(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202292811 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.01.13

(22) Дата подачи заявки
2020.04.03

(51) Int. Cl. ***C03C 25/10*** (2018.01)
D04H 1/4209 (2012.01)
D04H 1/587 (2012.01)
D04H 1/64 (2012.01)

(54) СПОСОБ ВЫРАЩИВАНИЯ РАСТЕНИЙ

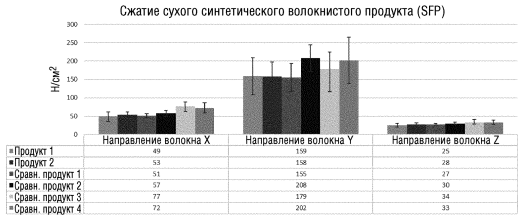
(86) **PCT/EP2020/059653**
(87) **WO 2021/197631 2021.10.07**

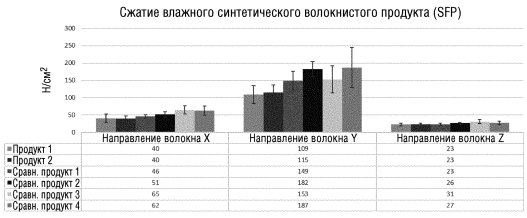
(71) Заявитель:
РОКВУЛ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Янссен Франк Хендрикус Петер, Йоханссон Дорте Бартник, Николич Мирослав (DK)

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

(57) Изобретение относится к способу выращивания растений в изделии в виде связанной ростовой подложки, причем способ включает обеспечение по меньшей мере одного изделия связанной ростовой подложки, включающего искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией; размещение одного или более семян, саженцев, черенков или растений в контакте с изделием связанной ростовой подложки; полив изделия ростовой подложки; причем водная связующая композиция 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.





202292811 A1

202292811 A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-576031EA/019

СПОСОБ ВЫРАЩИВАНИЯ РАСТЕНИЙ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу выращивания растений в связанной ростовой подложке, к изделию в форме связанной ростовой подложки, и к применению связанной ростовой подложки.

Уровень техники

На протяжении многих лет было известо выращивание растений в связанных ростовых подложках, сформированных из искусственных стекловидных волокон (MMVF). MMVF-изделия для этой цели, которые обычно образованы как связанные вкладыш, блок или плита, как правило, включают связующий материал, чтобы обеспечивать структурную целостность изделия.

Ранее в течение длительного времени основными связующими материалами были фенолформальдегидные смолы и карбамидофенолформальдегидные смолы, такие, как раскрытые в патентных документах WO2009/090053, WO2008/009467, WO2008/009462, WO2008/009461, WO2008/009460 и WO2008/009465. Эти связующие материалы являются экономичными в производстве и проявляют превосходные характеристики в плане механической обработки, которые весьма важны для подложек для выращивания растений благодаря применению автоматизированного оборудования при обращении с ними и большому количеству воды, удерживаемой в подложке. Нежелательно, чтобы подложка становилась поврежденной во время ее применения, и чтобы подложка утрачивала свою жесткость и форму, когда удерживает воду.

Однако существующее и предложенное законодательство, направленное на сокращение или устранение эмиссии формальдегида, привело к разработке не содержащих формальдегид связующих материалов, таких, как раскрытые в патентных документах WO2017/114723, WO2017/114724, WO2012/028650.

По меньшей мере большинство известных ранее связующих композиций для подложек для выращивания растений предусматривает исходные материалы из ископаемых топлив. У потребителей проявляется постоянная склонность предпочитать продукты, которые полностью или по меньшей мере частично получены из возобновляемых материалов, и поэтому существует потребность в создании связующих материалов для подложек для выращивания растений, которые, по меньшей мере частично, сформированы из возобновляемых материалов.

Раньше были предложены связующие композиции, основанные на возобновляемых материалах, например, в патентных документах WO2017/114723 и WO2017/114724. Однако все еще есть некоторые недостатки, связанные с MMVF-изделиями, полученными с этими связующими материалами, в плане механических свойств, когда сравнивают с MMVF-изделиями, полученными с использованием фенолформальдегидных смол. В дополнение, такие связующие материалы часто изготовлены из дорогостоящих исходных материалов.

В дополнение, существует постоянное желание улучшить характеристики водоудержания подложек для выращивания растений, такие как сохранение воды или распределение воды по высоте. Также существует постоянная потребность в сокращении фитотоксичности связующих материалов, используемых в подложках для выращивания растений.

Есть желание применять воду и питательные вещества настолько эффективно, насколько возможно, во время процесса выращивания. Это обусловлено как стоимостными, так и экологическими соображениями. В частности, сточные воды, содержащие питательные вещества, создают затруднения для утилизации вследствие законодательных ограничений в отношении охраны окружающей среды. Поэтому желательно улучшение характеристик водоудержания так, чтобы сократить количество сточных вод (также называемых дренажем).

Кроме того, существует постоянная потребность в сокращении количества и числа компонентов, требуемых для получения подложек для выращивания растений. Как правило, добавки, такие как смачивающие агенты, добавляют к подложкам для выращивания растений, чтобы улучшить гидрофильность. Однако для целей защиты окружающей среды и экономической эффективности было бы желательно создание связующего материала, для которого не требуется дополнительное добавление смачивающего агента.

Также было бы желательным создание связующего материала, который может быть использован в меньших количествах, чем другие связующие материалы, без ухудшения механических свойств. Поэтому было бы желательным создание связующего материала для подложек для выращивания растений, который не содержит формальдегид, но имеет эквивалентные или превосходящие механические характеристики при обработке (например, прочность на сжатие), сравнительно со связующими материалами на фенолформальдегидной основе. Было бы желательно, чтобы такой связующий материал имел улучшенные характеристики удержания воды (например, сохранение воды или распределение воды по высоте), тем самым сокращая потери воды и снижая фитотоксичность. Кроме того, было бы желательно, чтобы такой связующий материал был экономичным, и основывался главным образом на возобновляемых источниках. Наконец, было бы желательно, чтобы такой связующий материал применялся в сниженных количествах, и не требовал дополнительного добавления смачивающего агента.

Сущность изобретения

Подложка для выращивания растений, используемая в настоящем изобретении, разрешает вышеуказанные проблемы.

В первом аспекте изобретения представлен способ выращивания растений в изделии в виде связанной ростовой подложки, причем способ включает:

- обеспечение по меньшей мере одного изделия связанной ростовой подложки, включающего искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией;

- размещение одного или более семян, саженцев, черенков или растений в контакте с изделием связанной ростовой подложки;

- полив изделия ростовой подложки;

причем водная связующая композиция 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.

Во втором аспекте изобретения представлено изделие связанной ростовой подложки, включающее искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией, причем водная связующая композиция 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.

В третьем аспекте изобретения представлена узел из двух или более изделий связанных ростовых подложек, причем изделия связанных ростовых подложек включают искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией, причем водная связующая композиция 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.

В четвертом аспекте изобретения представлено применение изделия связанной ростовой подложки для выращивания растений, причем изделие связанной ростовой подложки включает искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией, причем водная связующая композиция 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.

В пятом аспекте изобретения представлен способ получения изделия связанной ростовой подложки, включающий стадии:

(i) обеспечения MMVF;

(ii) напыления на MMVF водной связующей композиции;

(iii) сбора и уплотнения MMVF; и

(iv) отверждения водной связующей композиции;

причем водная связующая композиция 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.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно создать не содержащий формальдегид связующий материал, который приводит к ростовой подложке, которая имеет эквивалентные или даже превосходяшие механические свойства при его применении (например, прочность на сжатие), сравнительно со связующими материалами на фенолформальдегидной основе. Авторы настоящего изобретения также создали такой связующий материал, который приводит к ростовой подложке с улучшенными характеристиками водоудержания (например, сохранения воды) и с более низкими уровнями фитотоксичности, что является весьма желательным для роста и развития растений. Это имеет результатом сокращение потерь воды (то есть, дренажа). Авторы настоящего изобретения создали такой связующий материал, который экономичен и основан главным образом на возобновляемых источниках. Наконец, этот связующий материал может быть использован в небольших количествах и не нуждается в добавлении смачивающего агента к ростовой подложке.

Описание фигур

Фигуры от 1A до 1E показывают результаты испытаний на прочность при сжатии.

Фигура 2 показывает результаты испытаний на водоудержание.

Фигура 3 показывает результаты испытаний на распределение воды по высоте.

Фигура 4 показывает фрагмент возможной структуры лигнина.

Фигура 5 показывает прекурсоры лигнина и общие межблочные связки.

Фигура 6 показывает четыре группы технических лигнинов, имеющихся в продаже на рынке.

Фигура 7 показывает обобщение свойств технических лигнинов.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу выращивания растений в изделии связанной ростовой подложки, причем способ включает:

- обеспечение по меньшей мере одного изделия связанной ростовой подложки, включающего искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией;

- размещение одного или более семян, саженцев, черенков или растений в контакте с изделием ростовой подложки;

- полив изделия ростовой подложки;

причем водная связующая композиция 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.

Способ согласно настоящему изобретению включает изделие связанной ростовой подложки, включающее искусственные стекловидные волокна (MMVF). 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:

SiO_2: от 30 до 51

CaO: от 8 до 30

MgO: от 2 до 25

FeO (в том числе Fe_2O_3): от 2 до 15

Na_2O+K_2O: не более 10

CaO+MgO: от 10 до 30

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

SiO_2: по меньшей мере 30, 32, 35 или 37; не более 51, 48, 45 или 43

Al_2O_3: 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 Fe_2O_3): 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

Na_2O+K_2O: нуль или по меньшей мере 1; не более 10

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

TiO_2: нуль или по меньшей мере 1; не более 6, 4 или 2

TiO_2+FeO: по меньшей мере 4 или 6; не более 18 или 12

B_2O_3: нуль или по меньшей мере 1; не более 5 или 3

P_2O_5: нуль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5

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

Волокна MMVF, полученные способом согласно изобретению, предпочтительно имеют состав в вес.%:

SiO_2 от 35 до 50

Al_2O_3 от 12 до 30

TiO_2 до 2

Fe_2O_3 от 3 до 12

CaO от 5 до 30

MgO до 15

Na_2O от 0 до 15

K_2O от 0 до 15

P_2O_5 до 3

MnO до 3

B_2O_3 до 3

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

SiO_2 39-55%, предпочтительно 39-52%

Al_2O_3 16-27%, предпочтительно 16-26%

CaO 6-20%, предпочтительно 8-18%

MgO 1-5%, предпочтительно 1-4,9%

Na_2O 0-15%, предпочтительно 2-12%

K_2O 0-15%, предпочтительно 2-12%

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

P_2O_5 0-3%, предпочтительно 0-2%

Fe_2O_3 (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%

Стеклянные 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

Стеклянные 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 стеклянных волокон могут содержать Al_2O_3: менее 2%.

Геометрически средний диаметр волокон предпочтительно составляет величину в диапазоне от 1,5 до 10 микрон (мкм), в частности, от 2 до 8 микрон (мкм), более предпочтительно от 2 до 5 микрон (мкм). Авторы настоящего изобретения нашли, что этот диапазон геометрического диаметра волокон оказывает положительное влияние на капиллярность, тем самым улучшая распределение воды по высоте и поглощение воды в ростовой подложке.

Ростовая подложка согласно изобретению включает, перед отверждением, 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.

В предпочтительном варианте исполнения связующие материалы 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/м^2/час формальдегида, предпочтительно ниже 3 мкг/м^2/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.

Фигура 4 показывает фрагмент возможной структуры лигнина.

Имеются по меньшей мере четыре группы технических лигнинов, доступных на рынке. Эти четыре группы показаны в Фигуре 6. 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 конiферилового спирта, смотри Фигуру 5, и в результате этого они являются более однородными, чем лигнины из древесины твердых пород, которые имеют более высокое содержание сирингилового спирта, смотри Фигуру 5. Внешний вид и консистенция лигнина в значительной мере варьируют, и весьма зависят от условий обработки.

Обобщение свойств этих технических лигнинов показано в Фигуре 7.

Лигносульфонат 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.

Лигносульфонатный способ вводит большое количество сульфонатных групп, делающих лигнин растворимым в воде, но также в кислотных водных растворах. Лигносульфонаты имеют до 8% серы в виде сульфоната, тогда как крафт-лигнин имеет 1-2% серы, главным образом связанной с лигнином. Молекулярная масса лигносульфоната 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 сульфонатных 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 полузаводского 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 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 гемоцеллюлозы (тиолы в крафт-лигнине, сульфонаты в лигносульфонате, и т.д.), в зависимости от источника.

Было найдено, что применением окисленных лигнинов могут быть получены связующие композиции для минеральных волокон, которые позволяют обеспечить превосходные свойства образованного из минеральных волокон изделия.

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 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 эпоксидированное масло на основе триглицерида жирной кислоты.

Следует отметить, что эпоксидированные 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 гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на акриловой основе с низким значением Tg, такие как полимер на винильной основе с низким Tg, такие 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 (ii) выбирают из группы, состоящей из сшивающих агентов, принимающих участие в реакции отверждения, таких как гидроксиалкиламид, алканоламин, продукт реакции алканоламина и поликарбоновой кислоты. Продукт реакции алканоламина и поликарбоновой кислоты можно найти в патентном документе US6706853B1.

Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, авторам настоящего изобретения представляется, что очень благоприятные свойства водных связующих композиций 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 полиэтиленимина, поливиниламина, жирных аминов/аминов жирных кислот.

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

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

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 (HMMM).

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 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- или трикарбоновых кислот, таких как адипиновая кислота, или молочная кислота, и/или ванилиновая кислота, и/или феруловая кислота, полиуретановых дисперсий, полимеров на акриловой основе со свободными 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 минерального волокна согласно настоящему изобретению, хотя, ввиду их температуры кипения, возможно, что эти пластификаторы будут, по меньшей мере частично, испаряться во время отверждения водных 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 водных связующих композициях 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 болеее 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 обусловливать 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 бутокситригликоль.

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, сульфонатов, 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, аминоглюкозамидов, сложных эфиров сахаров, сложных эфиров сорбитана.

Неожиданно было найдено, что включение пластификаторов в водные связующие композиции весьма значительно улучшает механические свойства ростовой подложки согласно изобретению.

Термин «пластификатор» подразумевает вещество, которое добавляют к материалу, чтобы сделать материал более мягким, более гибким (снижением температуры Tg 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 связующая композиция для минеральных волокон, включающая компоненты (i) и (iia)

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на водную связующую композицию для минеральных волокон, включающую:

- 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 эпоксидированных 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 полиэтиленимина, 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, авторам настоящего изобретения представляется, что превосходные связующие свойства, достигаемые 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 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 связующая композиция включает дополнительные компоненты.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция 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 водных связующих композиций.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция включает катализатор, выбранный из кислот Льюиса, которые могут принимать электронную пару от донорного соединения с образованием аддукта Льюиса, таких как $ZnCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $Sn[N(SO_2\text{-н-}C_8F_{17})_2]_4$.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция включает катализатор, выбранный из хлоридов металлов, таких как KCl, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ и $SnCl_2$.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция включает катализатор, выбранный из металлоорганических соединений, таких как катализаторы на основе титанатов и катализаторы на основе олова.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция 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 связующая композиция включает дополнительный компонент (iv) в форме одного или более силанов.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция 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 арильным группами силаны, функционализированные мочевиной силаны, или функционализированные винильными группами силаны.

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

Авторы настоящего изобретения нашли, 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 связующая композиция 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 связующая композиция 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 связующая композиция 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 связующую композицию, имеющую содержание сахара 50 вес.% или более, в расчете на сухой вес связующих компонентов, рассматривают как связующий материал на основе сахара. В контексте настоящего изобретения связующую композицию, имеющую содержание сахара менее 50 вес.%, в расчете на сухой вес связующих компонентов, рассматривают как связующий материал на несахарной основе.

В одном варианте исполнения водный адгезив 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 связующая композиция 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 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 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 связующая композиция 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 эпоксидированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция 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-гидроксиалкиламидных 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 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 связующая композиция 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 эпоксидированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

В одном варианте исполнения водная связующая композиция 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 связующая композиция по существу состоит из

- компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонента (iia) в форме одного или более модификаторов, выбранных из эпоксидированных 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.

Ростовая подложка предпочтительно включает от 1,0 вес.% до 6,0 вес.% отвержденной связующей композиции, предпочтительно от 2,0 вес.% до 4,5 вес.%, наиболее предпочтительно от 2,5 вес.% до 3,5 вес.%, в расчете на вес ростовой подложки. Определение содержания связующего материала выполняют согласно стандарту DS/EN13820:2003. Содержание связующего материала принимают как потерю при сжигании. Содержание связующего материала включает любые связующие добавки.

Вышеописанные окисленные лигнины в водной связующей композиции могут быть получены следующим образом.

Способ I получения окисленных лигнинов

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

- компонента (a), включающего один или более лигнинов,

- компонента (b), включающего аммиак, один или более аминных компонентов, и/или любую их соль,

- компонента (c), включающего один или более окислителей.

Компонент (a)

Компонент (a) включает один или более лигнинов.

В одном варианте исполнения компонент (a) 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 любые смеси их.

В одном варианте исполнения компонент (a) 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. Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, авторам настоящего изобретения 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.

Авторы настоящего изобретения неожиданно нашли, 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, авторам настоящего изобретения представляется, что улучшенные характеристики устойчивости окисленных лигнинов, когда их используют в изделиях, где они включены в связующую композицию с указанными окисленными лигнинами, полученными описываемым здесь способом, 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, авторам настоящего изобретения 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, может быть благоприятным в способе, 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 описываемом здесь способе 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:

$$H_2O_2 + OH^- \rightleftarrows HOO^- + H_2O$$

$$H_2O_2 + OOH^- \rightleftarrows {}^{\cdot}OH + H_2O + {}^{\cdot}O_2^-$$

Авторы настоящего изобретения нашли, что дериватизированные лигнины, полученные описываемым здесь способом, содержат увеличенные количества карбоксильных кислотных групп в результате процесса окисления. Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, авторам настоящего изобретения представляется, что содержание карбоксильных кислотных групп в окисленных лигнинах, полученных в способе, играет важную роль в достижении желательных характеристик реакционной способности дериватизированных лигнинов, полученных описываемым здесь 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.

Дополнительные компоненты

В одном варианте исполнения способ получения окисленных лигнинов предпочтительно 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.

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 pH проводят так, что полученный водный раствор и/или дисперсия имеют значение pH≥9, такое как ≥10, такое как ≥10,5.

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

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины pH проводят так, что обеспечивают повышение температуры до ≥25°C, и затем регулируют в диапазоне 25-50°C, таком как 30-45°C, таком как 35-40°C.

В одном варианте исполнения, во время стадии окисления, обеспечивают повышение температуры до ≥35°C, и затем регулируют в диапазоне 35-150°C, таком как 40-90°C, таком как 45-80°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 как 2-5 часов.

Способ II получения окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые используют в качестве компонента для связующих материалов, применяемых в настоящем изобретении, могут быть получены способом, включающим приведение в контакт

- компонента (a), 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 (c), включающего один или более окислителей,

- компонента (d) в форме одного или более пластификаторов.

Компонент (a)

Компонент (a) включает один или более лигнинов.

В одном варианте исполнения способа получения окисленных лигнинов компонент (a) 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 (a) включает один или более крафт-лигнинов.

Компонент (b)

В одном варианте исполнения получения окисленных лигнинов 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, авторам настоящего изобретения 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 получения окисленных лигнинов 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 получения окисленных лигнинов 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:

$$H_2O_2 + OH \rightleftarrows HOO + H_2O$$

$$H_2O_2 + OOH^- \rightleftarrows {}^{\cdot}OH + H_2O + {}^{\cdot}O_2^-$$

Авторы настоящего изобретения нашли, что дериватизированные лигнины, полученные описываемым здесь способом, содержат увеличенные количества карбоксильных кислотных групп в результате процесса окисления. Без намерения вдаваться в любую конкретную теорию, авторам настоящего изобретения 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 описываемым здесь 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.

Авторы настоящего изобретения нашли, 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 согласно настоящему изобретению компонент (d) включает один или более пластификаторов в форме полиолов, таких углеводы, гидрированные сахара, такие как сорбит, эритрит, глицерина, моноэтиленгликоля,

полиэтиленгликолей, поливинилового спирта, полимеров 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 получения окисленных лигнинов предпочтительно 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 pH≥9, такое как ≥10, такое как ≥10,5.

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

В одном варианте исполнения стадию корректирования величины pH проводят так, что обеспечивают повышение температуры до ≥25°C, и затем регулируют в диапазоне 25-50°C, таком как 30-45°C, таком как 35-40°C.

В одном варианте исполнения, во время стадии окисления, обеспечивают повышение температуры до ≥35°C, и затем регулируют в диапазоне 35-150°C, таком как 40-90°C, таком как 45-80°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.

Авторы настоящего изобретения нашли, что способ, как здесь описываемый, позволяет получить высокое содержание сухого материала в реакционной смеси, и поэтому возможен высокий выход в способе согласно настоящему изобретению, чем обеспечивают получение продукта реакции в форме окисленных лигнинов, используемых в качестве компонента в продуктах промышленного массового производства, таких как изделия 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°C с использованием вискозиметра. Для цели настоящего изобретения, динамическая вязкость может быть измерена при 20°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 направлено на устройство для исполнения описываемого здесь 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 более 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 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.

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

Авторы настоящего изобретения неожиданно нашли, что полученные окисленные лигнины имеют весьма желательные характеристики реакционной способности, и в то же время проявляют улучшенные свойства огнестойкости, когда их используют в изделиях, где они включены в связующую 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 (a).

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

Средняя COOH-функциональность=(молей COOH в целом)/(молей лигнина в целом)

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

Способ III получения окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые используют в качестве компонента для связующего материала, применяемого в настоящем изобретении, могут быть получены способом, включающим приведение в контакт

- компонента (a), 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 (c), 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 (a), (b), (c) 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 (a) и компонент (b), или
- компонент (a) и компонент (b) и компонент (c), или
- компонент (a) и компонент (b) и компонент (d), или
- компонент (a) и компонент (b) и компонент (c) и компонент (d).

В одном варианте исполнения 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 (a) 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 (c).

В одном варианте исполнения возможно, что стадия предварительного смешения соответствует стадии смешения/окисления. В этом варианте осуществления изобретения смешивают компоненты, например, компонент (a), компонент (b) и компонент (c), 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 (c) представляет собой воздух.

Авторы настоящего изобретения нашли, 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 (a) и (b),
- один или более 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 (c) 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 (a), и/или компонента (b), и/или компонента (c), и/или компонента (d).

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

Возможно, что в стадии предварительного смешения компонент (c) также смешивают с тремя упомянутыми ингредиентами (водой, компонентом (a) и компонентом (b)). Тогда возможно, что устройство для предварительного смешения имеет дополнительный впускной канал для компонента (c). Если компонент (c) представляет собой воздух, возможно, что устройство для предварительного смешения сформировано открытым смесительным резервуаром так, что в этом случае компонент (c) уже приведен в контакт с другими компонентами (водой, компонентом (a) 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 (a), (b) и (d) представляют собой впускные каналы устройства для предварительного смешения, в частности, отдельного роторно-статорного устройства,

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

причем указанное дополнительное роторно-статорное устройство имеет впускной канал для компонента (c), и указанное 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 (a) 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 (c) 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 (a), и/или компонента (b), и/или компонента (c), и/или компонента (d).

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

Возможно, что в стадии предварительного смешения компонент (c) также смешивают с тремя упомянутыми ингредиентами (водой, компонентом (a) и компонентом (b)). Тогда возможно, что устройство для предварительного смешения имеет дополнительный впускной канал для компонента (c). Если компонент (c) представляет собой воздух, возможно, что устройство для предварительного смешения сформировано открытым смесительным резервуаром так, что в этом случае компонент (c) уже приведен в контакт с другими компонентами (водой, компонентом (a) 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 (a), (b) и (d) представляют собой впускные каналы открытого роторно-статорного устройства,

тем самым система, кроме того, включает смеситель/теплообменник, имеющий впускной канал для компонента (c), 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.

Изделие ростовой подложки согласно изобретению предпочтительно включает по меньшей мере 90 вес.% искусственных стекловидных волокон относительно веса совокупного содержания твердых веществ ростовой подложки. Преимущество наличия такого количества волокон, присутствующих в изделии ростовой подложки, состоит в том, что имеются достаточные поры, образованные между волокнами, чтобы обеспечивать способность изделия ростовой подложки удерживать воду и питательные вещества для черенка, в то же время сохраняя способность корней растений проникать в изделие ростовой подложки. Остальное содержание твердых веществ может приходиться главным образом на связующий материал.

Изделие ростовой подложки находится в форме связанной массы. То есть, ростовая подложка в основном представляет собой связанную матрицу из искусственных стекловидных волокон, которые были получены как есть, но также может быть сформировано гранулированием пластины из минеральной ваты и уплотнением гранулированного материала. Связанная подложка представляет собой единую, объединенную подложку.

Изделие ростовой подложки согласно изобретению необязательно может включать смачивающий агент.

Смачивающий агент имеет свое обычное значение в технологии, и может быть катионным, анионным или неионным поверхностно-активным веществом.

Изделие ростовой подложки может включать неионный смачивающий агент, такой как Rewopal®.

Изделие ростовой подложки может включать ионное поверхностно-активное вещество, более предпочтительно смачивающий агент в виде поверхностно-активного вещества на основе простого алкилэфирсульфата. Смачивающий агент может представлять собой соль простого алкилэфирсульфата со щелочным металлом или простой алкилэфирсульфат аммония. Смачивающий агент предпочтительно представляет собой простой алкилэфирсульфат натрия. Смачивающие агенты на основе простых алкилэфирсульфатов как поверхностно-активных веществ имеются в продаже на рынке. Смачивающий агент также может быть анионным поверхностно-активным веществом на основе линейного алкилбензолсульфоната.

Некоторые неионные смачивающие агенты с течением времени могут быть вымыты из MMVF-подложки. Поэтому предпочтительно применять ионный смачивающий агент, в частности, анионный смачивающий агент, такой как линейный алкилбензолсульфонат.

Изделие ростовой подложки предпочтительно включает от 0,01 до 1 вес.% смачивающего агента, предпочтительно от 0,05 до 0,5 вес.% смачивающего агента, более предпочтительно от 0,1 до 0,3 вес.% смачивающего агента.

Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что смачивающий агент не является существенно важным для изделия ростовой подложки согласно изобретению. Как представляется, это обусловлено природой связующей композиции. Поэтому ростовая подложка предпочтительно не включает никакой смачивающий агент. Тем самым это значит, что ростовая подложка предпочтительно не включает смачивающий агент, то есть, включает 0 вес.% смачивающего агента.

Это обеспечивает ряд преимуществ. Во-первых, сокращено число добавок в изделие ростовой подложки, что является экологически благоприятным, и также уменьшает затраты. Смачивающие агенты часто образованы из невозобновляемых источников, так что предпочтительно избегать их применения. В дополнение, смачивающие агенты могут быть вымыты из изделия ростовой подложки. Это создает проблему, поскольку смачивающий агент может загрязнять подводимую воду, и должен быть надлежащим образом утилизирован в соответствии с экологическими законодательными постановлениями. Когда смачивающий агент вымывается, это также изменяет природу изделия ростовой подложки, что может приводить к несовместимости с процессом роста. Кроме того, смачивающие агенты имеют тот недостаток, что они могут вызывать выделение пены из изделия во время применения. Этих проблем можно избежать исключением применения смачивающего агента.

Гидрофильность образца MMVF-подложки может быть измерена определением

времени погружения образца. Для определения времени погружения требуется образец MMVF-подложки, имеющий размеры 100×100×65 мм. Контейнер с минимальным размером 200×200×200 мм наполняют водой. Время погружения представляет собой время от момента, когда образец впервые приходит в контакт с водой, до момента, когда испытательный образец полностью погружается. Образец помещают в контакте с водой таким образом, что он сначала соприкасается с водой в поперечном сечении 100×100 мм. Затем образец будет должен погрузиться на расстояние слегка больше 65 мм, чтобы быть полностью погруженным. Чем быстрее погружается образец, тем более гидрофильным является образец. MMVF-подложку рассматривают гидрофильной, если время погружения составляет менее 120 секунд. Время погружения предпочтительно составляет менее 60 секунд. На практике MMVF-подложка может иметь время погружения в пределах немногих секунд, такое как менее 10 секунд.

Гидрофильность изделия ростовой подложки может быть определена в терминах краевого угла с водой. Материал MMVF изделия ростовой подложки предпочтительно имеет краевой угол с водой менее 90°. Краевой угол измеряют методом измерения покоящейся капли. Может быть применен любой метод покоящейся капли, например, с использованием гониометра для измерения краевого угла. На практике каплю помещают на твердую поверхность и регистрируют изображение капли во времени. Затем определяют статический краевой угол согласно уравнению Юнга-Лапласа вокруг капли. За краевой угол принимают угол между расчетной функцией формы капли и поверхностью образца, проекция которого в изображении капли считается базовой линией. Равновесные краевые углы используют для дополнительной оценки и расчета свободной энергии поверхности с использованием метода Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кьельбле. Метод расчета краевого угла между материалом и водой является общеизвестным для квалифицированного специалиста.

В способе согласно изобретению изделие ростовой подложки имеет плотность в диапазоне от 40 кг/м^3 до 100 кг/м^3, предпочтительно от 45 до 80 кг/м^3. Плотность в этом диапазоне была найдена оптимальной для роста корней и обработки изделия, обеспечивая возможность проникновения корней, и гарантируя, что изделие не будет повреждено во время обработки.

В способе согласно изобретению изделие ростовой подложки предпочтительно имеет объем в диапазоне от 0,003 до 87 литров, такой как от 0,005 до 30 литров, предпочтительно от 0,008 до 20 литров. Изделие ростовой подложки может быть в форме изделия, общеизвестного как вкладыш, или изделия, общеизвестного как блок, или изделия, общеизвестного как плита.

Изделие ростовой подложки предпочтительно имеет высоту в диапазоне от 10 мм до 200 мм.

Изделие ростовой подложки может иметь размеры, общепринятые для изделия типа, общеизвестного как вкладыш. Оно может иметь высоту от 20 до 35 мм, часто от 25 до 28 мм, и длину и ширину в диапазоне от 15 до 25 мм, часто около 20 мм. В этом случае подложка часто является по существу цилиндрической, с концевыми поверхностями

цилиндра, образованными верхней и нижней поверхностями ростовой подложки.

Объем изделия ростовой подложки в форме вкладыша предпочтительно составляет не более 150 $см^3$. Как правило, объем изделия ростовой подложки в форме вкладыша составляет величину в диапазоне от 3 до 150 $см^3$, и предпочтительно не более 100 $см^3$, более предпочтительно не более 80 $см^3$, в частности, не более 75 $см^3$, наиболее предпочтительно не более 70 $см^3$. Минимальное расстояние между верхней и нижней поверхностями вкладыша предпочтительно составляет менее 60 мм, более предпочтительно менее 50 мм, и, в частности, меньше, чем 40 мм или менее.

Еще один вариант исполнения вкладыша имеет высоту от 30 до 50 мм, часто около 40 мм, и длину и ширину в диапазоне от 20 до 40 мм, часто около 30 мм. В этом случае ростовая подложка часто имеет кубоидную форму. В этом первом случае объем ростовой подложки часто составляет не более 50 $см^3$, предпочтительно не более 40 $см^3$.

Ростовая подложка может быть типа вкладыша, описываемого как первая связанная ростовая MMVF-подложка в патентной публикации WO2010/003677 авторов настоящего изобретения. В этом случае объем изделия ростовой подложки наиболее предпочтительно составляет величину в диапазоне от 10 до 40 $см^3$.

Изделие ростовой подложки может иметь размеры, традиционные для изделия типа, общеизвестного как блок. Оно может иметь высоту от 5 до 20 см, часто от 6 до 15 см, и длину и ширину в диапазоне от 4 до 30 см, часто от 10 до 20 см. В этом случае подложка часто является по существу кубовидной. Объем изделия ростовой подложки в форме блока предпочтительно составляет величину в диапазоне от 64 до 8000 $см^3$.

Изделие ростовой подложки может иметь размеры, традиционные для изделия типа, общеизвестного как плита. Оно может иметь высоту от 5 до 15 см, часто от 7,5 до 12,5 см, ширину в диапазоне от 5 до 30 см, часто от 12 до 24 см, и длину в диапазоне от 30 до 240 см, часто от 40 до 200 см. В этом случае подложка часто является по существу кубоидальной. Объем изделия ростовой подложки в форме плиты предпочтительно составляет величину в диапазоне от 750 до 86400 $см^3$.

Изделие ростовой подложки может иметь объем в диапазоне от 3 до 300 $см^3$. Оно может быть в виде куба с размерами 4 см на 4 см на 4 см. Изделие ростовой подложки также может быть цилиндрическим. Оно предпочтительно имеет длину 50 мм и диаметр 46 мм, или длину 40 мм и диаметр 36 мм, или длину 27 мм и диаметр 22 мм.

Как правило, изделие ростовой подложки может иметь любую подходящую форму, в том числе цилиндрическую, кубоидальную или кубическую. Обычно верхняя и нижняя поверхности являются по существу планарными.

В настоящем изобретении термин «высота» подразумевает расстояние от нижней поверхности до верхней поверхности, когда подложку применяют. Верхняя поверхность представляет собой поверхность, которая обращена вверх, когда изделие размещают, как предполагается для применения, и нижняя поверхность представляет собой поверхность, которая обращена вниз (и на которую изделие опирается), когда изделие размещают, как предполагается для применения. Термин «длина» подразумевает самое длинное расстояние

между двумя сторонами, то есть, расстояние от одного конца до другого конца, когда подложку применяют. Термин «ширина» представляет собой расстояние между двумя сторонами, перпендикулярными длине. Эти термины имеют значение, обычное в технологии.

Изделие ростовой подложки согласно изобретению может иметь семенную лунку. В альтернативном варианте, оно может не иметь семенную лунку. Термин «семенная лунка» имеет свое обычное в технологии значение, и также может быть назван посадочной ямкой или полостью. Семенная лунка представляет собой углубление на верхней поверхности ростовой подложки, в которое помещают семя, саженец, черенок или растение.

Изделие ростовой подложки предпочтительно включает непроницаемое для жидкости покрытие, окружающее по меньшей мере боковые поверхности подложки. Непроницаемое для жидкости покрытие предпочтительно представляет собой пластик. Изделие ростовой подложки может включать непроницаемое для жидкости покрытие, заключающее в себе всю подложку, причем покрытие имеет по меньшей мере одно отверстие для дренажного выпускного канала и по меньшей мере одно отверстие на верхней поверхности, чтобы обеспечивать контакт между ростовой подложкой и дополнительной ростовой подложкой.

Термины «семя», «саженец», «черенок» и «растение» имеют свои обычные в технологии значения. Семена, саженцы, черенки и растения могут быть таковыми из огурцов, томатов, баклажанов, сладкого перца, клубники, салата-латука, многолетних растений, таких как розы; герберы или медицинский каннабис.

В способе согласно настоящему изобретению изделие ростовой подложки поливают. Его поливают предпочтительно водой с питательными веществами. Это может быть сделано с использованием любого из способов, известных квалифицированному специалисту.

В настоящем изобретении семя, саженец, черенок или растение размещают в контакте с изделием ростовой подложки. Это значит, что семя, саженец, черенок или растение могут быть помещены непосредственно в подложку, например, в семенную лунку. В альтернативном варианте, они могут быть позиционированы так, что они прорастают в подложку, например, из дополнительной ростовой подложки. Любая часть семени, саженца, черенка или растения может быть в контакте с любой частью изделия ростовой подложки.

Настоящее изобретение также относится к изделию связанной ростовой подложки, включающей искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной связующей композицией, причем связующая композиция 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.

Изделие связанной ростовой подложки является таким, как описано выше. Этот вариант исполнения также может иметь любые из предпочтительных признаков,

описанных выше для способа согласно изобретению.

Настоящее изобретение также относится к узлу/блоку из двух или более изделий связанной связанной ростовой подложки, причем изделия связанной связанной ростовой подложки включают искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной связующей композицией, причем связующая композиция 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.

В этом варианте исполнения одно или более изделий связанной ростовой подложки могут иметь любые из предпочтительных признаков, описанных выше для способа согласно изобретению.

В узле согласно изобретению по меньшей мере два изделия связанной ростовой подложки могут быть идентичными. Например, могут быть два идентичных изделия связанной ростовой подложки, размещенные рядом друг с другом. В альтернативном варианте, по меньшей мере два изделия ростовой подложки могут не быть идентичными.

Узел предпочтительно включает одно изделие ростовой подложки, размещенное в контакте со вторым изделием ростовой подложки. Одну ростовую подложку предпочтительно размещают на верхней поверхности второй ростовой подложки, например, в конфигурации «вкладыш/блок», «блок/плита», «блок/блок», «вкладыш/блок/плита», или «вкладыш/блок/блок». В конфигурации «вкладыш/блок» подложку, описываемую выше как вкладыш, размещают в контакте с подложкой, описываемой выше как блок. Например, вкладыш может быть вставлен в полость в блоке. В конфигурации «блок/плита» подложку, описываемую выше как блок, размещают в контакте с подложкой, описываемой выше как плита. Например, блок размещают на верхней поверхности плиты. В конфигураци «блок/блок» размещают блок в контакте с еще одним блоком, например, он может быть позиционирован на верхней поверхности другого блока. В конфигурации «вкладыш/блок/плита» вкладыш размещают в контакте с блоком, который, в свою очередь, размещен в контакте с плитой. То же действительно для конфигурации «вкладыш/блок/блок»: вкладыш размещают в контакте с еще одним блоком, который, в свою очередь, размещен в контакте с блоком.

Настоящее изобретение также направлено на применение изделия связанной ростовой подложки для выращивания растений, причем изделие связанной ростовой подложки включает искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией, причем водная связующая композиция 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.

Этот вариант осуществления изобретения может иметь любой из дополнительных

признаков, описанных выше для способа согласно изобретению.

Настоящее изобретение также относится к способу получения изделия ростовой подложки, включающему стадии:

(i) обеспечения MMVF;

(ii) напыления на MMVF водной связующей композиции;

(iii) сбора и уплотнения MMVF; и

(iv) отверждения водной связующей композиции;

причем водная связующая композиция 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.

Этот вариант осуществления изобретения может иметь любые из предпочтительных признаков, описанных выше для способа согласно изобретению или ростовой подложки согласно изобретению.

Искусственные стекловидные волокна могут быть сформированы из минерального расплава. Минеральный расплав образуют стандартным способом подачей минеральных материалов в печь и расплавлением их. Эта печь может быть печью любого типа, известного 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 подходящий 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 (прядильного 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 прядильного устройства).

Затем расплав, сформированный таким образом в волокнистую массу, увлекается воздухом, и волокна собираются в ленту на конвейере, и выводятся из фиберизующего устройства. Затем ленту из волокон уплотняют, что может включать формирование холста, и/или продольное сжатие, и/или вертикальное сжатие, и/или намотку вокруг оправки, для получения цилиндрического изделия для изоляции труб. Уплотнение также может быть выполнено другими способами.

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

После уплотнения уплотненную ленту из волокон пропускают в отверждающее устройство для отверждения связующего материала.

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.

Процесс отверждения может начинаться непосредственно после нанесения связующего материала на волокна. Отверждение определяется как процесс, в котором связующую композицию подвергают воздействию в условиях физической и/или химической реакции, причем в случае химической реакции обычно возрастает молекулярная масса соединений в связующей композиции, и тем самым повышается вязкость связующей композиции, обычно, пока связующая композиция не достигнет твердого состояния. Отвержденная связующая композиция связывает волокна с образованием структурно связанной матрицы из волокон.

В одном варианте исполнения отверждение связующего материала в контакте с минеральными волокнами происходит в термопрессе.

Отверждение связующего материала в контакте с минеральными волокнами в термопрессе имеет особенное преимущество в том, что оно позволяет получать высокоплотные изделия.

В одном варианте исполнения процесс отверждения включает высушивание под давлением. Давление может быть приложено нагнетанием воздуха или газа через смесь минеральных волокон и связующего материала или над нею.

Примеры

Пример 1 - фитотоксичность

Фитотоксичность связующего материала согласно изобретению сравнивали со связующим материалом из карбамидофенолформальдегидной смолы (PUF). Каждый связующий материал разбавляли раствором питательных веществ при различных концентрациях. Эти растворы затем использовали для выращивания огуречных растений. Результаты показаны ниже в Таблице 1.

В этом испытании измеряли длину первых двух листьев огуречных саженцев. Длину этой пары листьев называют длиной **семядольных** листьев. Измеряли контрольный образец без добавления связующего материала и принимали за 100%. Если добавленный связующий материал подавляет рост растения, длина пары листьев будет меньшей, и затем рассчитывали сокращение длины (смотри колонку подавления роста).

Связующий материал согласно изобретению получили следующим образом:

- AOL (аммонийный окисленный лигнин): 1000 кг (284 кг лигнина UPM BioPiva 100,

57 кг H_2O_2 (35%-ного), 53 кг NH_4OH (24,7%-ного), 506 кг воды)

- пластификатор (PEG 200): 44 кг

- сшивающий агент (Primid XL552 - сшивающий агент β-гидроксиалкиламид (HAA), поставляемый фирмой EMS-Chemie AG): 22 кг

Связующий PUF-материал получили следующим образом:

- карбамидофенолформальдегидная смола: 329 литров,

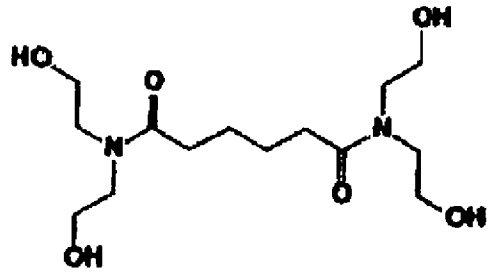
- вода: 1337 литров,

- водный аммиак: 13 литров,.

- сульфат аммония: 30,5 литров,

- аминосилан VS-142 от фирмы Momentive: 1,6 литра

Primid XL552 имеет следующую структуру:



Primid XL-552

Таблица 1

	Концен-трация	**Относитель-ная длина семядольных листьев**	**Подавление роста**	
Продукт	**%**	**%**	**<=20%**	**pH**
1: карбамидо-фенолформ-альдегидная смола (PUF)	0,04	102,8	-2,8%	8,66
	0,4	95,6	4,4%	8,41
	4	-	100,0%	6,51
	6	-	100,0%	5,73
2: связующий материал согласно изобретению	0,04	104,8	-4,8%	8,77
	0,4	97,0	3,0%	8,59
	4	68,3	31,7%	6,67
	6	55,3	44,7%	5,79
Холостой опыт	0,00	-	-	5,50

Из этих результатов можно видеть, что значения pH для всех использованных разбавлений являются сходными для обоих тестированных типов связующих материалов, так что влияние pH не проявляется. Поэтому результаты могут быть сравнены

непосредственно.

В отношении фитотоксичности, рост всех испытуемых разбавлений согласно изобретению был лучше, чем для связующего PUF-материала.

Чем выше значения, тем сильнее подавление роста. Например, при 4%-ном добавлении PUF подавление роста составляет 100%, так что растение не прорастало. При 4%-ном добавлении нового связующего материала подавление роста составляет 31,7%, и это значит, что длина пары листьев составляет 68,3% от длины листьев контрольного растения; так что это составляет существенное улучшение по сравнению с PUF.

Фитотоксичность при более высоких концентрациях является меньшей для связующего материала согласно изобретению. Рост наблюдался как при 6%-ном, так и при 4%-ном разбавлении. Однако связующий PUF-материал показал отсутствие роста при всех из этих разбавлений.

При более низких концентрациях связующий материал согласно изобретению действует несколько лучше, по сравнению со связующим PUF-материалом.

Пример 2 - прочность на сжатие

Получили шесть различных подложек, и проанализировали на прочность при сжатии.

Продукт 1: ростовая MMVF-подложка, включающая 2,1 вес.% не содержащего формальдегид связующего материала согласно настоящему изобретению; плотность 76 кг/м^3; 3,5 литра/тонну (0,15 вес.%) смачивающего агента (Texapon®). Связующий материал в этом продукте был получен, как описано выше для Примера 1.

Продукт 2: ростовая MMVF-подложка, включающая 2,1 вес.% не содержащего формальдегид связующего материала согласно настоящему изобретению; плотность 76 кг/м^3; без смачивающего агента. Связующий материал в этом продукте является таким же, как описанный выше для Продукта 1.

Сравнительный Продукт 1: ростовая MMVF-подложка, включающая 2,6 вес.% связующего материала на основе карбамидофенолформальдегидной смолы (PUF); плотность 77 кг/м^3; 5,7 литров/тонну смачивающего агента (линейный алкилсульфонат). Связующий материал в этом продукте был образован, как описано выше в Примере 1.

Сравнительный Продукт 2: ростовая MMVF-подложка, включающая 2,6 вес.% связующего PUF-материала; плотность 77 кг/м^3; 3,5 литров/тонну смачивающего агента (Texapon®). Связующий материал в этом продукте является таким же, как описанный выше в Сравнительном Продукте 1.

Сравнительный Продукт 3: ростовая MMVF-подложка, включающая 2,8 вес.% не содержащего формальдегид связующего материала; плотность 78 кг/м^3; 6,7 литров/тонну смачивающего агента (линейный алкилсульфонат). Связующий материал в этом продукте был образован реакцией друг с другом следующих компонентов:

185 кг AAA-смолы: 239 кг декстрозы: 575 кг воды: 1,1 кг силана.

AAA-смолу получили следующим образом:

90 кг диэтаноламина (DEA) поместили в реактор емкостью 400 л, и нагревали до

60°C. Затем добавили 75 кг тетрагидрофталевого ангидрида (THPA). После повышения температуры и выдерживания ее при 130°C в течение 1 часа, добавили 50 кг тримеллитового ангидрида (TMA). Реакционную смесь охладили до 95°C, добавили воду, и смесь перемешивали в течение 1 часа.

Сравнительный Продукт 4: ростовая MMVF-подложка, включающая 2,8 вес.% не содержащего формальдегид связующего материала; плотность 78 кг/м^3; 3,5 литров/тонну смачивающего агента (Texapon®). Связующий материал в этом продукте является таким же, как описанный выше в Сравнительном Продукте 3.

Результаты показаны в Фигурах 1A-1E. Сжатие измеряли как во влажном, так и в сухом состоянии согласно стандарту EN826 от 1996 года для изоляционных материалов, со следующими отклонениями:

- в стандарте EN 826 начальную деформацию X_0 и критическую прочность на сжатие σ_c и σ_e не рассчитывают.

- Европейские (EN) стандарты для изоляционных материалов требуют, что испытательные образцы нужно хранить и измерять при (23±5)°C. В случае разногласий хранение и измерение должны проводиться при (23±2)°C и (50±5)%-ной относительной влажности (R.H.), так как это считается не оказывающим никакого влияния на минеральную вату.

Количество связующего материала, используемого в Продуктах 1 и 2 согласно изобретению, является значительно более низким, чем количества, применяемые в Сравнительных Продуктах 1-4. Однако, несмотря на это, результаты сравнительного сжатия видны, когда сравнивают со связующим PUF-материалом и еще одним не содержащим формальдегид связующим материалом. Поэтому с использованием меньших количеств связующего материала согласно изобретению достигают эквивалентной прочности на сжатие. Следовало ожидать, что увеличение количества связующего материала согласно изобретению до 2,8 вес.% приводило бы к повышению прочности на сжатие. Однако достижение сравнимой прочности на сжатие при меньших количествах создает дополнительное преимущество в сокращении общего количества связующего материала в изделии.

Пример 3 - водоудержание

Шесть продуктов, как определено выше в Примере 2, протестировали на водоудержание: Продукт 1, Продукт 2, Сравнительный Продукт 1, Сравнительный Продукт 2, Сравнительный Продукт 3, и Сравнительный Продукт 4.

Водоудержание измеряли согласно следующему методу испытания.

Определения

Содержание воды, WC: содержание воды (в об.%)

(Начальное) насыщение, $WC_{-½h}$: содержание воды (в об.%), после того, как полностью насыщенный образец оставляли для утечки в течение 2 часов при пониженном давлении, идентичном «половине толщины водяного столба».

WC_{-10}: содержание воды (в об.%), после того, как полностью насыщенный образец

был стабилизирован при пониженном давлении, идентичном 10 см водяного столба.

Донасыщение: содержание воды (в об.%), после того, как 50 об.% образца были повторно насыщены в течение 24 часов при 0,5 см воды.

Водяной столб: высота водяного столба, начиная с половины толщины испытуемого образца или блока.

Устройство:

- Песочница для определения характеристик влажности почвы (pF) (диапазон pF 0-2,0 (0-100 см), точность: настройка на нуль, 2 мм/пологость 6 мм/шкала 1 мм). Тип применяемого песка представляет собой обычный песок качества для пескоструйной обработки (FEPA-зернистость сорта F100)
- Цифровой высотомер (высота) (точность 0,1 мм, диапазон 0-200 мм)
- Весы (точность A: от 0,5 до 600 г±0,01 г, B: от 600 до 3000 г±0,01 г)
- Ленточная пила
- Ведро емкостью 25 литров или больше
- Пластиковый контейнер
- Дренажная решетка
- Колонка с влажной каменной ватой, высота 1000 мм и ширина 200 мм.

Метод

Определение веса (m_{wet}) и высоты (h_{wet}) непосредственно после погружения.

Помещают образцы по направлению к пользователю в песочницу под давлением 0 (контроллер уровня на 100). Уровень воды в водяном столбе должен быть на такой же высоте, как поверхность песка. Определяют вес образцов через 2 часа.

Помещают образцы обратно в песочницу по направлению к пользователю и создают пониженное давление, идентичное 10 см водяного столба в течение 24±2 часов. Создание пониженного давления должно проводиться в 3 (приблизительно одинаковых) этапа, причем после каждого этапа будет следовать период стабилизации в течение 5 минут. Высота контроллеров уровня зависит от высоты образца.

Результаты показаны в Фигуре 2.

Результаты для Продукта 1 и Продукта 2 сравнимы, поэтому добавление смачивающего агента не проявляется имеющим значительное влияние на водоудержание.

Вплоть до WC-10 оба из Продукта 1 и Продукта 2 согласно изобретению являются значительно более влажными, по сравнению с содержащими PUF продуктами (Сравнительными Продуктами 1 и 2).

Характеристики воды Продуктов 1 и 2 являются сравнимыми с другим не содержащим формальдегид связующим материалом в Сравнительных Продуктах 3 и 4.

Донасыщение для всех испытуемых продуктов является почти одинаковым.

Поэтому продукты согласно изобретению проявляют улучшенное водоудержание, сравнительно со связующим PUF-материалом, и сравнимое водоудержание в сопоставлении с еще одним не содержащим формальдегид связующим материалом.

Пример 4 - распределение воды по высоте

Шесть продуктов, как определено выше в Примере 1, протестировали на распределение воды по высоте. Результаты показаны в Фигуре 3. Распределение воды измеряли в соответствии со следующим методом.

Погружают образцы в контейнер, содержащий водопроводную воду (20°C±1°C). Затем доводят образцы до содержания воды 50% (объем/объем) с использованием колонки с каменной ватой и весов. Вес при 50% (объем/объем) рассчитывают на основе объема образца и с использованием веса и высоты влажного образца.

Измеряют содержание воды с использованием датчика содержания воды и ручного считывающего устройства ступенями по 1,5 см по высоте образца.

Как можно видеть из фигур, распределение воды по высоте для продуктов согласно изобретению было эквивалентным тем продуктам со связующим PUF-материалом или еще одному не содержащему формальдегид связующему материалу.

Пример 5

Связующий материал, как использованный в ростовой подложке согласно изобретению, получили следующим образом:

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 делают 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 NCÅ-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 вышеуказанной AOL-смолы связующий материал был образован добавлением 270 кг полиэтиленгликоля 200 и 433 кг 31%-ного раствора Primid XL-552 в воде.

Анализ конечного связующего материала показал следующие данные:

Содержание твердых веществ 18,9%; значение pH: 9,7; вязкость 25,5 мПа·сек; плотность 1,066 кг/л.

Примеры окисления лигнина

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:

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

где V_{2s} и V_{1s} представляют предварительно установленные конечные объемы образца, тогда как V_{2b} и V_{1b} представляют объем для контрольного опыта. $C_{кислота}$ 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 IB - масштабирование окисления лигнина в аммиаке пероксидом водорода до полузаводского 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 выведением 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_2O_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_2O_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 ^{31}P ЯМР-методом:

	Концентрация (ммол/г)		
Образец	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 (Mn) и средневзвешенная (Mw) 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	Mn, г/моль	Mw, 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 BioPiva100™ 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 (Mw 89000-98000, Mw 85000-124000, Mw 130000, Mw 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:

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

где V_{2s} и V_{1s} представляют предварительно установленные конечные объемы образца, тогда как V_{2b} и V_{1b} представляют объем для контрольного опыта. $C_{кислота}$ представляет 0,1M раствор HCl в этом случае, и *ms, 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 IIA

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 твердого материала, pH, вязкость и плотность.

Пример IIE

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 твердого материала, pH, вязкость и плотность.

Пример IIC

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 твердого материала, pH, вязкость и плотность.

Пример IIF

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 твердого материала, pH, вязкость и плотность.

ТАБЛИЦА IIA

Пример	Пример IIA	Пример IIB	Пример IIC	Пример IID	Пример IIE	Пример IIF	Пример IIG	Пример IIH	Пример III	Пример IIJ	Пример IIK	Пример IIL	Пример IIM	Пример IIN	Пример IIO	Пример IIP	Пример IIQ	Пример IIR	Пример IIS
Материалы, вес в граммах:																			
Лигнин	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	93,5	112,3	149,5
Вода	149,0	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	117	90,3	37,3
NH4OH (25 вес.%, раствор в воде)	13,3	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	17,5	21	28,3
H2O2 (30 вес.%, раствор в воде)	16,8	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	22	26,3	36,3
PEG200	0,0	0,0	0,0	0,0	22,8	19,0	14,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PVA	0	0	0	0	0	0	0	5	10	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0

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

Начальный лигнин, конц. Весовая доля водного раствора	0,32	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80

[*] неоднородный 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 H2O2 (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 H2O2 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 H2O2.

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 H2O2 (35 об.%). Дозирование предварительной смеси составляло 600 л/час, и H2O2 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 H2O2.

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

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/мм^2; дистанция опоры: 40 мм; максимальный прогиб 20 мм; номинальный модуль упругости 10000 Н/мм^2;) 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).

	Характеристики AOL			Стержневые испытания	
Название образца	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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ выращивания растений в изделии в виде связанной ростовой подложки, причем способ включает:

- обеспечение по меньшей мере одного изделия связанной ростовой подложки, включающего искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией;

- размещение одного или более семян, саженцев, черенков или растений в контакте с изделием связанной ростовой подложки;

- полив изделия ростовой подложки;

причем водная связующая композиция 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.

2. Способ по п. 1, в котором компонент (i) находится в форме одного или более аммонийных окисленных лигнинов (AOL).

3. Способ по п. 1 или 2, в которой компонент (ii) включает один или более сшивающих агентов, выбранных из β-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

4. Способ по любому предшествующему пункту, в котором компонент (ii) включает:

- один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленимина, 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, глиоксалевой 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 (CMC); 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 (HMMM).

5. Способ по любому предшествующему пункту, включающий 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).

6. Способ по любому предшествующему пункту, в котором 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.

7. Способ по любому предшествующему пункту, в котором 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, сульфонатов, таких как алкиларилсульфонаты, таких как алкил, и/или

- сульфонаты, 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, ацетилированных 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, аминоглюкозамидов, сложных эфиров сахаров, сложных эфиров сорбитана; и/или

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

8. Способ по любому предшествующему пункту, в которой 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).

9. Способ по любому предшествующему пункту, в котором водная связующая композиция включает дополнительный компонент (iv) в форме одного или более связующих веществ, таких как органофункциональные силаны.

10. Способ по любому предшествующему пункту, в котором водная связующая композиция включает компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы аммиака, аминов, или любых их солей.

11. Способ по любому предшествующему пункту, в котором водная 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).

12. Способ по любому предшествующему пункту, в котором связующая композиция 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.

13. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изделие связанной ростовой подложки включает искусственные стекловидные волокна с краевым углом с водой менее 90°.

14. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изделие связанной ростовой подложки включает искусственные стекловидные волокна с геометрически средним диаметром волокон в диапазоне от 1,5 до 10 микрон (мкм), предпочтительно от 2 до 8 микрон (мкм), наиболее предпочтительно от 2 до 5 микрон (мкм).

15. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изделие ростовой подложки имеет объем в диапазоне от 0,003 литра до 87 литров.

16. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изделие связанной ростовой подложки включает непроницаемое для жидкостей покрытие.

17. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изделие связанной ростовой подложки имеет высоту от 10 мм до 150 мм.

18. Способ по любому предшествующему пункту, в котором изделие связанной ростовой подложки не включает любой смачивающий агент.

19. Изделие связанной ростовой подложки, включающее искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией, причем водная связующая композиция 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.

20. Изделие связанной ростовой подложки по п. 19, дополнительно включающее признаки по любому из п.п. 2-18.

21. Узел из двух или более изделий связанных ростовых подложек, причем изделия связанных ростовых подложек включают искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией, причем водная связующая композиция 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.

22. Применение изделия связанной ростовой подложки для выращивания растений, причем изделие связанной ростовой подложки включает искусственные стекловидные волокна (MMVF), связанные отвержденной водной связующей композицией, причем водная связующая композиция 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.

23. Применение по п. 22, причем изделие связанной ростовой подложки дополнительно включает признаки по любому из п.п. 2-18.

24. Способ получения изделия ростовой подложки, включающий стадии:

(i) обеспечения MMVF;

(ii) напыления на MMVF водной связующей композиции;

(iii) сбора и уплотнения MMVF; и

(iv) отверждения водной связующей композиции;

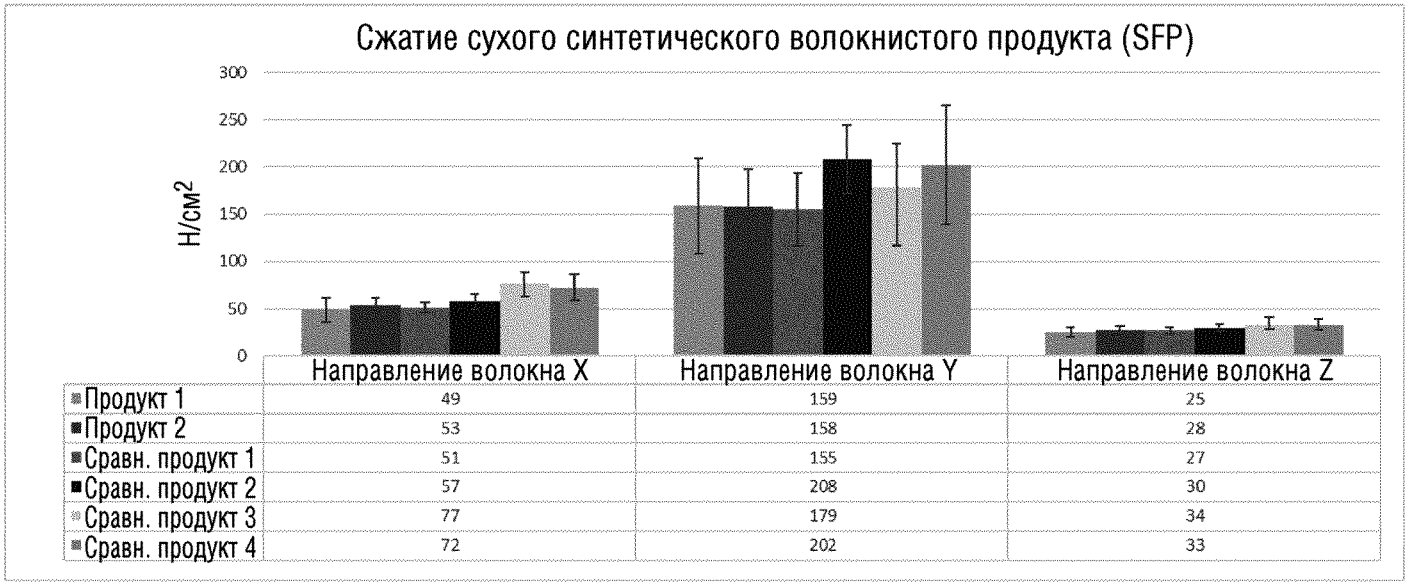
причем водная связующая композиция перед отверждением включает:

- 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.

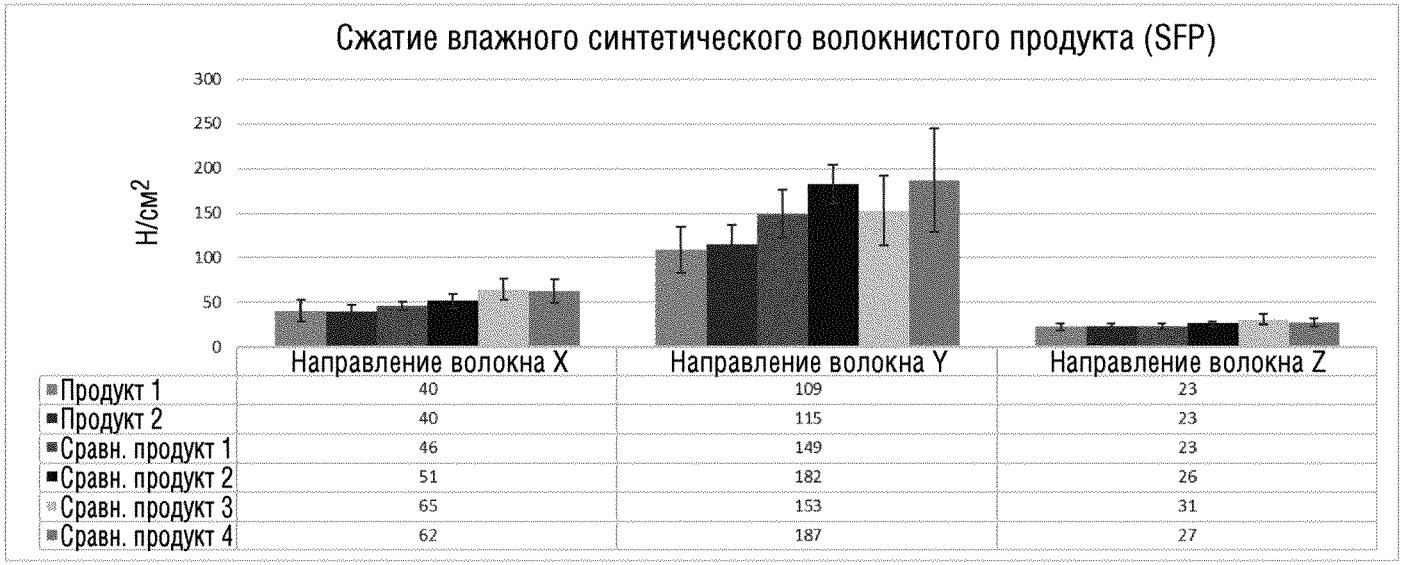
По доверенности

ФИГ.1А



	Направление волокна X	Направление волокна Y	Направление волокна Z
Продукт 1	49	159	25
Продукт 2	53	158	28
Сравн. продукт 1	51	155	27
Сравн. продукт 2	57	208	30
Сравн. продукт 3	77	179	34
Сравн. продукт 4	72	202	33

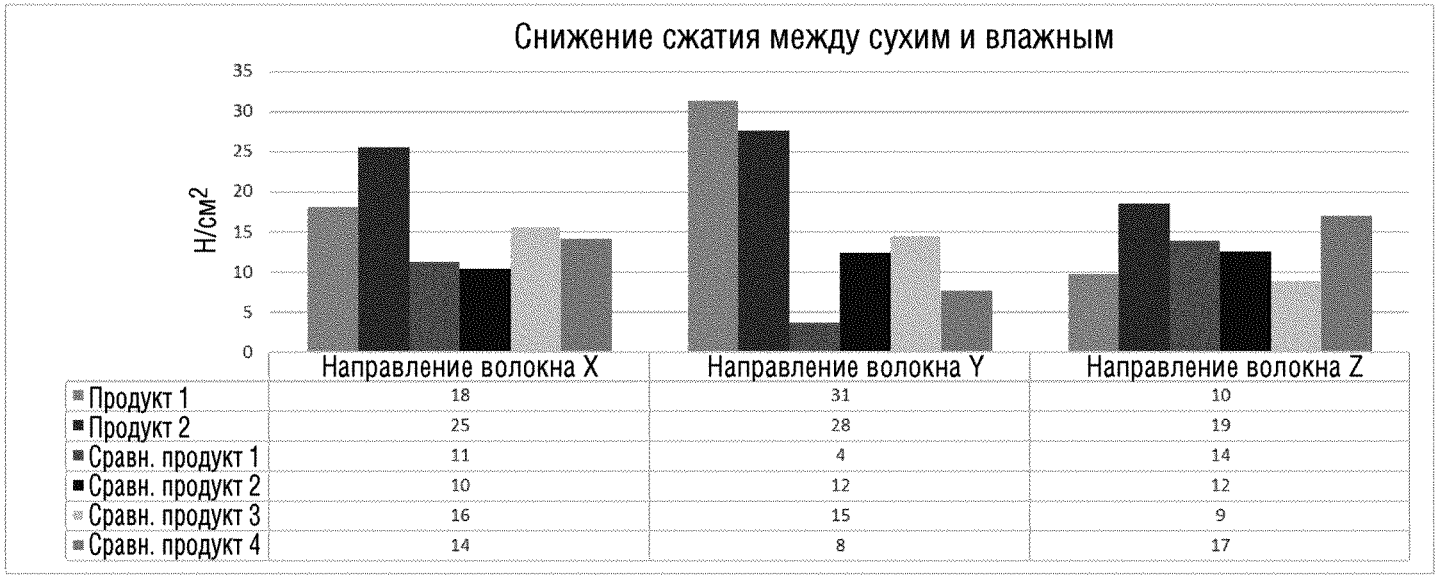
ФИГ.1В



	Направление волокна X	Направление волокна Y	Направление волокна Z
Продукт 1	40	109	23
Продукт 2	40	115	23
Сравн. продукт 1	46	149	23
Сравн. продукт 2	51	182	26
Сравн. продукт 3	65	153	31
Сравн. продукт 4	62	187	27

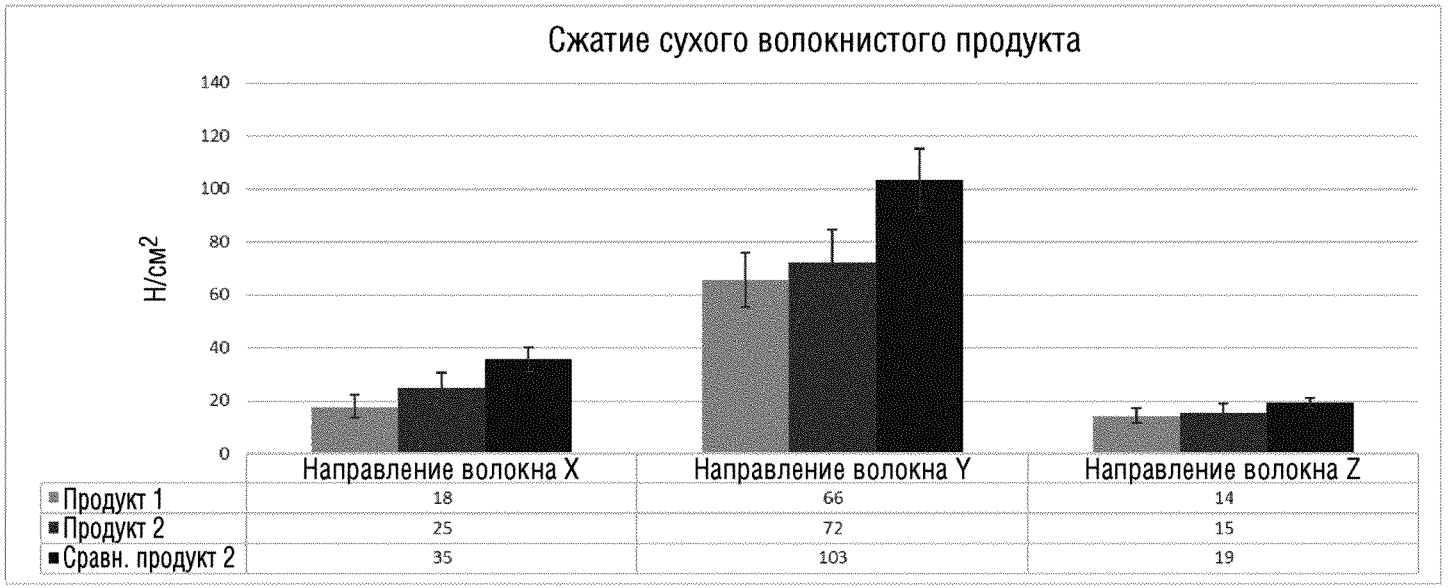
5769031

ФИГ.1C



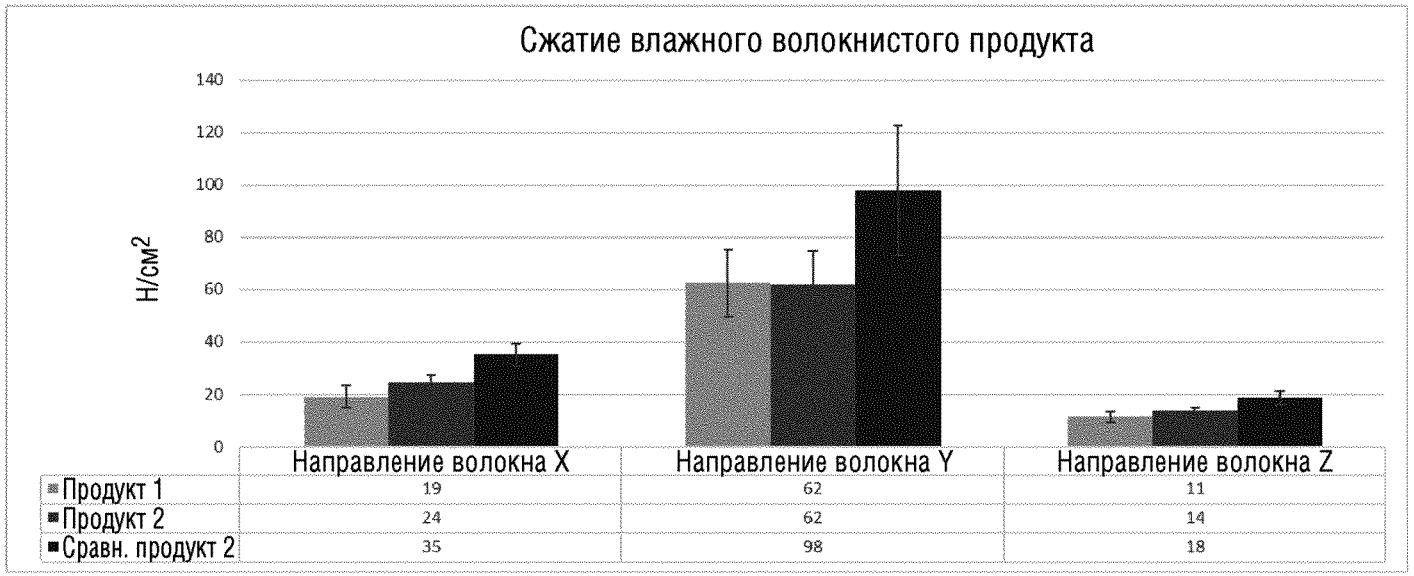
	Направление волокна X	Направление волокна Y	Направление волокна Z
Продукт 1	18	31	10
Продукт 2	25	28	19
Сравн. продукт 1	11	4	14
Сравн. продукт 2	10	12	12
Сравн. продукт 3	16	15	9
Сравн. продукт 4	14	8	17

ФИГ.1D

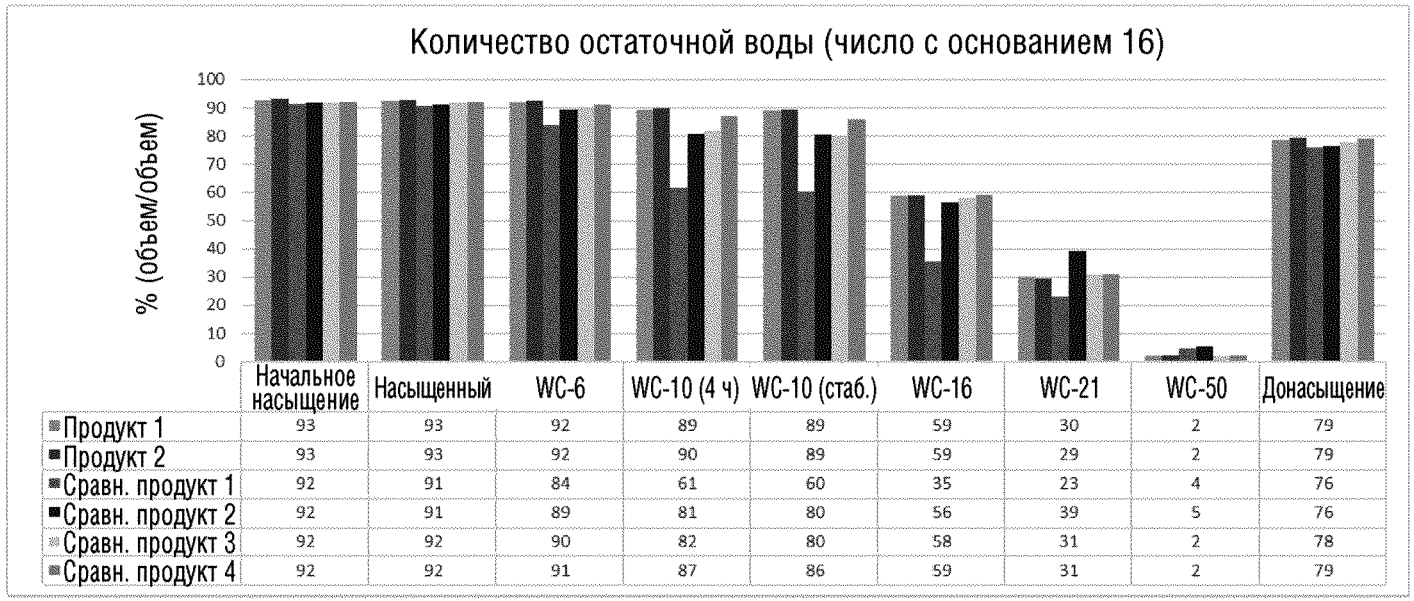


	Направление волокна X	Направление волокна Y	Направление волокна Z
Продукт 1	18	66	14
Продукт 2	25	72	15
Сравн. продукт 2	35	103	19

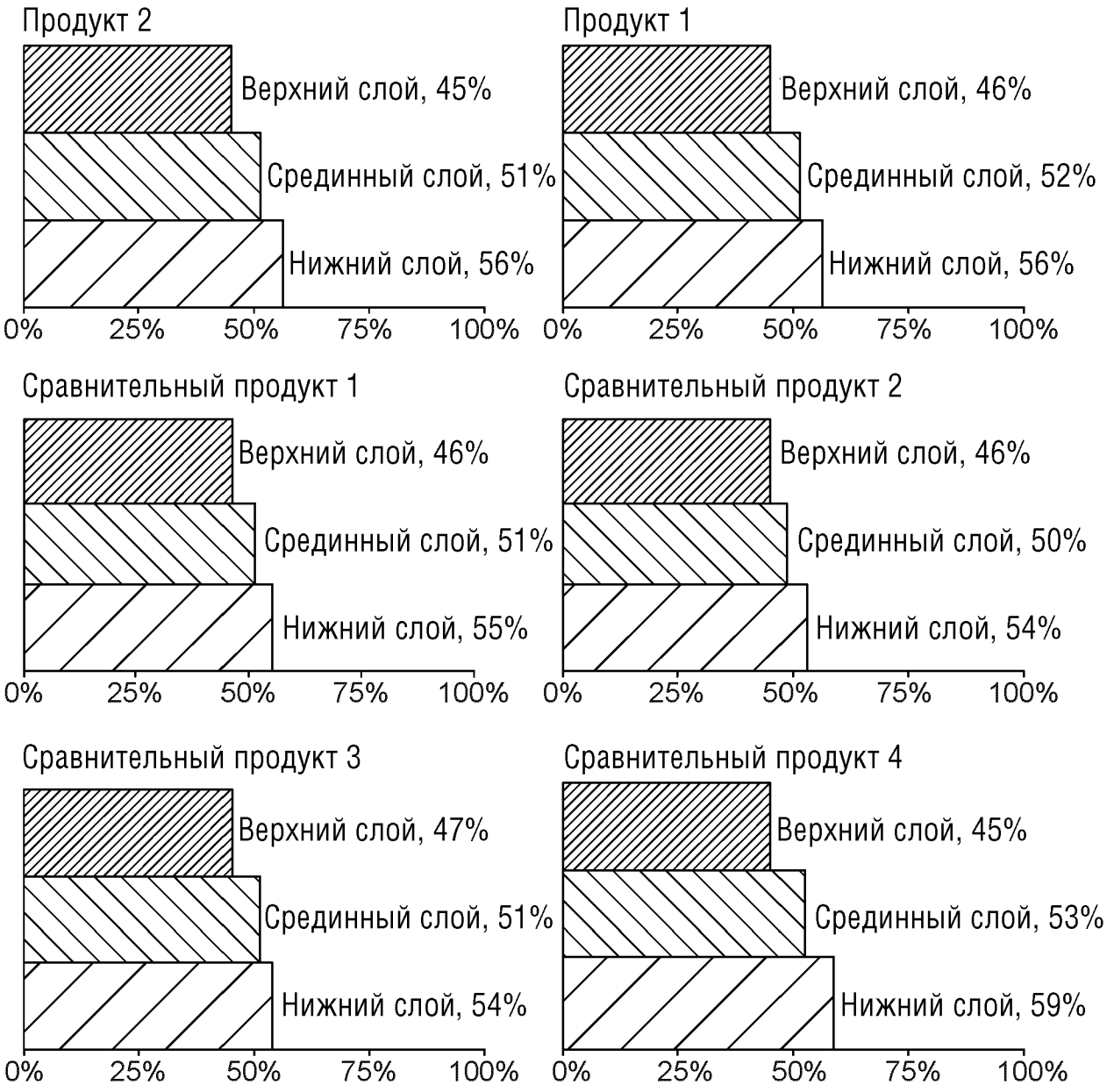
ФИГ.1E


Сжатие влажного волокнистого продукта
Н/см2
140
120
100
80
60
40
20
0
Направление волокна X
Направление волокна Y
Направление волокна Z
Продукт 1 19 62 11
Продукт 2 24 62 14
Сравн. продукт 2 35 98 18

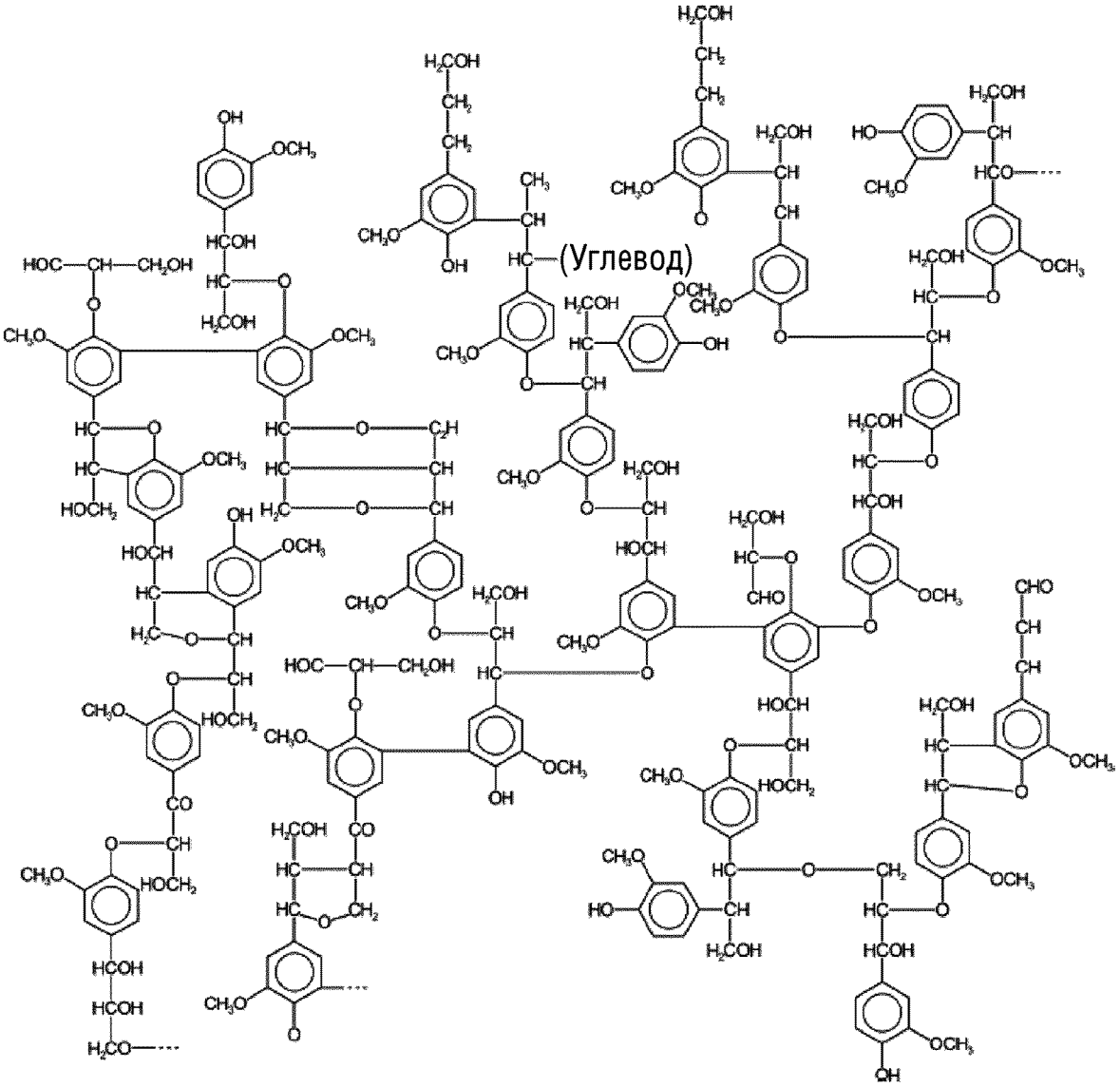
ФИГ.2


Количество остаточной воды (число с основанием 16)
% (объем/объем)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Начальное насыщение
Насыщенный
WC-6
WC-10 (4 ч)
WC-10 (стаб.)
WC-16
WC-21
WC-50
Донасыщение
Продукт 1 93 93 92 89 89 59 30 2 79
Продукт 2 93 93 92 90 89 59 29 2 79
Сравн. продукт 1 92 91 84 61 60 35 23 4 76
Сравн. продукт 2 92 91 89 81 80 56 39 5 76
Сравн. продукт 3 92 92 90 82 80 58 31 2 78
Сравн. продукт 4 92 92 91 87 86 59 31 2 79

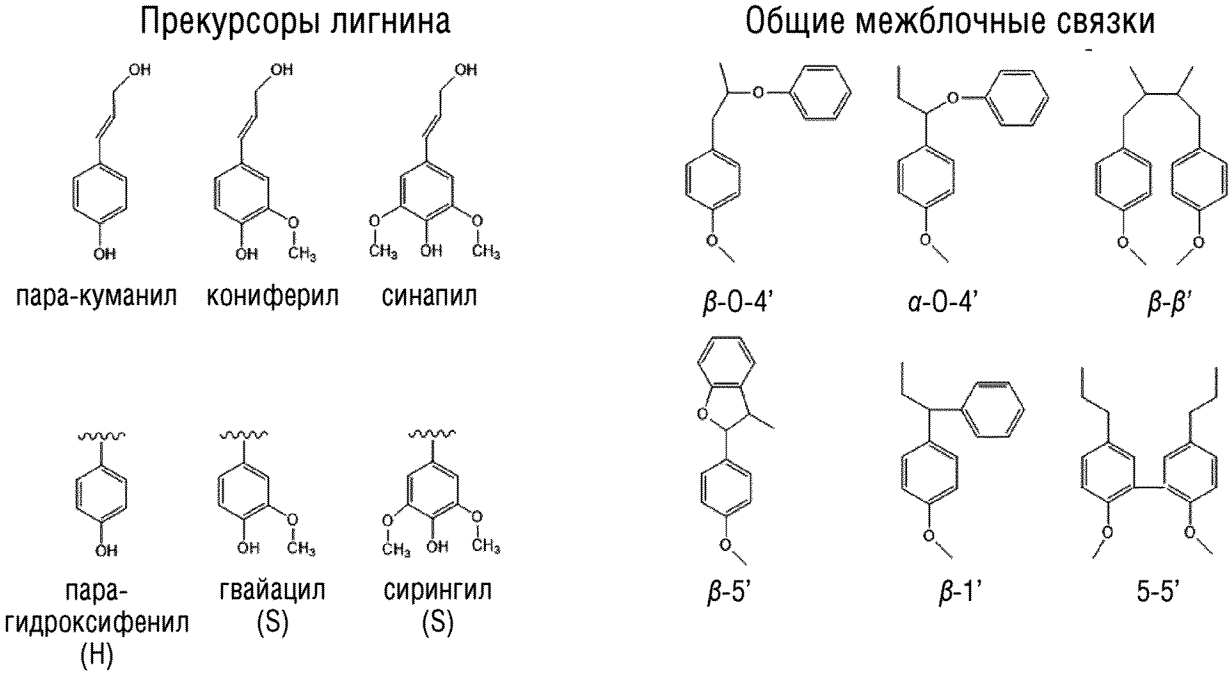
ФИГ.3


Продукт 2
Верхний слой, 45%
Срединный слой, 51%
Нижний слой, 56%
0%
25%
50%
75%
100%
Продукт 1
Верхний слой, 46%
Срединный слой, 52%
Нижний слой, 56%
0%
25%
50%
75%
100%
Сравнительный продукт 1
Верхний слой, 46%
Срединный слой, 51%
Нижний слой, 55%
0%
25%
50%
75%
100%
Сравнительный продукт 2
Верхний слой, 46%
Срединный слой, 50%
Нижний слой, 54%
0%
25%
50%
75%
100%
Сравнительный продукт 3
Верхний слой, 47%
Срединный слой, 51%
Нижний слой, 54%
0%
25%
50%
75%
100%
Сравнительный продукт 4
Верхний слой, 45%
Срединный слой, 53%
Нижний слой, 59%
0%
25%
50%
75%
100%

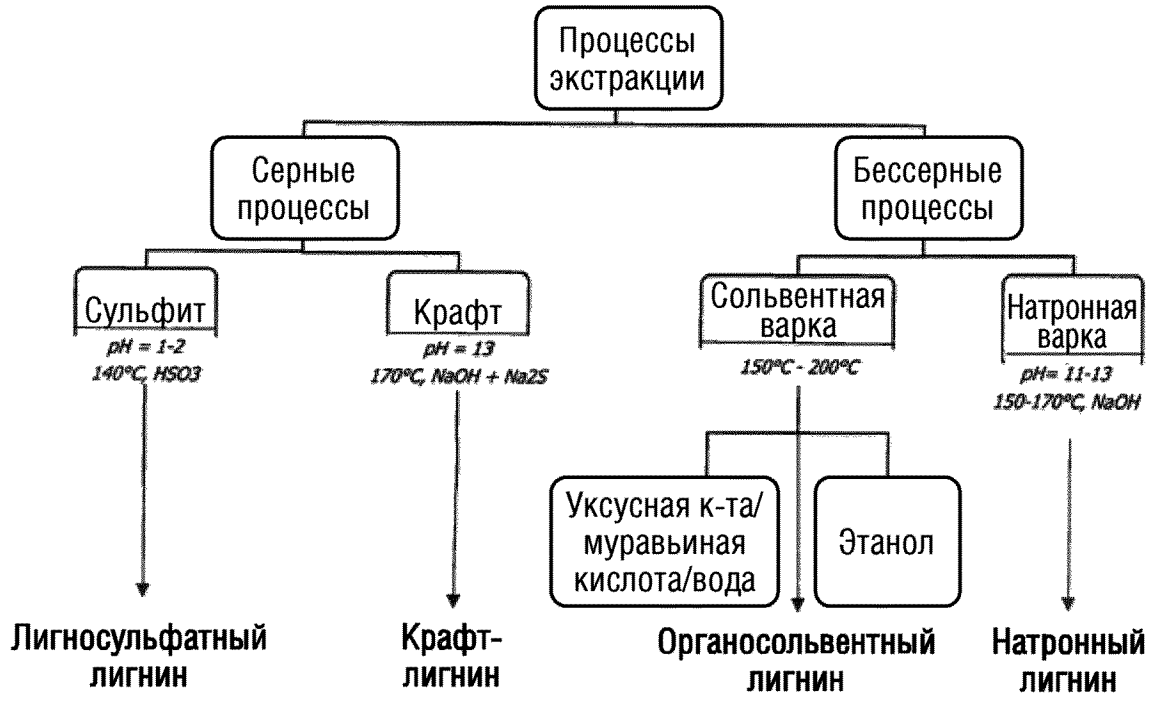
ФИГ.4



ФИГ.5


Прекурсоры лигнина
Общие межблочные связки
пара-куманил
кониферил
синапил
β-O-4'
α-O-4'
β-β'
пара-гидроксифенил (H)
гвайацил (S)
сирингил (S)
β-5'
β-1'
5-5'

ФИГ.6


Процессы экстракции
Серные процессы
Бессерные процессы
Сульфит
pH = 1-2
140°C, HSO3
Крафт
pH = 13
170°C, NaOH + Na2S
Сольвентная варка
150°C - 200°C
Натронная варка
pH= 11-13
150-170°C, NaOH
Уксусная к-та/ муравьиная кислота/вода
Этанол
Лигносульфатный лигнин
Крафт-лигнин
Органосольвентный лигнин
Натронный лигнин

ФИГ.7

Свойства технических лигнинов

Тип лигнина	**Лигносульфонаты**		**Бессерные лигнины**	
	Крафт	Лигносульфат	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_a-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