменной ваты и подвергнуты предварительному нагреванию при 580°C в течение по меньшей мере 30 минут, для удаления всех органических компонентов. Твердые вещества связующей смеси были измерены распределением образца связующей смеси (приблизительно 2 г) на термически обработанном диске каменной ваты в контейнере из оловянной фольги. Вес контейнера из оловянной фольги, содержащего диск каменной ваты, определили до и сразу после добавления связующей смеси. Изготовили два таких содержащих связующую смесь диска каменной ваты в контейнерах из оловянной фольги, и

затем нагревали их при 200°C в течение 1 часа. После охлаждения и выдерживания при комнатной температуре в течение 10 минут образцы взвесили, и содержание твердых материалов рассчитали как среднее значение из двух результатов.

Содержание COOH-групп

Изменение содержания COOH-групп также определили титрованием в водной среде и с использованием следующей формулы:

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

где V_{2s} и V_{1s} представляют предварительно установленные конечные объемы образца, тогда как V_{2b} и V_{1b} представляют объем для контрольного опыта. $C_{\text{кислота}}$ представляет 0,1М раствор HCl в этом случае, и m_s, g представляет вес образца.

Способ получения окисленного лигнина:

1) Воду и лигнин смешали в 3-горлой стеклянной круглодонной колбе в водяной бане при комнатной температуре (20-25°C) во время перемешивания, соединенной с холодильником и устройством регистрации температуры. Перемешивание проводили в течение 1 часа.

2) Добавили аммиак 1 порцией при перемешивании.

3) Повышали температуру до 35°C нагреванием, если слегка экзотермическая реакция с аммиаком не обеспечивала повышения температуры.

4) Измеряли значение pH.

5) Добавили пластификатор PEG200 и перемешивали в течение 10 минут.

6) После того, как лигнин полностью растворился после приблизительно 1 часа, медленно одной порцией добавили 30%-ный H_2O_2 .

7) Экзотермическая реакция при добавлении H_2O_2 повысила температуру в стеклянной круглодонной колбе - если температура реакционной смеси была ниже 60°C, температуру повышали до 60°C, и образец выдерживали при 60°C в течение 1 часа.

8) Затем круглодонную колбу извлекли из водяной бани и оставили остывать до комнатной температуры.

9) Отобрали образцы для определения содержания сухого твердого материала, COOH, вязкости, плотности и pH.

Композиции окисленного лигнина

Далее приведены кодовые номера примера окисленного лигнина, соответствующие кодовым номерам, использованным в Таблице II.

Пример ПА

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворили в 149,0 г воды при 20°C, и добавили 13,3 г 25%-ного NH_4OH , и перемешивали в течение 1 часа на магнитной мешалке, после чего медленно добавили 16,8 г 30%-ого H_2O_2 при перемешивании. Температуру повысили до 60°C в водяной бане. После 1 часа окисления водяную баню охладили, и тем самым остановили реакцию. Полученный материал анализировали на COOH, содержание сухого

твёрдого материала, pH, вязкость и плотность.

Пример ПЕ

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворили в 88,8 г воды при 20°C, и добавили 13,3 г 25%-ного NH_4OH , и перемешивали в течение 1 часа на магнитной мешалке. Добавили PEG 200, 22,8 г, и перемешивали в течение 10 минут, после чего медленно добавили 16,7 г 30%-ого H_2O_2 при перемешивании. Температуру повысили до 60°C в водяной бане. После 1 часа окисления водяную баню охладили, и тем самым остановили реакцию. Полученный материал анализировали на COOH , содержание сухого твёрдого материала, pH, вязкость и плотность.

Пример ПС

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворили в 57,1 г воды при 20°C, и добавили 13,3 г 25%-ного NH_4OH , и перемешивали в течение 1 часа с использованием механической мешалки, после чего медленно добавили 16,6 г 30%-ого H_2O_2 при перемешивании. Температуру повысили до 60°C в водяной бане. После 1 часа окисления водяную баню охладили, и тем самым остановили реакцию. Полученный материал анализировали на COOH , содержание сухого твёрдого материала, pH, вязкость и плотность.

Пример ПФ

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворили в 57,1 г воды при 20°C, и добавили 13,3 г 25%-ного NH_4OH , и перемешивали в течение 1 часа с использованием механической мешалки. Добавили PEG 200, 19,0 г, и перемешивали в течение 10 минут, после чего медленно добавили 16,6 г 30%-ого H_2O_2 при перемешивании. Температуру повысили до 60°C в водяной бане. После 1 часа окисления водяную баню охладили, и тем самым остановили реакцию. Полученный материал анализировали на COOH , содержание сухого твёрдого материала, pH, вязкость и плотность.

Начальный лигнин, конц. Весовая доля водного раствора	0,32	1,1	**	450,5	9,5	18,2	0	0	0	Мочевина (25 вес.%, раствор в воде)
COOH, ммол/г	0,44	0,9	***	25000	9,5	27,1	0	0	0	Глицерин
Внешний вид	0,55	0,9	*	выше 100000	9,5	30,5	0	0	0	Сорбит
Вязкость, 20°C, сП	0,80	0,8	*	выше 100000	9,5	40,1	0	0	0	Сухой твердый материал в %, 200°C, 1 час
	0,44	0,8	***	15000	9,5	26,5	0	0	0	pH
	0,55	1,9	***	25000	9,5	33	0	0	0	
	0,80	-	***	50000	9,5	40,3	0	0	0	
	0,44	-	***	15000	9,5	28,2	0	0	0	
	0,55	-	***	25000	9,5	34,4	0	0	0	
	0,80	-	***	50000	9,5	46,3	0	0	0	
	0,44	-	***	15000	9,5	25,1	0	0	3,2	
	0,55	-	***	25000	9,5	30,2	0	0	3,8	
	0,80	-	***	50000	9,5	40,2	0	0	5,0	
	0,44	-	***	15000	9,5	25,3	0	16,0	0	
	0,55	-	***	25000	9,5	29,3	0	21,0	0	
	0,80	-	***	50000	9,5	40,3	0	30,0	0	
	0,44	-	***	15000	9,5	25,3	16,0	0	0	
	0,55	-	***	25000	9,5	30,5	21,0	0	0	
	0,80	-	***	50000	9,5	38,8	30,0	0	0	

[*] неоднородный черный густой раствор; [******]черный раствор;
[*******] однородный черный густой раствор.

Пример III:

Смешали 8,5 л горячей воды (50°C) и 1,9 л NH_4OH (24,7%-ного), после чего медленно добавили 9,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 10 минут при интенсивном перемешивании (660 об/мин, 44 Гц).

Температура повысилась вследствие высоких сдвиговых нагрузок. Через 30 минут добавили 4 л горячей воды, и материал перемешивали в течение дополнительных 15 минут перед добавлением оставшейся части горячей воды (5 л). Отобрали образцы для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерений величины pH.

Эту предварительную смесь затем перенесли в роторно-статорное устройство и устройство для проведения реакции, где было выполнено окисление с использованием H_2O_2 (17,5 об.%). Устройство для проведения реакции, использованное в этом случае, имеет, по меньшей мере частично, реакционную трубу и реакционный резервуар. Дозирование предварительной смеси составляло 150 л/час, и H_2O_2 дозировали с расходом 18 л/час.

В данном случае использовали роторно-статорное устройство Cavitron CD1000 для проведения стадии смешения/окисления. Роторно-статорное устройство действовало со скоростью 250 Гц (с окружной скоростью 55 м/сек), с противодавлением 2 бар (0,2 МПа). Время выдерживания в реакционной трубе составляло 3,2 минуты, и в реакционном резервуаре 2 часа.

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

Конечный продукт анализировали на содержание COOH -групп, сухого твердого материала, pH, вязкость и остаточное количество H_2O_2 .

Таблица III:

Пример	Сухой твердый материал, 200°C, 1 час, %	COOH , ммол/г твердых веществ	pH	Вязкость
III	22,3	1,13	9,6	средняя

Пример IV:

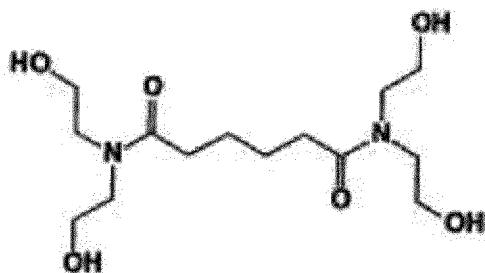
Смешали 484 л горячей воды (70°C) и 47,0 л NH_4OH (24,7%-ного), и после этого медленно добавляли 224,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 15 минут при интенсивном перемешивании. Отобрали образцы для анализов нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерений величины pH.

Эту предварительную смесь затем перенесли в статический смеситель и смеситель/теплообменник, где проводили окисление с использованием H_2O_2 (35 об.%). Дозирование предварительной смеси составляло 600 л/час, и H_2O_2 дозировали с расходом 17,2 л/час. Время выдерживания в смесителе/теплообменнике составляло 20 минут.

Температура смеси во время стадии окисления повышалась до 95°C.

Конечный продукт анализировали на содержание COOH -групп, сухого твердого материала, pH, вязкость и остаточное количество H_2O_2 .

Связующий материал был получен на основе этого AOL: 49,3 г AOL (19,0% твердых веществ), 0,8 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 2,4 г PEG200 (100% твердых веществ) смешали с 0,8 г воды для получения 19% твердых веществ; и затем использовали для испытания механических свойств в стержневых испытаниях.



Primid XL-552

Стержневые испытания

Механическую прочность связующих материалов тестировали в стержневом испытании. Для каждого связующего материала изготовили 16 стержней из смеси связующего материала и порциями каменной ваты из процесса прядения каменной ваты.

Образец этого связующего раствора, имеющего 15% сухого твердого материала (16,0 г), тщательно смешали с порциями (80,0 г). Затем полученной смесью заполнили четыре желобка в форме из термостойкого силикона для получения маленьких стержней (4×5 желобков на форму; верхний размер желобка: длина=5,6 см, ширина=2,5 см; нижний размер желобка: длина=5,3 см, ширина=2,2 см; высота желобка=1,1 см). Затем смеси, помещенные в желобки, спрессовали плоским металлическим стержнем подходящего размера для формирования ровных поверхностей стержней. Этим путем изготовили 16 стержней из каждого связующего материала. Затем полученные стержни отвердили при 200°C. Длительность отверждения составляла 1 час. После охлаждения до комнатной температуры стержни осторожно извлекли из контейнеров. Пять из стержней были выдержаны в водяной бане при 80°C в течение 3 часов.

После высушивания в течение 1-2 дней состаренные образцы, а также пять несостаренных стержней, были разрушены в 3 точках испытанием на изгиб (скорость испытания: 10,0 мм/мин; уровень излома: 50%; номинальная прочность: 30 Н/мм²; дистанция опоры: 40 мм; максимальный прогиб 20 мм; номинальный модуль упругости 10000 Н/мм²;) на приборе Bent Tram, для исследования механической прочности их. Стержни были помещены в прибор «верхней поверхностью» вверх (то есть, поверхностью с размерами длины=5,3 см, ширины=2,5 см).

Название образца	Характеристики AOL			Стержневые испытания	
	Твердые материалы, 200°C, 1 час, %	COOH (ммол/г твердых веществ)	Вязкость	Начальная прочность (кН)	Прочность после состаривания (кН)
Пример IV	17,7	1,69	низкая	0,28	0,11

Фигуры

Фигура 1 показывает фрагмент возможной структуры лигнина.

Фигура 2 показывает примеры прекурсоров лигнина и общие межблочные связи.

Фигура 3 показывает по меньшей мере четыре группы технических лигнинов, имеющих в продаже на рынке.

Фигура 4 показывает обобщение свойств некоторых технических лигнинов.

Фигура 5 показывает перспективный вид изоляционного изделия согласно изобретению;

Фигура 6 представляет схематическую иллюстрацию способа согласно изобретению вплоть до стадии отверждения в печи;

Фигура 5 показывает изоляционное изделие 1, сформированное из MMVF-войлочного слоя 2. На своей нижней стороне войлочный слой снабжен первой облицовкой 3. Первая облицовка 3 может иметь влагостойкие свойства. Облицовка 3 присоединена к MMVF-войлочному слою 2 посредством адгезивного слоя 4. В этом конкретном варианте исполнения, хотя это не является существенным в изобретении, на своей верхней стороне MMVF-войлочный слой 2 снабжен слоем 5 адгезива. Этот адгезивный слой 5 использован для фиксирования изоляционного изделия на изолируемом объекте. Чтобы упростить хранение и перевозку, на адгезивном слое 5 размещена удаляемая вторая облицовка 6, снабженная слоем из термостойкого силиконового материала. Здесь следует отметить, что адгезивный слой пролегает на коротком расстоянии от края изоляционного изделия, чтобы облегчить отделение покровного листа.

Изготовление такого изоляционного изделия может быть выполнено следующим образом, как показано в Фигуре 6.

MMVF-войлочный слой 2 получают путем воздушной укладки MMVF-ленты со связующим материалом, и уплотнением ее (не показано). Исходя из этого MMVF-войлочного слоя 2, подаваемого ленточным конвейером, размещенным на рольганге 7, сначала подают количество адгезива посредством распылительного устройства 11, снабженного соплами, и напыляют в форме адгезивной композиции, как определено в изобретении, на первую облицовку 3, подаваемую с рулона, которая в этом случае является гибкой, и, например, может иметь форму слоя текстильного или нетканого стеклянного

покровного слоя, ткани, пленки, пластика, или их комбинации. Первую облицовку 3 размещают на нижней стороне MMVF-войлочного слоя 2 с использованием валика 10.

Затем на верхней стороне MMVF-войлочного слоя 2 с помощью валика 9 размещают второй облицовочный слой 6 в форме теплостойкой силиконовой PE-пленки. Как описано для облицовочного слоя 3, и опять же, исходя из MMVF-войлочного слоя 2, подаваемого ленточным конвейером, размещенным на рольганге 7, адгезив 4 адгезивного слоя 5, используемого для фиксирования изоляционного изделия на изолируемых объектах, наносят посредством распылительного устройства 8 на основную поверхность войлочного слоя 2.

Адгезив для первой облицовки 3 и связующий материал для MMVF-матрицы затем отверждают традиционным способом, пропуская MMVF-войлочного слоя через вулканизационную печь (не показана).

Примеры

Провели тестирование для определения прочности на отслаивание стеклянного покровного слоя, который был нанесен на акустический MMVF-элемент с использованием адгезива, как требуется в пункте 1 формулы изобретения. Изоляционное изделие представляло собой изоляционное изделие, используемое в изделиях для изоляции плоских крыш, имеющее свойства, определенные ниже в Таблице 1:

Таблица 1

Плотность покровного слоя из MMVF в матрице, включающей связующий материал, кг/м ³	Потеря на угар покровного слоя из MMVF, связанного связующим материалом, %	Связующая композиция	Стеклянный покровный слой
145	3,8	Смотри подробности ниже	I50U (фирмы Owens Corning). Базовый вес 50 г/м ² , содержание связующего материала 18% (модифицированная мочевиноформальдегидная смола)

Определение LOI (содержания связующего материала) выполняют согласно патентному документу DS/EN13820:2003, «Определение содержания органического материала», где содержание связующего материала определяют как количество органического материала, выжигаемого при данной температуре, здесь с использованием (590±20°C), в течение по меньшей мере 10 минут или более, до постоянной массы.

Определение потери на угар состоит в применении по меньшей мере 10 г ваты, соответственно 8-20 вырезам (минимум 8 вырезам), выполненным равномерно распределенными по испытательному образцу с использованием сверла для пробки, обеспечивая включение всей толщины изделия.

Прочность на отслаивание определяют следующим образом:

Измерение адгезии покровного слоя проводят с использованием металлического пуансона шириной 5 см и малого ручного груза с крючком [г].

Метод измерения:

помещают изделие на ровную гладкую поверхность, используют лезвие, срезают поверхность покровного слоя на длину приблизительно 50 см, присоединяют оторванный конец к зажиму динамометра и дергают.

В то же время нужно считывать максимальное и минимальное отклонение стрелки на шкале.

Результаты

		По направлению длины (г)	По поперечному направлению (г)
Панель 1	A	151	
	B		141
	C	145	
	D		103
Панель 2	A	252	
	B		116
	C	101	
	D		134
	Среднее значение	159	127

Как правило, считается, что для промышленного производства необходима прочность на отслаивание по меньшей мере 100 г. Можно видеть, что изделия согласно изобретению вполне соответствуют стандарту.

Подробности связующей композиции:

3267 кг воды загружают в реактор емкостью 6000 л, и затем добавляют 287 кг водного аммиака (24,7%-ного). Затем 1531 кг лигнина UPM BioPiva 100 медленно добавляют на протяжении периода времени от 30 минут до 45 минут. Смесь нагревают до 40°C, и выдерживают при этой температуре в течение 1 часа. После 1 часа проводят проверку наличия нерастворенного лигнина. Это может быть сделано проверкой раствора на стеклянной пластинке или прибором Хегмана. Нерастворенный лигнин виден как мелкие частицы в коричневом связующем материале. Во время стадии растворения раствор лигнина будет изменять цвет от коричневого до блестящего черного.

После полного растворения лигнина добавляют 1 литр пеногасителя (Skumdæmper 11-10 от NCA-Verodan). Температуру партии поддерживают при 40°C.

Затем начинают добавление 307,5 кг 35%-ного пероксида водорода. Пероксид водорода дозируют со скоростью 200-300 литров/час. Первую половину пероксида водорода добавляют со скоростью 200 л/час, после чего скорость дозирования увеличивают до 300 литров/час.

Во время добавления пероксида водорода температуру реакционной смеси регулируют нагреванием или охлаждением таким образом, что достигают конечной температуры реакции 65°C.

После 15 минут протекания реакции при 65°C реакционную смесь охлаждают до температуры ниже 50°C. Тем самым получают смолу, имеющую COOH-значение 1,2 ммол/г твердых веществ.

Из этой смолы с аммонийным окисленным лигнином (AOL) получили связующий материал добавлением 270 кг полиэтиленгликоля 200 и 281 кг 31%-ного раствора Primid XL-552 (β -гидроксиалкиламида) в воде.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения изоляционного изделия, причем способ включает:
 - обеспечение войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон (MMVF) в матрице, включающей связующий материал, причем войлочный слой из искусственных стекловидных волокон включает по меньшей мере одну основную поверхность;
 - обеспечение облицовки;
 - фиксирование облицовки по меньшей мере на одной основной поверхности войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон с использованием адгезива; и
 - отверждение адгезива, причем адгезив: представляет собой водную композицию, включающую:
 - компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
 - компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
 - компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.
2. Способ по п. 1, в котором облицовка выбрана из текстильных или нетканых покровных слоев из стекловолокна или тканей, холстов, жгутов из стекловолокна (ровингов), шелков из стекловолокна, тканей из стеклянных нитей, сложнополиэфирных лент из фильерного нетканого материала, испарительных мембран, паронепроницаемых барьеров, кровельных пленочных гидроизоляционных материалов, и ветро-влагозащитных мембран.
3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором облицовка представляет собой нетканый покровный слой из стекловолокна, имеющий удельный вес на единицу площади в диапазоне от 30 до 150 г/м².
4. Способ по п. 1 или п. 2, в котором облицовка представляет собой нетканый покровный слой из стекловолокна с минеральным покрытием, имеющий удельный вес на единицу площади в диапазоне от 150 до 350 г/м².
5. Способ по п. 1 или п. 2, в котором облицовка представляет собой шелковое покрытие из стекловолокна или ткань из стеклянных нитей, имеющие удельный вес на единицу площади в диапазоне от 90 до 180 г/м².
6. Способ по любому предшествующему пункту, в котором облицовка имеет по меньшей мере одну основную поверхность, и способ включает нанесение адгезива на основную поверхность облицовки и/или на войлочный слой, и затем нанесение указанной основной поверхности облицовки на основную поверхность войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон.
7. Способ по любому предшествующему пункту, включающий нанесение адгезива напылением.
8. Способ по любому предшествующему пункту, в котором стадию отверждения адгезива проводят при температуре от 100 до 300°C, предпочтительно от 170 до 270°C, предпочтительно от 180 до 250°C, предпочтительно от 190 до 230°C.
9. Способ по любому предшествующему пункту, в котором стадию фиксирования облицовки по меньшей мере на одной основной поверхности войлочного слоя проводят,

когда связующий материал для MMVF не отвержден, и в стадии отверждения адгезива также происходит отверждение связующего материала в матрице из MMVF.

10. Способ по любому из п.п. 1-8, в котором стадию фиксирования облицовки по меньшей мере на одной основной поверхности войлочного слоя проводят после отверждения связующего материала для MMVF.

11. Способ по любому предшествующему пункту, в котором войлочный слой имеет плотность в диапазоне от 20 до 200 кг/м³.

12. Способ по любому предшествующему пункту, в котором потеря на угар (LOI) войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон, связанных связующим материалом, составляет величину в пределах диапазона от 0,5 до 8 вес.%, предпочтительно от 2 до 5 вес.%.

13. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изоляционное изделие имеет толщину в диапазоне от 20 до 400 мм.

14. Способ по любому предшествующему пункту, в котором адгезив наносят в количестве от 40 до 400 г/м², предпочтительно от 50 до 200 г/м², более предпочтительно от 60 до 150 г/м² жидкого адгезива.

15. Способ по любому предшествующему пункту, причем способ дополнительно включает нанесение покрытия на облицовку после фиксирования облицовки на войлочном слое.

16. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изоляционное изделие выбрано из группы, состоящей из внешнего фасада, вентилируемого фасада, изоляционного изделия для потолка в помещении, изоляционного изделия для стен в помещении, изоляционного изделия для крыши, звукопоглощающего изделия для вентиляционного воздуховода или канала.

17. Способ по любому предшествующему пункту, в котором связующий материал в войлочном слое из искусственных стекловидных волокон (MMVF) представляет собой связующую композицию, которая перед отверждением представляет собой водную композицию, включающую:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

18. Способ получения изоляционного изделия, причем способ включает:

обеспечение войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон (MMVF) в матрице, включающей неотвержденный связующий материал, причем войлочный слой из искусственных стекловидных волокон включает по меньшей мере одну основную поверхность;

обеспечение облицовки;

нанесение облицовки по меньшей мере на одну основную поверхность войлочного слоя из искусственных стекловидных волокон; и отверждение связующего материала, чтобы зафиксировать облицовку на основной поверхности, причем связующий материал

представляет собой водную связующую композицию, включающую:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

19. Способ по п. 18, имеющий любой из дополнительных признаков, перечисленных в п.п. 2-5, 11-13, 15 и 16.

20. Способ по п. 18, в котором стадию отверждения связующего материала проводят при температуре от 100 до 300°C, предпочтительно от 170 до 270°C, предпочтительно от 180 до 250°C, предпочтительно от 190 до 230°C.

21. Изоляционное изделие, полученное способом по любому из п.п. 1-20.

22. Изоляционное изделие, включающее изоляционный элемент, который представляет собой войлочный слой из искусственных стекловидных волокон (MMVF), связанных связующим материалом, причем войлочный слой из искусственных стекловидных волокон включает по меньшей мере одну основную поверхность, и включает облицовку, причем облицовка зафиксирована по меньшей мере на одной основной поверхности изоляционного элемента адгезивом, причем адгезив перед отверждением представляет собой водную адгезивную композицию, включающую:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

23. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых компонент (i) находится в форме одного или более аммонийных окисленных лигнинов (AOL).

24. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых компонент (ii) включает один или более сшивающих агентов, выбранных из β -гидроксикарбамидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

25. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых компонент (ii) включает

- один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или
- один или более сшивающих агентов в форме жирных амидов; и/или
- один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из диметоксиэтаналя, гликолевого альдегида, глиоксалево́й кислоты; и/или
- один или более сшивающих агентов, выбранных из сложнополиэфирных полиолов, таких как поликапролактон, и/или
- один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС); и/или
- один или более сшивающих агентов в форме алифатических полифункциональных карбодиимидов; и/или
- один или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина

(НМММ).

26. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых водная адгезивная и/или связующая композиция включает компонент (ii) в количестве от 1 до 40 вес.%, таком как от 4 до 20 вес.%, таком как от 6 до 12 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

27. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых компонент (iii) включает один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, простых полиэфиров, гидрированных сахаров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, полимеров на акриловой основе со свободными карбоксильными группами, и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксильными группами.

28. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых компонент (iii) включает

- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алифатических спиртов, одноатомных спиртов, таких как пентанол, стеариловый спирт; и/или
- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, такие как этоксилаты бутанола, такие как бутокситригликоль; и/или
- один или более пластификаторов в форме пропиленгликолей; и/или
- один или более пластификаторов в форме сложных эфиров гликолей; и/или
- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из адипинатов, ацетатов, бензоатов, циклобензоатов, цитратов, стеаратов, сорбатов, себацинатов, азелаинатов, бутиратов, валератов; и/или
- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из фенольных производных, таких как алкил- или арилзамещенные фенолы; и/или
- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из силанолов, силоксанов; и/или
- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, сульфонов, таких как алкиларилсульфонаты, таких как алкил, и/или
- сульфонов, фосфаты, такие как триполифосфаты; и/или
- один или более пластификаторов в форме оксикислот; и/или
- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамид, амиды жирных кислот, такие как амиды таллового масла; и/или
- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из

четвертичных аммониевых соединений, таких как триметилглицин, хлорид дистеарилдиметиламмония; и/или

- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из растительных масел, таких как касторовое масло, пальмовое масло, льняное масло, талловое масло, соевое масло; и/или

- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из гидрированных масел, ацелированных масел; и/или

- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из метиловых сложных эфиров кислот; и/или

- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкилполиглюкозидов, глюконамидов, аминоклюкозамидов, сложных эфиров сахаров, сложных эфиров сорбитана; и/или

- один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля.

29. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых компонент (iii) присутствует в водной адгезивной и/или связующей композиции в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

30. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых водная адгезивная и/или связующая композиция включает дополнительный компонент (iv) в форме одного или более связующих веществ, таких как органофункциональные силаны.

31. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых водная адгезивная и/или связующая композиция дополнительно включает компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы аммиака, аминов, или любых их солей.

32. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, в которых водная адгезивная и/или связующая композиция включает дополнительный компонент в форме мочевины, в частности, в количестве от 5 до 40 вес.%, таком как от 10 до 30 вес.%, таком как от 15 до 25 вес.%, в расчете на сухой вес компонента (i).

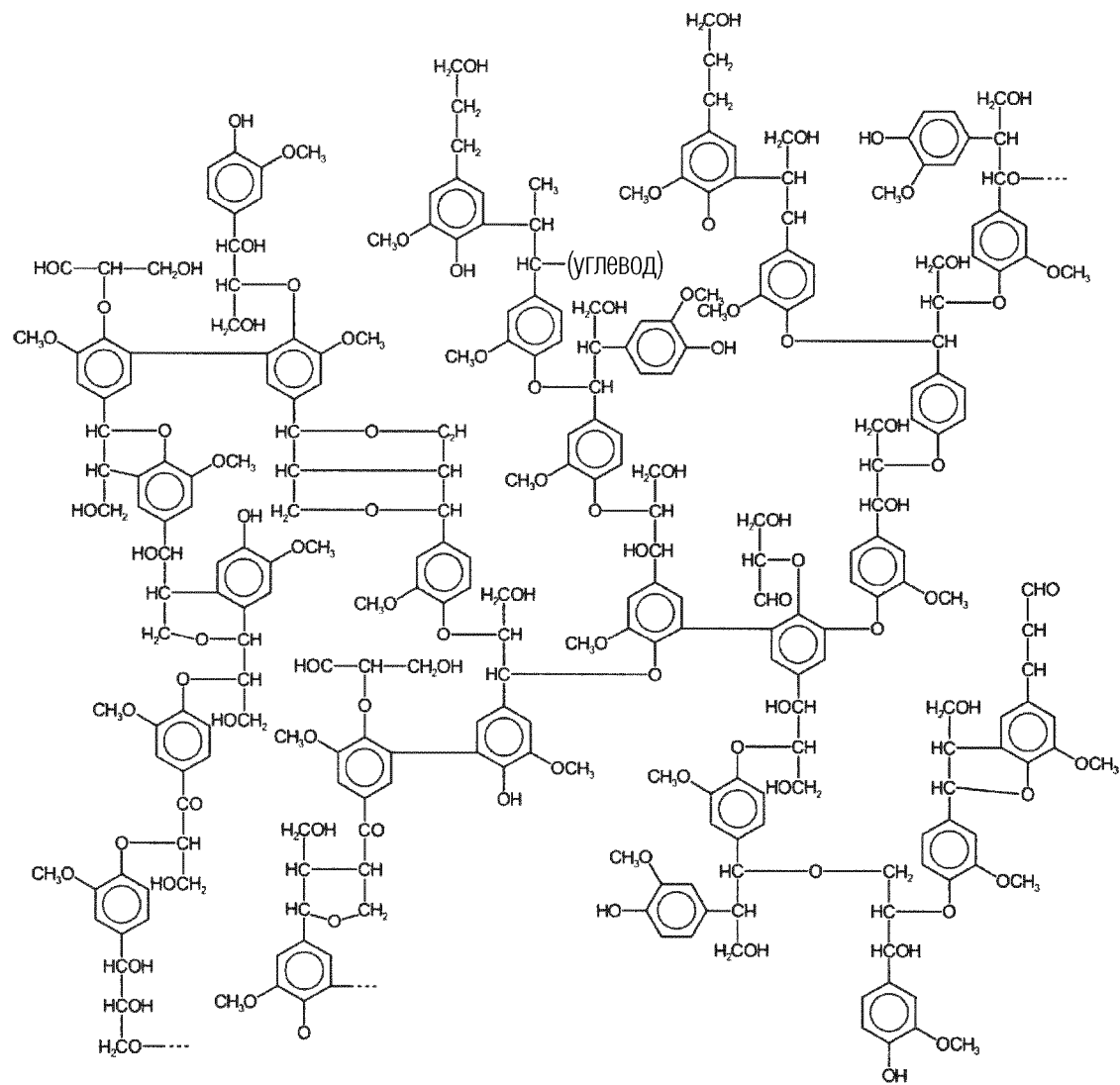
33. Способ или изделие по любому предшествующему пункту, состоящее по существу из

- компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонента (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонента (iii) в форме одного или более пластификаторов;
- компонента (iv) в форме одного или более связующих веществ, таких как органофункциональные силаны;
- необязательно, компонента в форме одного или более соединений, выбранных из группы аммиака, аминов, или любых их солей;
- необязательно, компонента в форме мочевины;
- необязательно, компонента в форме более реакционноспособных или

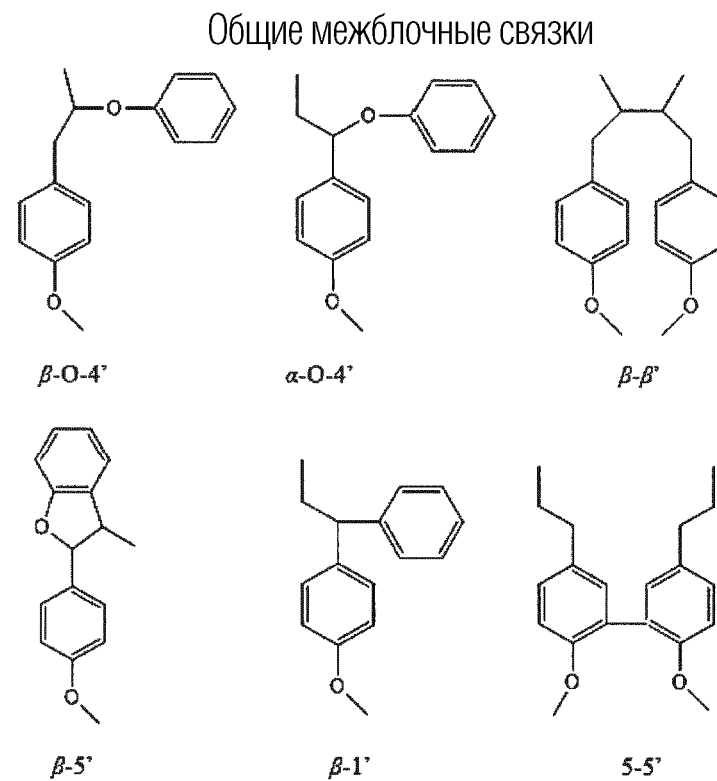
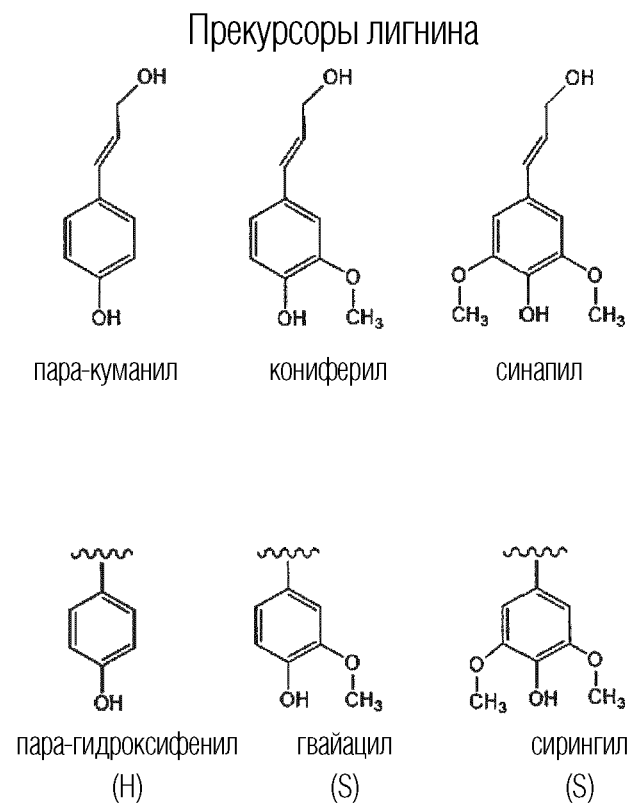
нереакционноспособных силиконов;

- необязательно, углеводородного масла;
- необязательно, одного или более поверхностно-активных веществ;
- воды.

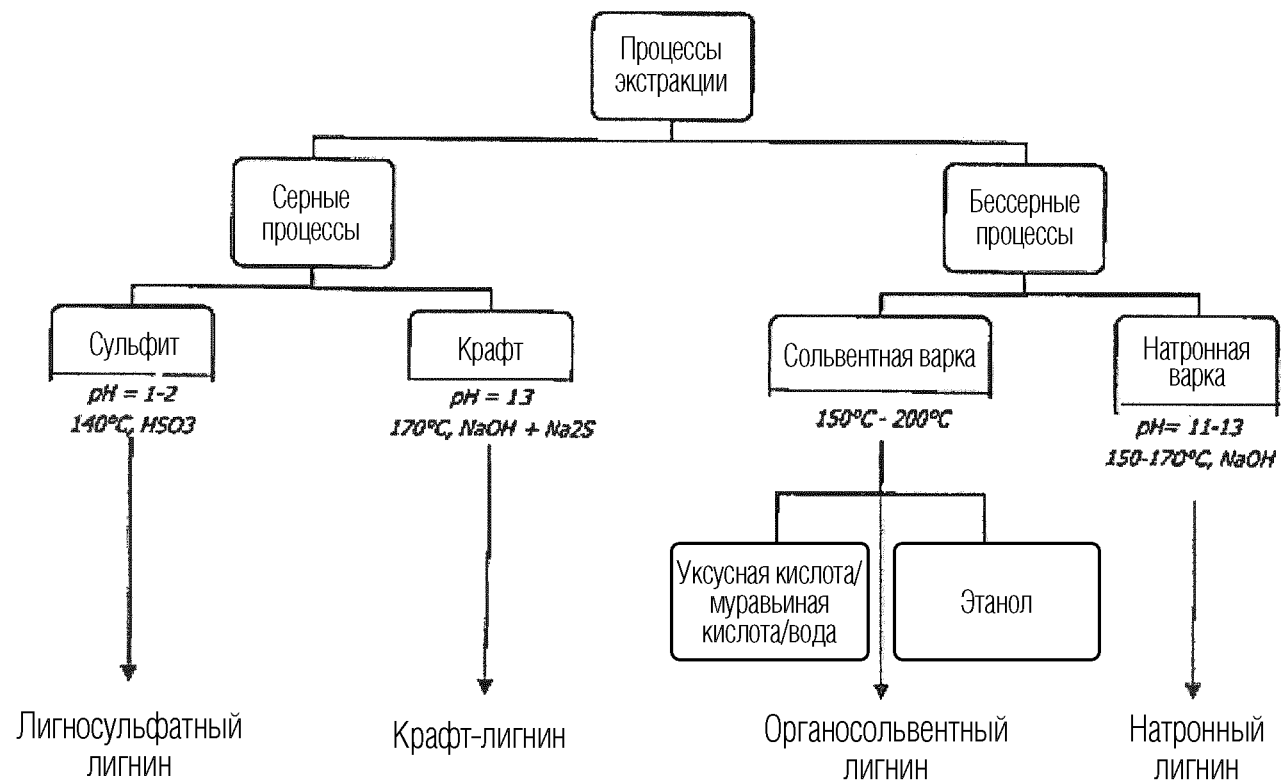
По доверенности



ФИГ. 1



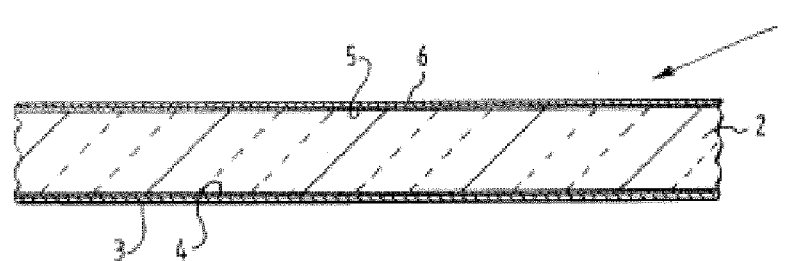
ФИГ. 2



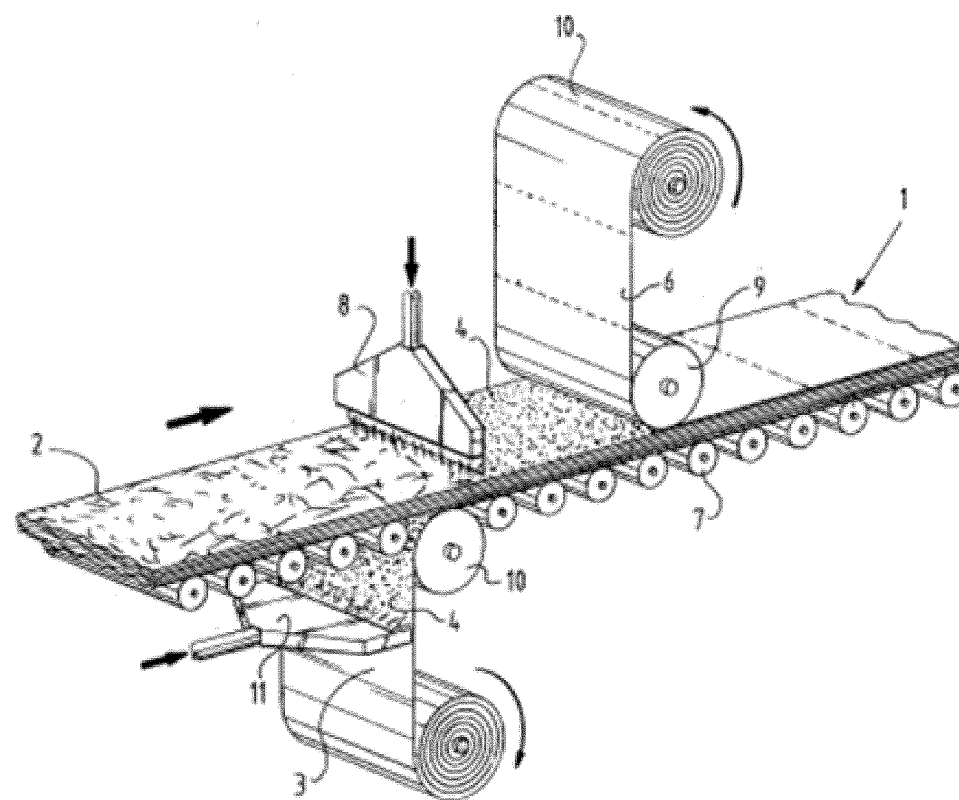
ФИГ. 3

Свойства технических лигнинов				
Тип лигнина	Лигносulfонаты		Бессерные лигнины	
	Крафт	Лигносulfат	Натронный	Органосольвентный
Сырьевые материалы	Мягкая древесина Твердая древесина	Мягкая древесина Твердая древесина	Однолетние растения	Мягкая древесина, Твердая древесина, Однолетние растения
Растворимость	Щелочь, Органические растворители	Вода	Щелочь	Широкий диапазон органических растворителей
Среднечисленная молекулярная масса (M_n -г/мол ⁻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. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6