

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202292846 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.03.02

(51) Int. Cl. C08L 97/00 (2006.01)
C03C 25/32 (2018.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.04.03

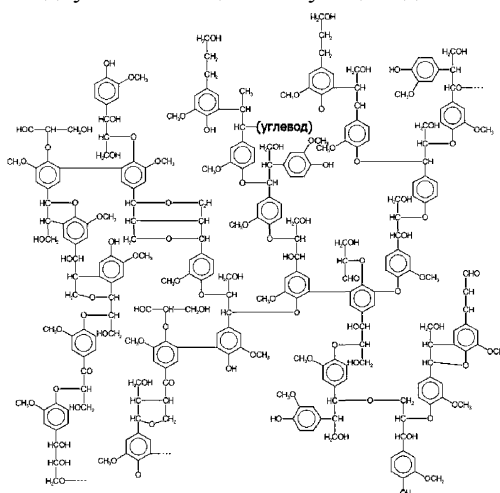
(54) ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

(86) PCT/EP2020/059670
(87) WO 2021/197637 2021.10.07
(71) Заявитель:
РОКВУЛ А/С (DK)

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

(74) Представитель:
Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение направлено на водную композицию связующего для минерального волокна.



A1

202292846

202292846

A1

ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Область техники, к которой относится изобретение

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

Уровень техники

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Раскрытие изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение композиции связующего, которая является особенно подходящей для связывания минеральных

волокон, в которой в качестве сырья используются возобновляемые материалы, уменьшается или устраняется использование коррозионных и/или вредных материалов, и которая является сравнительно недорогостоящей для получения.

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

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

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечена композиция связующего, предпочтительно свободная от формальдегида, содержащая:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина, полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов в форме жирных амидов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из альдегидов, таких как формальдегид, глиоксаль, глутаральдегид, диметоксиэтаналь, фурфурол, гликолевый альдегид, глиоксалева кислота, гидроксиметилфурфурол; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из изоцианатов, полиакрилатов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из молекул с молекулярной массой менее 1500 г/моль, имеющих менее 3 эпокси групп; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или
 - одного или более сшивающих агентов в форме азиридинов, таких как CX100, NeoAdd-Pax 521/523; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС); и/или
 - одного или более сшивающих агентов в форме алифатических многофункциональных карбодиимидов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из

сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (НМММ);

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

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

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

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

Предпочтительные варианты осуществления изобретения

Водная композиция связующего для минеральных волокон в соответствии с настоящим изобретением содержит:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонент (ii) в форме
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина, полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов в форме жирных амидов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из альдегидов, таких как формальдегид, глиоксаль, глутаральдегид, диметоксиэтаналь, фурфурол, гликолевый альдегид, глиоксалева кислота, гидроксиметилфурфурол; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из изоцианатов, полиакрилатов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из молекул с молекулярной массой менее 1500 г/моль, имеющих менее 3 эпокси групп; и/или

- одного или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или
- одного или более сшивающих агентов в форме азиридинов, таких как CX100, NeoAdd-Pax 521/523; и/или
- одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС); и/или
- одного или более сшивающих агентов в форме алифатических многофункциональных карбодиимидов; и/или
- одного или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (НМММ);
- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

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

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

Компонент (i)

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

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

На фиг. 1 показан участок из возможной структуры лигнина.

На рынке доступны как минимум четыре группы технических лигнинов. Эти четыре группы показаны на фиг. 3. Возможная пятая группа, лигнин, полученный в результате биологической переработки (Biorefinery), который незначительно отличается, поскольку описывается не процессом экстракции, а происхождением процесса, например, биологической переработкой, и поэтому может быть сходным или отличаться от любой из

других упомянутых групп. Каждая группа отличается друг от друга, и каждая подходит для различных применений. Лигнин представляет собой сложный гетерогенный материал, образованный из вплоть до трех различных мономеров фенилпропана, в зависимости от источника. Лигнины хвойных пород образованы в основном из звеньев кониферилового спирта, см. фиг. 2, и в результате они более однородны, чем лигнины лиственных пород, которые имеют более высокое содержание сиригилового спирта, см. фиг. 2. Внешний вид и консистенция лигнина весьма изменчивы и сильно зависят от процесса.

Краткое описание свойств этих технических лигнинов показано на фиг. 4.

Лигносульфат, полученный в результате сульфитной варки, остается самым крупным коммерчески доступным источником лигнина с производственным потенциалом 1,4 миллиона тонн. Но если оставить это в стороне, крафт-процесс в настоящее время является наиболее используемым процессом в производстве целлюлозы и постепенно заменяет сульфитный процесс. Приблизительно 78 миллионов тонн лигнина в год производится в мире при производстве крафт-целлюлозы, но большая его часть сжигается для получения водяного пара и энергии. Текущие мощности по извлечению лигнина из крафт-процесса оцениваются в 160000 тонн, но источники указывают, что текущее извлечение составляет всего около 75000 тонн. Крафт-лигнин получают из черного щелока, отработанного щелока из сульфатного или крафт-процесса. На данный момент для производства крафт-лигнина используются 3 известных процесса: LignoBoost, LignoForce и SLRP (последовательные извлечение лигнина из жидкости и очистка). Эти 3 процесса схожи в том, что они включают добавление CO_2 для снижения pH до 9-10 с последующим подкислением для дальнейшего снижения pH примерно до 2. Последняя стадия включает некоторую комбинацию промывки, выщелачивания и фильтрации для удаления золы и других загрязняющих веществ. Эти три процесса находятся на разных стадиях коммерциализации во всем мире.

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

Коммерческие крафт-лигнины обычно имеют более высокую чистоту, чем лигносульфаты. Молекулярная масса составляет 1000-3000 г/моль.

Натронный лигнин получают в процессах варки с гидроксидом натрия, которые в основном используют для пшеничной соломы, багассы и льна. Свойства натронного

лигнина сходны с крафт-лигнинами по растворимости и T_g . В этом процессе не используется сера и отсутствует ковалентно связанная сера. Уровень золы очень низкий. Натронный лигнин имеет низкую растворимость в нейтральных и кислых средах, но полностью растворим при pH 12 и выше.

Лигносульфонатный процесс вводит большое количество сульфонатных групп, делающих лигнин растворимым в воде, а также в кислых водных растворах. Лигносульфонаты содержат вплоть до 8% серы в виде сульфоната, тогда как крафт-лигнин содержит 1-2% серы, в основном связанной с лигнином. Молекулярная масса лигносульфоната составляет 15000-50000 г/моль. Этот лигнин содержит больше остаточных углеводов по сравнению с другими типами и имеет более высокую среднюю молекулярную массу. Типичное гидрофобное ядро лигнина вместе с большим количеством ионизированных сульфонатных групп делает этот лигнин привлекательным в качестве поверхностно-активного вещества и его часто применяют при диспергировании цемента, и т.д.

Еще одной группой лигнинов, которые становятся доступными, являются лигнины, полученные в процессах биологической переработки, в которых углеводы отделяются от лигнина с помощью химических или биохимических процессов с получением фракции, богатой углеводами. Этот оставшийся лигнин называют лигнином биологической переработки. Биоперерабатывающие заводы нацелены на производство энергии и заменителей для продуктов, получаемых из ископаемого топлива и нефтехимических продуктов, а также лигнина. Лигнин, получаемый в этом процессе, обычно считается малоценным продуктом или даже отходом, который в основном используется для термического сжигания или в качестве низкокачественного корма, или утилизируется иным образом.

Доступность органосольвентного лигнина по-прежнему рассматривается в пилотном масштабе. Процесс включает экстракцию лигнина водой вместе с различными органическими растворителями (чаще всего этанолом) и некоторыми органическими кислотами. Преимуществом этого процесса является более высокая чистота получаемого лигнина, но при значительно более высокой стоимости по сравнению с другими техническими лигнинами и с растворимостью в органических растворителях, а не в воде.

Предыдущие попытки использовать лигнин в качестве основного соединения для композиций связующего для минеральных волокон не увенчались успехом, поскольку оказалось трудно найти подходящие сшивающие агенты, которые позволили бы достичь желаемых механических свойств отвержденного изделия из минеральной ваты и в то же время избежать вредных и/или вызывающих коррозию компонентов. В настоящее время

лигнин используется для замены химических веществ, полученных из нефти, таких как фенол в фенольных смолах, в связующих или в битуме. Он также используется в качестве добавки к цементу и бетону, а в некоторых случаях в качестве диспергаторов.

Сшивание полимера в целом должно обеспечивать улучшенные свойства, такие как механическая, химическая и термическая стойкость, и т.д. Лигнин особенно богат фенольными и алифатическими гидроксильными группами, которые могут реагировать, приводя к образованию сшитой структуры лигнина. Различные лигнины также будут иметь другие доступные функциональные группы, которые потенциально могут быть использованы. Существование этих других групп во многом зависит от способа отделения лигнина от целлюлозы и гемицеллюлозы (тиолы в крафт-лигнине, сульфонаты в лигносульфонате и т.д.) в зависимости от источника.

Было обнаружено, что путем использования окисленных лигнинов могут быть изготовлены композиции связующего для минеральных волокон, которые обеспечивают превосходные свойства получаемого изделия из минерального волокна.

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

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

В одном варианте осуществления компонент (i) представлен в форме одного или более окисленных аммиаком лигнинов. Для целей настоящего изобретения термин «окисленные аммиаком лигнины» следует понимать как лигнин, который был окислен окисляющим агентом в присутствии аммиака. Термин «окисленный аммиаком лигнин» обозначается аббревиатурой AOL.

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

Типичным окисляющим агентом, используемым для получения окисленных лигнинов, является пероксид водорода.

В одном варианте осуществления окисленный аммиаком лигнин содержит одно или более соединений, выбранных из группы, включающей аммиак, амины, гидроксиды или любые их соли.

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание групп карбоновой кислоты от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее более 1,5 групп на макромолекулу компонента (i), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп.

В композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением компонент (i), т.е. один или более окисленных лигнинов, может присутствовать в количестве от 25 до 95 масс.%, таком как от 30 до 90 масс.%, таком как от 35 до 85 масс.%, в расчете на сухую массу композиции связующего.

Полагают, что содержание групп карбоновой кислоты в окисленных лигнинах играет важную роль в неожиданных преимуществах водных композиций связующего для минеральных волокон в соответствии с настоящим изобретением. В частности, полагают, что группа карбоновой кислоты окисленных лигнинов улучшает сшивающие свойства и, следовательно, обеспечивает лучшие механические свойства изделий из отвержденного минерального волокна.

Компонент (ii)

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой жирный амид.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из альдегидов, таких как формальдегид, глиоксаль, глутаральдегид, диметоксиэтаналь, фурфурол, гликолевый альдегид, глиоксалева кислота, гидроксиметилфурфурол.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из изоцианатов, полиакрилатов.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из молекул с молекулярной массой менее 1500 г/моль, имеющих менее 3 эпоксигрупп; причем предпочтительно это не один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на акриловой основе с низкой T_g , такой как полимер на основе винила с низкой T_g , такой как полиэфир с низкой T_g ,

который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминоксигруппы, такие как эпоксигруппы.

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

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

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

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой сшивающий агент на основе меламина, такой как сшивающий агент на основе гексакис(метилметокси)меламина (НМММ).

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

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой жирный амид.

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

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

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

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

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

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

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

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

Сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, представляют собой полимеры, содержащие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и, как правило, сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, могут быть легко получены путем полимеризации производного оксазолина. Патент US6818699 B2 раскрывает такой способ.

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

Отмечается, что эпоксириновое масло на основе триглицеридов жирных кислот не считаются опасными, и поэтому использование этих соединений в композициях связующего в соответствии с настоящим изобретением не делает эти композиции опасными в обращении.

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой T_g , такой как виниловый полимер с низкой T_g , такой как полиэфир с низкой T_g , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпокси группы.

В одном варианте осуществления компонент (ii) выбран из группы, состоящей из сшивающих агентов, участвующих в реакции отверждения, таких как гидроксиалкиламид, алканоламин, продукт реакции алканоламина и поликарбоновой кислоты. Продукт реакции алканоламина и поликарбоновой кислоты можно найти в US6706853B1.

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что весьма выгодные свойства водных композиций связующих в соответствии с настоящим изобретением обусловлены взаимодействием окисленных лигнинов, используемых в качестве компонента (i), и сшивающих агентов, упомянутых выше. Полагают, что присутствие групп карбоновой кислоты в окисленных лигнинах делает возможным очень эффективное сшивание окисленных лигнинов.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 40 масс.%, такое как от 4 до 20 масс.%, такое как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Отмечается, что эпоксидированные масла на основе триглицеридов жирных кислот не считаются опасными, и поэтому использование этих соединений в композициях связующего в соответствии с настоящим изобретением не делает эти композиции опасными в обращении.

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

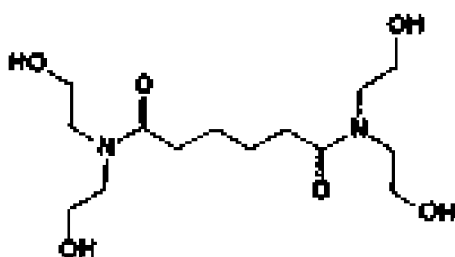
В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой T_g , такой как виниловый полимер с низкой T_g , такой как полиэфир с низкой T_g , который содержит

реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы.

В одном варианте осуществления компонент (ii) выбран из группы, состоящей из сшивающих агентов, участвующих в реакции отверждения, таких как гидроксиалкиламид, алканоламин, продукт реакции алканолamina и поликарбоновой кислоты.

Продукт реакции алканолamina и поликарбоновой кислоты можно найти в US6706853B1.

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



Primid XL-552

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что весьма выгодные свойства водных композиций связующего в соответствии с настоящим изобретением обусловлены взаимодействием окисленных лигнинов, используемых в качестве компонента (i), и сшивающих агентов, упомянутых выше. Полагают, что присутствие групп карбоновой кислоты в окисленных лигнинах делает возможным очень эффективное сшивание окисленных лигнинов.

В одном варианте осуществления композиция связующего по настоящему изобретению содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 40 масс.%, такое как от 4 до 20 масс.%, такое как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Компонент (iii)

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или

более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, такие как этоксилаты бутанола, такие как бутокситриглицоль.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме пропиленгликолей.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме сложных гликолевых эфиров.

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме 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 осуществления компонент (iii) представлен в форме гидроксикислот.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамиды, амиды жирных кислот, такие как амиды таллового масла.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из соединений четвертичного аммония, таких как триметилглицин, дистеарилдиметиламмонийхлорид.

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из гидрогенизированных масел, ацетилованных масел.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме сложных метиловых эфиров жирных кислот.

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, оксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля.

Неожиданно было обнаружено, что включение пластификаторов в водные композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением значительно улучшает механические свойства изделий из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением.

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, гидрогенизированных 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, акриловых полимеров со свободными карбоксильными группами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксильными группами.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированные сахара, такие как сорбит, эритрит, глицерин, моноэтиленгликоля, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов,

лактидов, акриловых полимеров со свободными карбоксильными группами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксильными группами, полиамидов, амидов, таких как карбамид/мочевина, или любых их смесей.

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более нереакционноспособных пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, гидрогенизированных сахаров, фталатов и/или других сложных эфиров, растворителей, используемых в качестве коалесцирующих агентов, таких как эфиры спиртов, акриловые полимеры, поливиниловый спирт.

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

Еще одним неожиданным аспектом настоящего изобретения является то, что использование пластификаторов, имеющих температуру кипения более 100°C, в частности, 140-250°C, значительно улучшает механические свойства изделий из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением, хотя, с учетом их точки кипения, вполне вероятно, что эти пластификаторы будут, по меньшей мере частично, испаряться во время отверждения связующих, находящихся в контакте с минеральными волокнами.

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

Без привязки к теории авторы настоящего изобретения полагают, что эффективность этих пластификаторов в водной композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением связана с эффектом повышения подвижности окисленных

лигнинов в процессе отверждения. Считается, что повышенная подвижность лигнинов или окисленных лигнинов в процессе отверждения способствует эффективному сшиванию.

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

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

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

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

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

Водная композиция связующего для минеральных волокон, содержащая компоненты (i) и (iia)

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

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

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что отличные связывающие свойства также могут быть достигнуты двухкомпонентной системой, которая содержит компонент (i), представленный 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 предпочтительном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой

модификатор в форме одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

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

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой модификатор в форме одного или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой T_g , такой как виниловый полимер с низкой T_g , такой как полиэфир с низкой T_g , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы.

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из аминов, таких как моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, полиэтиленмин, поливиниламин, жирные амины.

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой полимерные карбодиимиды и/или многофункциональный карбодиимид.

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

В одном варианте осуществления водная композиция связующего содержит компонент (iia) в количестве от 1 до 40 масс.%, такое как от 4 до 20 масс.%, такое как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Дополнительные компоненты

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

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из неорганических кислот, таких как серная кислота, сульфаминовая кислота, азотная кислота, борная кислота, гипофосфористая кислота и/или фосфорная кислота, и/или любых их солей, таких как гипофосфит натрия, и/или аммонийных солей, таких как аммонийные соли серной

кислоты, сульфаминовой кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, гипофосфористой кислоты и/или фосфорной кислоты, и/или полифосфата натрия (STTP), и/или метафосфата натрия (STMP), и/или оксихлорида фосфора. Присутствие такого катализатора может улучшить отверждающие свойства водных композиций связующего в соответствии с настоящим изобретением.

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

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из хлоридов металлов, таких как KCl , MgCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 и SnCl_2 .

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

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из хелатирующих агентов, таких как переходные металлы, такие как ионы железа, ионы хрома, ионы марганца, ионы меди.

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

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит дополнительный компонент (iv) в форме одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны.

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из группы, состоящей из органофункциональных силанов, таких как первичный или вторичный амин-функционализированные силаны, эпокси-функционализированные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпокси-функционализированные силаны, метакрилат-функционализированные силаны, алкил- и арил-функционализированные силаны, мочевины-функционализированные силаны или винил-функционализированные силаны.

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы, состоящей из аммиака, аминов или их солей.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что включение аммиака, аминов или

любых их солей в качестве дополнительного компонента может быть, в частности, полезным, когда в компоненте (i) используются окисленные лигнины, причем окисленный лигнин не подвергался окислению в присутствии аммиака.

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

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент в форме одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы, восстанавливающих сахаров, в частности, декстрозы, полиуглеводов и их смесей, предпочтительно декстринов и мальтодекстринов, более предпочтительно глюкозных сиропов и более предпочтительно глюкозных сиропов с показателем эквивалента декстрозы DE от 30 до менее 100, таким как DE = 60 до менее 100, например, DE = 60-99, например, DE = 85-99, например, DE = 95-99.

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

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

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

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит:

- компонент (i), представленный в форме одного или более окисленных

аммиаком лигнинов, имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу компонента (i);

- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из азиридинов, таких как NeoAdd-Pax 521/523, и алифатических многофункциональных карбодиимидов;

- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов, выбранных из пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, оксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля;

при этом водная композиция связующего предпочтительно содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 40 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i), и (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит:

- компонент (i), представленный в форме одного или более окисленных аммиаком лигнинов, имеющий содержание групп карбоновой кислоты от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу компонента (i);

- компонент (iia) в форме одного или более модификаторов, выбранных из группы, состоящей из аминов, таких как моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, полиэтиленимин, поливиниламин, жирные амины, алифатические многофункциональные карбодиимиды.

В одном варианте осуществления водная композиция связующего по настоящему изобретению содержит:

- компонент (i), представленный в форме одного или более окисленных аммиаком лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты более 1,5 групп на макромолекулу компонента (i), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп;

- компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из одного или более сшивающих агентов в форме азиридинов, таких как NeoAdd-Pax 521/523, и алифатических многофункциональных карбодиимидов;

- компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов, выбранных из пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, гидроксикислот,

растительных масел, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля; при этом водная композиция связующего предпочтительно содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 40 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i), и (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления водная композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит:

- компонент (i) в форме одного или более окисленных аммиаком лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты более 1,5 групп на макромолекулу компонента (i), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп;
- компонент (iia) в форме одного или более модификаторов, выбранных из группы, состоящей из аминов, таких как моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, полиэтиленмин, поливиниламин, жирные амины, алифатические многофункциональные карбодиимиды.

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

- компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонента (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;
- компонента (iii) в форме одного или более пластификаторов;
- компонента (iv) в форме одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны;
- необязательно компонента в форме одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из 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 агентов;
- воды.

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

- компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;
- компонента (iia) в форме одного или более модификаторов, выбранных из группы, состоящей из аминов, таких как моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, полиэтиленмин, поливиниламин, жирные амины, алифатические многофункциональные

карбодиимиды;

- компонента (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как оргонофункциональные силаны;
- необязательно компонента в форме одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из 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 агентов;
- воды.

Способ получения изделия из минерального волокна

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

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

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

Отверждение

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в устройстве для отверждения.

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

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

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

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

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

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

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

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

Изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением

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

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

Композиция волокна/расплава

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

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

Каменные волокна обычно содержат следующие оксиды в массовых процентах:

SiO₂: от 30 до 51

CaO: от 8 до 30

MgO: от 2 до 25

FeO (включая Fe₂O₃): от 2 до 15

Na₂O+K₂O: не более 10

CaO+MgO: от 10 до 30

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SiO₂ от 35 до 50

Al₂O₃ от 12 до 30

TiO₂ до 2

Fe₂O₃ от 3 до 12

CaO от 5 до 30

MgO до 15

Na₂O от 0 до 15

K₂O от 0 до 15

P₂O₅ до 3

MnO до 3

B₂O₃ до 3

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

другие от 0 до 2,0%

Стекланные волокна обычно содержат следующие оксиды в массовых процентах:

SiO_2 : от 50 до 70

Al_2O_3 : от 10 до 30

CaO : не более 27

MgO : не более 12

Стекланные волокна также могут содержать следующие оксиды в массовых процентах:

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: от 8 до 18, в частности, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ больше, чем $\text{CaO} + \text{MgO}$ B_2O_3 : от 3 до 12.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента (i) в водной композиции связующего для минеральных волокон в соответствии с настоящим изобретением, и способ получения таких окисленных лигнинов

Далее описаны окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента композиции связующего, и способы их получения.

Способ I получения окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента для связующих, используемых в настоящем изобретении, могут быть получены с помощью способа, включающего приведение в контакт:

- компонента (а), содержащего один или более лигнинов;
- компонента (b), содержащего аммиак, один или несколько аминовых компонентов и/или любую их соль;
- компонента (с), содержащего один или более окисляющих агентов.

Компонент (а)

Компонент (а) содержит один или более лигнинов.

В одном варианте осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением компонент (а) содержит один или более крафт-лигнинов, один или более натронных лигнинов, один или более лигносульфонатных лигнинов, один или более органосольвентных лигнинов, один или более лигнинов, образованных в результате процессов биологической переработки лигноцеллюлозного сырьевого материала, или любую их смесь.

В одном варианте осуществления компонент (а) содержит один или более крафт-лигнинов.

Компонент (b)

В одном варианте осуществления настоящего изобретения компонент (b) содержит аммиак, один или более аминовых компонентов, и/или любые их соли. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что замена гидроксидов щелочных металлов, используемых в ранее известных процессах окисления лигнина, аммиаком, одним или более аминовыми компонентами, и/или любыми их солями, играет важную роль в улучшенных свойствах окисленных лигнинов, полученных в соответствии со способом по настоящему изобретению.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что лигнины, окисленные окисляющим агентом в присутствии аммиака или аминов, содержат значительные количества азота в качестве части структуры окисленных лигнинов. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные свойства огнестойкости окисленных лигнинов при использовании в продуктах, в которых они включены в композицию связующего, причем указанные окисленные лигнины получены с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, по меньшей мере частично обусловлены содержанием азота в структуре окисленных лигнинов.

В одном варианте осуществления компонент (b) содержит аммиак и/или любую его

соль.

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные свойства стабильности дериватизированных лигнинов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, по меньшей мере частично обусловлены тем фактом, что аммиак представляет собой летучее соединение и, следовательно, испаряется из конечного продукта, или может быть легко удален и использован повторно. В отличие от этого оказалось, что трудно удалить остаточные количества гидроксидов щелочных металлов, используемых в ранее известном процессе окисления.

Тем не менее, в способе в соответствии с настоящим изобретением может быть выгодно, чтобы компонент (b), помимо аммиака, одного или более аминовых компонентов и/или любых их солей, также содержал сравнительно небольшое количество гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, такого как гидроксид натрия и/или гидроксид калия.

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

Компонент (c)

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

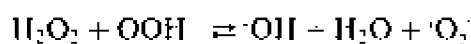
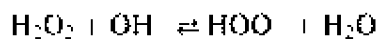
В одном варианте осуществления компонент (c) содержит один или более окисляющих агентов в форме пероксида водорода, органических или неорганических пероксидов, молекулярного кислорода, озона, воздуха, галогенсодержащих окисляющих агентов или любой их смеси.

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

наблюдали умеренное увеличение средней молекулярной массы примерно на 30%.

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

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



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

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

Дополнительные компоненты

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

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

Массовые соотношения компонентов

Специалист в данной области будет использовать компоненты (a), (b) и (c) в относительных количествах, обеспечивающих достижение желаемой степени окисления лигнинов.

В одном варианте осуществления

- компонент (а) содержит один или более лигнинов;
- компонент (b) содержит аммиак;
- компонент (с) содержит один или более окисляющих агентов в форме пероксида водорода,

при этом массовые соотношения лигнина, аммиака и пероксида водорода являются такими, что количество аммиака составляет от 0,01 до 0,5 массовых частей, такое как от 0,1 до 0,3, такое как от 0,15 до 0,25 массовых частей аммиака, в расчете на сухую массу лигнина, и при этом количество пероксида водорода составляет от 0,025 до 1,0 массовых частей, такое как от 0,05 до 0,2 массовых частей, такое как от 0,075 до 0,125 массовых частей пероксида водорода, в расчете на сухую массу лигнина.

Способ

Существует более одной возможности привести компоненты (а), (b) и (с) в контакт для достижения желаемой реакции окисления.

В одном варианте осуществления способ включает следующие стадии:

- стадию обеспечения компонента (а) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или более лигнина, при этом содержание лигнина в водном растворе составляет от 1 до 50 масс.%, такое как от 5 до 25 масс.%, такое как от 15 до 22 масс.%, такое как от 18 до 20 масс.%, в расчете на общую массу водного раствора;
- стадию регулирования pH путем добавления компонента (b), содержащего водный раствор аммиака, один или более аминовых компонентов, и/или любую их соль;
- стадию окисления путем добавления компонента (с), содержащего окисляющий агент.

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

В одном варианте осуществления стадию регулирования pH проводят таким образом, чтобы полученный водный раствор и/или дисперсия имели pH в диапазоне от 10,5 до 12.

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

В одном варианте осуществления во время стадии окисления температуре позволяют повыситься до $\geq 35^\circ\text{C}$, а затем контролируют в диапазоне $35\text{-}150^\circ\text{C}$, таком как $40\text{-}90^\circ\text{C}$, таком как $45\text{-}80^\circ\text{C}$.

В одном варианте осуществления стадию окисления проводят в течение времени, составляющего 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 могут быть использованы в качестве компонента для связующих, используемых в настоящем изобретении, могут быть получены с помощью способа, включающего приведение в контакт:

- компонента (a), содержащего один или более лигнинов;
- компонента (b), содержащего аммиак и/или один или более аминовых компонентов, и/или любую их соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия;
- компонент (c), содержащий один или более окисляющих агентов;
- компонент (d) в форме одного или более пластификаторов.

Компонент (a)

Компонент (a) содержит один или более лигнинов.

В одном варианте осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением компонент (a) содержит один или более крафт-лигнинов, один или более натронных лигнинов, один или более лигносульфонатных лигнинов, один или более органосольвентных лигнинов, один или более лигнинов, образованных в процессах биологической переработки лигноцеллюлозного сырьевого материала, или любую их смесь.

В одном варианте осуществления компонент (a) содержит один или более крафт-лигнинов.

Компонент (b)

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

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

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные свойства стабильности дериватизированных

лигнинов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, компонентом (b), представляющим собой аммиак и/или любую его соль, по меньшей мере частично обусловлены тем фактом, что аммиак является летучим соединением и поэтому испаряется из конечного продукта или может быть легко удален и использован повторно.

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

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

Компонент (с)

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

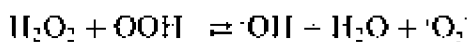
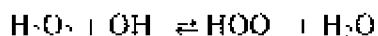
В одном варианте осуществления компонент (с) содержит один или более окисляющих агентов в форме пероксида водорода, органических или неорганических пероксидов, молекулярного кислорода, озона, воздуха, галогенсодержащих окисляющих агентов или любой их смеси.

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

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

Пероксид водорода, возможно, является наиболее часто используемым окислителем из-за сочетания низкой цены, хорошей эффективности и относительно низкого воздействия на окружающую среду. При использовании пероксида водорода без

присутствия катализаторов важными являются щелочная среда и температура из-за следующих реакций, приводящих к образованию радикалов:



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

Еще одно преимущество процесса окисления состоит в том, что окисленный лигнин является более гидрофильным. Более высокая гидрофильность может улучшить растворимость в воде и облегчить адгезию к полярным субстратам, таким как минеральные волокна.

Компонент (d)

Компонент (d) содержит один или более пластификаторов.

В одном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением компонент (d) содержит один или более пластификаторов в форме полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированные сахара, такие как сорбит, эритриол, глицерин, моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, эфиры полиэтиленгликоля, 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 карбоксигруппами и/или полиуретановые дисперсии со свободными карбоксигруппами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые их смеси.

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

В одном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением компонент (d) содержит один или более пластификаторов в форме полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированные сахара, такие как сорбит, эритрит, глицерин,

моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, поливиниловый спирт, полимеры на акриловой основе со свободными карбоксигруппами и/или полиуретановые дисперсии со свободными карбоксигруппами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения компонент (d) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, поливинилового спирта, мочевины или любых их смесей.

Дополнительные компоненты

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

Такие катализаторы окисления могут увеличивать скорость реакции, тем самым улучшая свойства окисленных лигнинов, полученных данным способом.

Массовые соотношения компонентов

Специалист в данной области будет использовать компоненты (a), (b), (c) и (d) в относительных количествах, обеспечивающих достижение желаемой степени окисления лигнинов.

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

- компонент (a) содержит один или более лигнинов;
- компонент (b) содержит аммиак;
- компонент (c) содержит один или более окисляющих агентов в форме пероксида водорода,
- компонент (d) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликоля,

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

такое как от 0,07 до 0,50 массовых частей, такое как от 0,10 до 0,40 массовых частей полиэтиленгликоля, в расчете на сухую массу лигнина.

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

Способ

Существует более одной возможности привести компоненты (a), (b), (c) и (d) в контакт для достижения желаемой реакции окисления.

В одном варианте осуществления способ включает следующие стадии:

- стадию обеспечения компонента (a) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или более лигнинов, при этом содержание лигнина в водном растворе составляет от 5 до 90 масс.%, такое как от 10 до 85 масс.%, такое как от 15 до 70 масс.%, в расчете на общую массу водного раствора;
- стадию регулирования pH путем добавления компонента (b);
- стадию добавления компонента (d);
- стадию окисления путем добавления компонента (c), содержащего окисляющий агент.

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

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

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

В одном варианте осуществления во время стадии окисления температуре позволяют повыситься до $\geq 35^\circ\text{C}$, а затем контролируют в диапазоне $35\text{-}150^\circ\text{C}$, таком как $40\text{-}90^\circ\text{C}$, таком как $45\text{-}80^\circ\text{C}$.

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

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет получить высокое содержание сухого вещества в реакционной смеси, и, следовательно, в способе в соответствии с настоящим изобретением возможна высокая производительность, что позволяет использовать

продукт реакции в форме окисленных лигнинов в качестве компонента в продуктах промышленного массового производства, таких как продукты из минерального волокна.

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

В одном варианте осуществления способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют таким образом, что вязкость окисленного лигнина имела значение от 100 сП до 100000 сП, такое как значение от 500 сП до 50000 сП, такое как значение от 1000 сП. до 25000 сП.

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

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

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

Устройство для выполнения способа

Настоящее изобретение также направлено на устройство для выполнения описанного выше способа.

В одном варианте осуществления устройство для выполнения способа содержит:

- роторно-статорное устройство,
- устройство предварительного смешивания для компонентов (a), (b), (d);
- одно или более впускных отверстий для воды, компонентов (a), (b), (c) и (d),
- одно или более выпускных отверстий для окисленного лигнина.

В одном варианте осуществления устройство сконструировано таким образом, что впускные отверстия для предварительной смеси компонентов (a), (b) и (d) находятся в роторно-статорном устройстве, и устройство, кроме того, содержит камеру,

причем указанная камера имеет впускное отверстие для компонента (c), и указанная камера имеет выпускное отверстие для окисленного лигнина.

Роторно-статорное устройство представляет собой устройство для переработки

материалов, содержащее статор, выполненный в виде внутреннего конуса, снабженного зубчатыми кольцами. Статор взаимодействует с ротором, имеющим плечи, выступающие из ступицы. Каждое из этих плеч имеет зубья, входящие в зацепление с зубьями зубчатых колец статора. С каждым оборотом ротора подлежащий обработке материал перемещается дальше наружу на одну ступень, подвергаясь при этом интенсивному сдвиговому воздействию, перемешиванию и перераспределению. Плечо ротора и расположенная ниже контейнерная камера вертикального устройства позволяют осуществлять постоянное перемещение материала изнутри наружу и обеспечивают многократную обработку сухих и/или высоковязких веществ, так что устройство отлично подходит для интенсивного перемешивания, замешивания, фибриллирования, дезинтеграции и подобных процессов, важных в промышленном производстве. Вертикальное расположение корпуса способствует падению материала от периферии к центру устройства.

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

Более подробная информация о роторно-статорном устройстве, используемом в одном варианте осуществления способа, содержится в заявке US 2003/0042344 A1, содержание которой включено в качестве ссылки.

В одном варианте осуществления способ осуществляют таким образом, что в способе используется одно роторно-статорное устройство. В этом варианте осуществления смешивание компонентов и реакцию компонентов осуществляют в одном и том же роторно-статорном устройстве.

В одном варианте осуществления способ осуществляют таким образом, что в способе используют два или более роторно-статорных устройства, при этом по меньшей мере одно роторно-статорное устройство используют для смешивания компонентов и по меньшей мере одно роторно-статорное устройство используют для реакции компонентов.

Этот процесс можно разделить на две стадии:

1. приготовление лигнинной массы (a)+(b)+(d);

2. окисление лигнинной массы.

Обычно используются два разных типа роторно-статорных машин:

1. Открытая роторно-статорная машина, подходящая для смешивания порошка лигнина с водой в очень высокой концентрации (30-50 масс.%). Менее интенсивное перемешивание, но специальные вспомогательные устройства (впускная воронка, шнек и т.д.) для работы с высоковязкими материалами. Более низкая окружная скорость (до 15 м/с). Машину можно использовать в качестве системы периодического и непрерывного действия.

2. Встроенная роторно-статорная машина, которая имеет гораздо более высокие усилия сдвига (окружные скорости до 55 м/с) и создает благоприятные условия для очень быстрой химической реакции. Машина должна использоваться непрерывно.

В открытой роторно-статорной системе готовят высококонцентрированную (45-50 масс.%) массу лигнин/вода. Порошок лигнина медленно добавляют в теплую воду (30-60°C), в которую добавлено необходимое количество водного аммиака и/или щелочного основания. Это можно сделать в периодическом режиме, или материалы добавляют с перерывами/непрерывно, создавая непрерывный поток массы для следующей стадии.

Созданную массу следует содержать при температуре около 60 град. для поддержания как можно более низкой вязкости и, следовательно, материала, пригодного для перекачивания. Затем горячую массу лигнин/вода при pH от 9 до 12 перекачивают с помощью подходящего насоса, например, винтового насоса или другого объемного насоса на стадию окисления.

В одном варианте осуществления окисление проводят в замкнутой роторно-статорной системе в непрерывной поточной реакции. Водный раствор аммиака и/или щелочного основания дозируют дозирующим насосом в роторную/статорную камеру в точке наибольшей турбулентности/сдвига. Это обеспечивает быструю реакцию окисления. Окисленный материал (AOL) выходит из поточного реактора и собирается в подходящих резервуарах.

Продукт реакции

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что полученные окисленные лигнины обладают в высокой степени желательными свойствами реакционной способности и в то же время демонстрируют улучшенные свойства огнестойкости при использовании в продуктах, где они включены в композицию связующего, и улучшенную долговременную стабильность по сравнению с ранее известными окисленными лигнинами.

Окисленный лигнин также проявляет улучшенную гидрофильность.

Важным параметром реакционной способности полученных окисленных лигнинов является содержание групп карбоновой кислоты в окисленных лигнинах.

В одном варианте осуществления полученный окисленный лигнин имеет содержание групп карбоновой кислоты, составляющее от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г в расчете на сухую массу компонента (а).

Другой способ описания содержания групп карбоновой кислоты заключается в использовании среднего содержания групп карбоновой кислоты на макромолекулу лигнина в соответствии со следующей формулой:

Средняя функциональность $\text{COOH} = (\text{общее количество молей COOH})/(\text{общее количество молей лигнина})$

В одном варианте осуществления полученный окисленный лигнин имеет среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее более 1,5 групп на макромолекулу компонента (а), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп.

Способ III получения окисленных лигнинов

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента связующего, используемого в настоящем изобретении, могут быть получены с помощью способа, включающего приведение в контакт:

- компонента (а), содержащего один или более лигнинов,
 - компонента (b), содержащего аммиак и/или один или более аминовых компонентов, и/или любую его соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия,
 - компонент (с), содержащий один или более окисляющих агентов,
 - необязательно компонент (d) в форме одного или более пластификаторов,
- и проведение стадии смешивания/окисления, на которой получают окисленную смесь, с последующей стадией окисления, на которой окисленная смесь продолжает реагировать в течение времени выдержки, составляющего от 1 секунды до 10 часов, таком как от 10 секунд до 6 часов, таком как от 30 секунд до 2 часов.

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

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

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

- компонент (а) и компонент (b), или

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

В варианте осуществления изобретения возможно, чтобы стадия предварительного смешивания выполнялась как отдельная стадия, а стадия смешивания/окисления выполнялась после стадии предварительного смешивания. В таком варианте осуществления изобретения особенно выгодно привести компонент (а) и компонент (b), и необязательно компонент (d) в контакт друг с другом на стадии предварительного смешивания. Затем на последующей стадии смешивания/окисления компонент (с) добавляют к предварительной смеси, полученной на стадии предварительного смешивания.

В другом примере по изобретению стадия предварительного смешивания может соответствовать стадии смешивания/окисления. В этом варианте осуществления изобретения компоненты, например, компонент (а), компонент (b) и компонент (с), смешивают и одновременно начинают процесс окисления. Возможно, что последующую выдержку проводят в том же устройстве, которое использовалось для выполнения стадии смешивания/окисления. Такая реализация изобретения особенно выгодна, если компонент (с) представляет собой воздух.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что, допуская стадию смешивания/окисления с последующей стадией окисления, на которой реакционную смесь предпочтительно не продолжают перемешивать, можно с высокой эффективностью контролировать скорость окисления. В то же время затраты на выполнение способа снижаются, поскольку стадия окисления, следующая за стадией смешивания/окисления, требует менее сложного оборудования.

Еще одним преимуществом является то, что получаемый окисленный лигнин является особенно стабильным. Другое неожиданное преимущество состоит в том, что полученный окисленный лигнин очень хорошо регулируется с точки зрения вязкости. Другое неожиданное преимущество заключается в том, что концентрация окисленного лигнина может быть очень высокой.

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

Система I для выполнения способа III

В одном варианте осуществления система для выполнения способа содержит:

- по меньшей мере одно роторно-статорное устройство,

- одно или более впускных отверстий для воды и компонентов (а) и (b),
- одно или более выпускных отверстий роторно-статорного устройства,
- по меньшей мере одно реакционное устройство, в частности, по меньшей мере одну реакционную трубу, которая расположена ниже по ходу потока в направлении технологического потока по отношению к по меньшей мере одному или более выпускным отверстиям.

В одном варианте осуществления система содержит одно или более впускных отверстий для компонента (с) и/или компонента (d).

В одном варианте осуществления система содержит устройство для предварительного смешивания.

Устройство для предварительного смешивания может содержать одно или более впускных отверстий для воды и/или компонента (а), и/или компонента (b), и/или компонента (с), и/или компонента (d).

В одном варианте осуществления изобретения устройство для предварительного смешивания содержит впускные отверстия для воды и компонента (а), и компонента (b).

Возможно, что на стадии предварительного смешивания компонент (с) также смешивают с тремя упомянутыми ингредиентами (водой, компонентом (а) и компонентом (b)). Тогда возможно, что устройство для предварительного смешивания имеет дополнительное впускное отверстие для компонента (с). Если компонент (с) представляет собой воздух, возможно, что устройство для предварительного смешивания представляет собой открытый смесительный сосуд, так что в этом случае компонент (с) уже находится в контакте с другими компонентами (вода, компонент (а) и компонент b) через отверстие сосуда. Также, в этом варианте осуществления изобретения возможно, чтобы устройство для предварительного смешивания необязательно содержало впускное отверстие для компонента (d).

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

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

роторно-статорное устройство.

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

Система II для выполнения способа III

В одном варианте осуществления система для выполнения способа содержит:

- одно или более впускных отверстий для воды, компонентов (a) и (b),
- по меньшей мере одно смесительно-окислительное устройство с одним или более выпускными отверстиями, и
- по меньшей мере один смеситель/теплообменник, который расположен ниже по потоку в направлении технологического потока по отношению к по меньшей мере одному или более выпускным отверстиям, при этом смеситель/теплообменник содержит устройство регулирования температуры.

В одном варианте осуществления система содержит одно или более дополнительных впускных отверстий для компонента (c) и/или компонента (d).

В одном варианте осуществления система содержит устройство для предварительного смешивания.

Устройство для предварительного смешивания может содержать одно или более впускных отверстий для воды и/или компонента (a), и/или компонента (b), и/или компонента (c), и/или компонента (d).

В одном варианте осуществления устройство для предварительного смешивания содержит впускные отверстия для воды и компонента (a) и компонента (b).

Возможно, что на стадии предварительного смешивания компонент (c) также смешивают с тремя упомянутыми ингредиентами (водой, компонентом (a) и компонентом (b)). Тогда возможно, что устройство для предварительного смешивания имеет дополнительное впускное отверстие для компонента (c). Если компонент (c) представляет собой воздух, возможно, что устройство для предварительного смешивания представляет

собой открытый смесительный сосуд, так что в этом случае компонент (с) уже находится в контакте с другими компонентами (вода, компонент (а) и компонент b)) через отверстие сосуда. Также, в этом варианте осуществления изобретения возможно, что устройство для предварительного смешивания необязательно содержит впускное отверстие для компонента (d).

В одном варианте осуществления система сконструирована таким образом, что впускные отверстия для компонентов (а), (b) и (d) являются впускными отверстиями открытого роторно-статорного устройства, при этом система дополнительно содержит смеситель/теплообменник, имеющий впускное отверстие для компонента (с) и выпускное отверстие для окисленного лигнина.

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

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

Разумеется, в качестве устройств для предварительного смешивания можно использовать и другие устройства. Кроме того, возможно, что стадию предварительного смешивания осуществляют в аппарате для смешивания и окисления.

В одном варианте осуществления устройство для смешивания и окисления представляет собой статический смеситель. Статический смеситель представляет собой устройство для непрерывного перемешивания текучих материалов без движущихся компонентов. Одной из конструкций статического смесителя является смеситель пластинчатого типа, а другой распространенный тип устройства состоит из смесительных элементов, содержащихся в цилиндрическом (трубчатом) или прямоугольном корпусе.

В одном варианте осуществления смеситель/теплообменник выполнен в виде многотрубного теплообменника со смесительными элементами. Смесительным элементом

предпочтительно являются стационарные вставки, через которые должна протекать смесь, при этом перемешивание осуществляется в результате протекания. Смеситель/теплообменник может быть выполнен в виде реактора идеального вытеснения.

Примеры I

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

Количества ингредиентов, используемых согласно примеру IA, представлены в таблице IA 1.1 и IA 1.2.

Хотя крафт-лигнин растворим в воде при относительно высоких значениях pH, известно, что при определенном массовом процентном соотношении вязкость раствора будет сильно увеличиваться. Обычно полагают, что причина повышения вязкости заключается в сочетании сильных водородных связей и взаимодействий π -электронов многочисленных ароматических колец, присутствующих в лигнине. Для крафт-лигнина наблюдалось резкое увеличение вязкости около 21-22 масс.% в воде, и в представленном примере использовали 19 масс.% крафт-лигнина.

Водный раствор аммиака использовали в качестве основания на стадии регулирования pH. Количество было установлено на уровне 4 масс.% в расчете на общую реакционную массу. Значение pH после стадии регулирования pH и в начале окисления составляло 10,7.

В таблице IA2 представлены результаты элементного анализа CHNS до и после окисления крафт-лигнина. Перед анализом образцы подвергали термообработке при 160°C для удаления адсорбированного аммиака. Анализ показал, что определенное количество азота стало частью структуры окисленного лигнина во время процесса окисления.

Во время испытаний в периодических экспериментах было установлено, что для окисления полезно добавлять все количество пероксида водорода в течение небольшого промежутка времени, в отличие от добавления пероксида небольшими порциями в течение длительного периода времени. В данном примере использовали 2,0 масс.% H_2O_2 в расчете на общую реакционную массу.

Окисление является экзотермической реакцией, и при добавлении пероксида отмечается повышение температуры. В этом примере температуру поддерживали на уровне 60°C в течение трех часов реакции.

После окисления количество функциональных групп лигнина на грамм образца увеличилось, как определено с помощью ^{31}P ЯМР и водного титрования. Подготовку образцов для ^{31}P ЯМР проводили с использованием 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолана (TMDP) в качестве реагента фосфитилирования и холестерина в

качестве внутреннего стандарта. ЯМР-спектры крафт-лигнина получали до и после окисления, и результаты представлены в таблице IA3. Спектры ^{31}P ЯМР крафт-лигнина до и после окисления по отношению к холестеролу в качестве стандарта показаны на фиг.5.

Изменение групп COOH определяли водным титрованием по следующей формуле:

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

где V_{2s} и V_{1s} представляют собой конечные объемы образца, а V_{2b} и V_{1b} представляют собой объем холостой пробы. В данном случае $C_{\text{кислота}}$ представляет собой 0,1М HCl и m_s представляет собой массу образца. В таблице IA4 показаны значения, полученные при водном титровании до и после окисления.

Среднюю функциональность COOH также можно количественно определить по показателю омыления, который представляет собой количество мг KOH , необходимое для омыления 1 г лигнина. Такой метод можно найти в методе AOCS Official Method Cd 3-25.

Среднюю молекулярную массу также определяли до и после окисления с помощью колонки PSS PolarSil (элюент 9:1 (об./об.) диметилсульфоксид/вода с 0,05 М LiBr) и УФ-детектора при 280 нм. Комбинация концентрации COOH и средней молекулярной массы также позволила рассчитать среднее содержание групп карбоновой кислоты на макромолекулу лигнина, и эти результаты показаны в таблице IA5.

Пример IB – масштабирование окисления лигнина в аммиаке пероксидом водорода до полупромышленного масштаба

Окисление лигнина пероксидом водорода является экзотермическим процессом, и даже в лабораторных условиях при добавлении пероксида наблюдалось значительное повышение температуры. Это естественная проблема при масштабировании химических процессов, поскольку количество произведенного тепла связано с размерами в 3-й степени (объем), тогда как охлаждение обычно увеличивается только с квадратом размера (площадь). Кроме того, из-за высокой вязкости промежуточных клеев необходимо тщательно выбирать или проектировать технологическое оборудование. Таким образом, масштабирование было тщательно спроектировано и выполнено в несколько стадий.

Первую стадию масштабированию выполняли от 1 л (лабораторный масштаб) до 9 л с использованием профессионального миксера из нержавеющей стали с очень эффективным механическим перемешиванием. Масштабирование привело лишь к немного более высокой конечной температуре, чем полученная в лабораторных масштабах, что было связано с эффективным воздушным охлаждением реактора и медленным добавлением пероксида водорода.

Следующую стадию масштабирования проводили в закрытом реакторе объемом 200 л с эффективной водяной рубашкой и эффективной пропеллерной мешалкой.

Масштаб на этот раз составлял 180 л, и пероксид водорода добавляли в две стадии с интервалом приблизительно 30 минут. Это масштабирование прошло относительно хорошо, хотя проблемой являлось незначительное пенообразование, отчасти обусловленное высокой степенью заполнения реактора. Для контроля пенообразования на пену распыляли небольшое количество пищевого пеногасителя. Наиболее важно то, что контролируемая температура и конечная температура ниже 70°C достигалась с использованием внешнего водяного охлаждения.

Реакции в полупромышленном масштабе проводили в реакторе объемом 800 л с рубашкой водяного охлаждения и двухлопастной пропеллерной мешалки. 158 кг лигнина (UPM LignoBoost TM BioPiva 100) с содержанием сухого вещества 67 масс.% растирали и суспендировали в 224 кг воды, и перемешивали до образования гомогенной суспензии. При продолжающемся перемешивании в реактор закачивали 103 кг 25%-ного раствора аммиака в воде и перемешивали еще 2 часа до получения темного вязкого раствора лигнина.

К перемешиваемому раствору лигнина в течение 15 минут добавляли 140 кг 7,5 масс.% пероксида водорода при 20-25°C. Температуру и уровень пены тщательно контролировали во время и после добавления пероксида водорода, и охлаждающую воду добавляли в охлаждающую рубашку, чтобы поддерживать приемлемый уровень пены и повышение температуры менее 4°C в минуту, а также конечную температуру ниже 70°C. После прекращения повышения температуры охлаждение выключали и смесь продуктов перемешивали еще 2 часа перед переносом в контейнер для транспортировки.

Основываясь на масштабировании, можно сделать вывод о том, что, хотя реакции являются экзотермическими, большая часть тепла реакции фактически уравнивается теплоемкостью воды при переходе от комнатной температуры к примерно 60°C, и только последняя часть должна быть удалена путем охлаждения. Следует отметить, что из-за этого и из-за короткого времени реакции этот процесс был бы идеальным для масштабирования и интенсификации процесса с использованием реакторов непрерывного действия, таких как встроенные смесители, трубчатые реакторы или реакторы типа CSTR (реактор с постоянным перемешиванием). Это обеспечило бы хороший контроль температуры и более четко определенный процесс реакции.

Испытания партий в увеличенном масштабе показали, что полученный окисленный лигнин имеет свойства, соответствующие партиям, произведенным в лаборатории.

Таблица IA 1.1

Количество используемых материалов в поставляемой форме:

материал	масс. %
UPM BioPiva 100, крафт-лигнин	28
H ₂ O ₂ , 30 масс. % водный раствор	6,6
NH ₃ , 25 масс. %, водный раствор	16
вода	49,4

Таблица IA 1.2

Количества используемого активного материала

материал	масс. %
Крафт-лигнин	19
H ₂ O ₂	2
NH ₃	4
вода	75

Таблица IA 2

Элементный анализ крафт-лигнина до и после окисления:

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

Таблица IA 3Распределение функциональных групп крафт-лигнина до и после окисления, полученное с помощью ³¹P-ЯМР

образец	Концентрация (ммоль/г)			
	Алифатические OH	Фенольные OH	Кислотные OH	
Крафт-лигнин	1,60	3,20	0,46	
Окисленный аммиаком крафт-лигнин	2,11	3,60	0,80	

Таблица IA 4

Содержание групп COOH в ммоль/г, определенное водным титрованием:

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

Таблица IA 5

Таблица IA 5. Среднечисленная (M_n) и среднемассовая (M_w) молярная масса, определенные эксклюзионной хроматографией, выраженные в г/моль, вместе со средним содержанием групп карбоновой кислоты на макромолекулу лигнина до и после окисления

образец	M_n , г/моль	M_w , г/моль	Средняя функциональность COOH
Крафт-лигнин	1968	21105	0,9
Окисленный аммиаком крафт-лигнин	2503	34503	2,0

Примеры II

В следующих примерах получали несколько окисленных лигнинов.

Для окисленных лигнинов были определены следующие свойства:

Содержание твердых компонентов:

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

Крафт-лигнин был предоставлен компанией UPM как BioPival00™ в виде сухого порошка. NH_4OH 25% был предоставлен компанией Sigma-Aldrich и использовался в поставляемой форме. H_2O_2 , 30% (номер CAS 7722-84-1) был предоставлен компанией Sigma-Aldrich и использовался в поставляемой форме или разбавлялся водой. PEG 200 предоставлялся компанией Sigma-Aldrich, для простоты считался безводным и использовался как таковой. PVA (M_w 89000-98000, M_w 85000-124000, M_w 130000, M_w 146000-186000) (номер CAS 9002-89-5) предоставлялся компанией Sigma-Aldrich и для простоты считался безводным и использовался как таковой. Мочевина (номер CAS 57-13-6) предоставлялась компанией Sigma-Aldrich и использовалась в поставляемой форме или разбавлялась водой. Глицерин (номер CAS 56-81-5) предоставлялся компанией Sigma-Aldrich, для простоты считался безводным и использовался как таковой.

Твердые вещества окисленного лигнина

Содержание окисленного лигнина после нагревания до 200°C в течение 1 часа называется «сухим твердым веществом» и выражается в процентах остаточной массы после нагревания. Образцы каменной ваты в форме дисков (диаметр: 5 см, высота 1 см) вырезали из каменной ваты и подвергали термообработке при 580°C в течение по меньшей мере 30 минут для удаления всех органических веществ. Содержание твердых веществ в смеси связующего измеряли, распределяя образец смеси связующего (около 2 г) по прошедшему термообработку диску из каменной ваты в контейнере из оловянной фольги. Массу контейнера из оловянной фольги, содержащего диск из каменной ваты, определяли до и сразу после добавления смеси связующего. Обеспечивали два таких диска из каменной ваты с нанесенной смесью связующего в контейнерах из оловянной фольги, которые затем нагревали при 200°C в течение 1 часа. После охлаждения и выдерживания при комнатной температуре в течение 10 минут образцы взвешивали и определяли содержание твердых сухих веществ как среднее из двух результатов.

Содержание групп COOH

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

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

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

Способ получения окисленного лигнина:

- 1) Воду и лигнин смешивали в трехгорлой колбе со стеклянным дном на водяной бане при комнатной температуре (20-25°C) при перемешивании, соединенной с конденсатором и термометром. Перемешивали в течение 1 ч.
- 2) Аммиак добавляли при перемешивании 1 порцией.
- 3) Температуру повышали до 35°C путем нагревания, если слегка экзотермическая реакция с аммиаком не повышала температуру.
- 4) Измеряли pH.
- 5) Добавляли пластификатор PEG200 и перемешивали 10 мин.
- 6) После полного растворения лигнина примерно через 1 час медленно добавляли 30% H₂O₂ одной порцией.
- 7) Экзотермическая реакция при добавлении H₂O₂ повышала температуру в колбе со стеклянным дном – если температура реакции была ниже 60°C, температуру повышали до 60°C и образец оставляли при 60°C на 1 час.
- 8) Затем круглодонную колбу снимали с водяной бани и охлаждали до

комнатной температуры.

9) Отбирали пробы для определения сухого твердого вещества, COOH , вязкости, плотности и pH .

Композиции окисленного лигнина

В дальнейшем номера позиций примера окисленного лигнина соответствуют номерам позиций, используемым в таблице II.

Пример ПА

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 149,0 г воды при 20°C , добавляли 13,3 г 25% NH_4OH и перемешивали в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки, после чего медленно добавляли 16,8 г 30% H_2O_2 при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на COOH , сухое твердое вещество, pH , вязкость и плотность.

Пример ПЕ

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 88,8 г воды при 20°C , добавляли 13,3 г 25% NH_4OH и перемешивали в течение 1 ч магнитной мешалкой. Добавляли 22,8 г PEG 200 и перемешивали в течение 10 мин, после чего медленно добавляли 16,7 г 30% H_2O_2 при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на COOH , сухое твердое вещество, pH , вязкость и плотность.

Пример ПС

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 57,1 г воды при 20°C , добавляли 13,3 г 25% NH_4OH и перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой, после чего медленно добавляли 16,6 г 30% H_2O_2 при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на COOH , сухое твердое вещество, pH , вязкость и плотность.

Пример ПФ

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 57,1 л воды при 20°C , добавляли 13,3 г 25% NH_4OH и перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой. Добавляли 19,0 г PEG 200 и перемешивали в течение 10 мин, после чего медленно при перемешивании добавляли 16,6 г 30% H_2O_2 . Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на COOH , сухое твердое вещество, pH , вязкость и плотность.

Таблица IIА

Пример	Пр. IIА	Пр. IIВ	Пр. IIС	Пр. IIД	Пр. IIЕ	Пр. IIФ	Пр. IIГ	Пр. IIН	Пр. IIИ	Пр. IIЈ	Пр. IIК	Пр. IIЛ	Пр. IIМ	Пр. IIН	Пр. IIО	Пр. IIР	Пр. IIQ	Пр. IIR	Пр. IIS
Материалы, масса в граммах:																			
Лигнин	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	93,5	112,3	149,5
Вода	149,0	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	117	90,3	37,3
NH ₄ OH (25 масс.% раствор в воде)	13,3	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	17,5	21	28,3
H ₂ O ₂ (30 масс.% 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 масс.% 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
Глицерол	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
Сухое твердое вещество в %, 200°C, 1ч	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.	1,1	0,9	0,9	0,8	0,8	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ммоль/г																			
Начальная конц. лигнина																			
Массовая фракция водн. р-ра	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 густой раствор черного цвета; [**] черный раствор; [***] однородный черный густой раствор

Пример III:

Смешивали 8,5 л горячей воды (50°C) и 1,9 л NH_4OH (24,7%), после чего медленно добавляли 9,0 кг лигнина (UPM bioriva 100) в течение 10 минут при сильном перемешивании (660 об/мин, 44 Гц).

Температура повышалась из-за высоких сил сдвига. Через 30 минут добавляли 4 л горячей воды и материал перемешивали еще 15 минут перед добавлением оставшейся порции горячей воды (5 л). Образцы брали для анализов нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерений pH.

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

Температура предварительной смеси составляла 62°C, и стадия окисления повышала температуру до 70°C.

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

Таблица III:

Пример	Сухое твердое вещество, 200°C, 1ч, %	COOH , ммоль/г твердых веществ	pH	вязкость
III	22,3	1,13	9,6	средняя

Пример IV:

484 л горячей воды (70°C) и 47,0 л NH_4OH (24,7%) смешивали, после чего медленно добавляли 224,0 кг лигнина (UPM bioriva 100) в течение 15 минут при сильном перемешивании. Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерений pH.

Затем эту предварительную смесь переносили в статический смеситель и смеситель/теплообменник, где проводили окисление с использованием H_2O_2 (35 об.%). Дозировка предварительной смеси составляла 600 л/ч и H_2O_2 дозировали при 17,2 л/ч.

Время пребывания в смесителе/теплообменнике составляло 20 минут.

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

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

На основе этого AOL изготовили связующее: 49,3 г AOL (19,0% сухих веществ), 0,8 г grimid XL552 (100% сухих веществ) и 2,4 г PEG200 (100% сухих веществ) смешали с 0,8 г воды с выходом 19% твердых веществ; и затем использовали для проверки механических свойств в испытаниях брусков.

Испытания брусков

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

Образец такого раствора связующего с содержанием сухого вещества 15% (16,0 г) хорошо перемешивали с гранулами (80,0 г). Затем полученную смесь наливали в четыре отсека в термостойкой силиконовой форме для получения небольших брусков (4×5 отсеков на форму; размер верхней части отсека: длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см; размер нижней части отсека: длина = 5,3 см, ширина = 2,2 см, высота отсека = 1,1 см). Смеси, помещенные в отсеки, далее плотно прижимали плоским металлическим бруском подходящего размера для создания ровных поверхностей брусков. Таким образом из каждого связующего получали 16 брусков. Полученные бруски затем отверждали при 200°C. Время отверждения составляло 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры бруски осторожно извлекали из контейнеров. Пять брусков подвергали старению на водяной бане при 80°C в течение 3 ч.

После сушки в течение 1-2 дней подвергнутые старению бруски, а также пять не подвергнутых старению брусков переламаывали в испытании на 3-точечный изгиб (скорость при испытании: 10,0 мм/мин, уровень разрыва: 50%, номинальная сила: 30 Н/мм², опорное расстояние: 40 мм, максимальный прогиб 20 мм, номинальный модуль упругости 10000 Н/мм²) на приборе Bent Tram для исследования их механической прочности. Бруски помещали в прибор «верхней поверхностью» вверх (т.е. поверхностью с длиной = 5,6 см, шириной = 2,5 см).

Название образца	характеристика AOL			Тесты брусков	
	Твердые вещества, 200°C, 1ч, %	COOH (ммоль/г твердых веществ)	Вязкость	Начальная прочность (кН)	Прочность после старения (кН)
Пр IV	17,7	1,69	низкая	0,28	0,11

Окисленный лигниновый компонент (AOL)

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

Температура повышалась из-за высоких сил сдвига. Через 30 минут добавляли 4 л горячей воды и материал перемешивали еще 15 минут перед добавлением оставшейся порции горячей воды (5 л).

Эту предварительную смесь затем перенесли в роторно-статорное устройство и реакционное устройство, где проводили окисление с использованием H_2O_2 (17,5 об.%). Используемое в этом случае реакционное устройство имеет по меньшей мере частично реакционную трубку и реакционный сосуд. Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч, и H_2O_2 дозировали при 18 л/ч.

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

Температура предварительной смеси составляла 62°C, и стадия окисления повышала температуру до 70°C.

Пример 1 связующего

К смеси 18,3% водн. AOL, изготовленной как описано выше (100 г, таким образом, эффективно 18,3 г AOL), перемешиваемой при комнатной температуре, добавляли 5,0 г полиэтиленгликоля 300 и 2,5 г алифатического карбодиимида.

Твердые вещества связующего составляли 21,2%.

Для механических испытаний (15% твердых веществ связующего, 0,5% силана твердых веществ связующего) смесь разбавляли водой (0,402 г/г смеси связующего) и 10% водным раствором силана (0,011 г/г смеси связующего, Momentive A1871, предварительно гидролизированный в уксусной среде 10% уксусной кислотой, разбавленный водой). Готовая смесь связующего для механических испытаний имеет $\text{pH} = 10,2$.

Испытания брусков

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

Образец такого раствора связующего с содержанием сухого вещества 15% (16,0 г)

хорошо перемешивали с гранулами (80,0 г). Затем полученную смесь наливали в четыре отсека в термостойкой силиконовой форме для получения небольших брусков (4×5 отсеков на форму; размер верхней части отсека: длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см; размер нижней части отсека: длина = 5,3 см, ширина = 2,2 см, высота отсека = 1,1 см). Смеси, помещенные в отсеки, далее плотно прижимали плоским металлическим бруском подходящего размера для создания ровных поверхностей брусков. Таким образом из каждого связующего получали 16 брусков. Полученные бруски затем отверждали при 200°C.

Время отверждения составляло 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры бруски осторожно извлекали из контейнеров. Пять брусков подвергали старению на водяной бане при 80°C в течение 3 ч.

После сушки в течение 1-2 дней подвергнутые старению бруски, а также пять не подвергнутых старению брусков переламаывали в испытании на 3-точечный изгиб (скорость при испытании: 10,0 мм/мин, уровень разрыва: 50%, номинальная сила: 30 Н/мм², опорное расстояние: 40 мм, максимальный прогиб 20 мм, номинальный модуль упругости 10000 Н/мм²) на приборе Bent Tram для исследования их механической прочности. Бруски помещали в прибор «верхней поверхностью» вверх (т.е. поверхностью с длиной = 5,6 см, шириной = 2,5 см).

Связующее по примеру 1 демонстрирует превосходные связывающие свойства в испытаниях брусков.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная композиция связующего для минеральных волокон, содержащая:
 - компонент (i), представленный в форме одного или более окисленных лигнинов;
 - компонент (ii) в форме
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина, полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов в форме жирных амидов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из альдегидов, таких как формальдегид, глиоксаль, глутаральдегид, диметоксиэтаналь, фурфурол, гликолевый альдегид, глиоксалева кислота, гидроксиметилфурфурол; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из изоцианатов, полиакрилатов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из молекул с молекулярной массой менее 1500 г/моль, имеющих менее 3 эпоксидных групп; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или
 - одного или более сшивающих агентов в форме азиридинов, таких как CX100, NeoAdd-Pax 521/523; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС); и/или
 - одного или более сшивающих агентов в форме алифатических многофункциональных карбодиимидов; и/или
 - одного или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (НМММ);
 - компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.
2. Водная композиция связующего по п. 1, в которой компонент (i) находится в форме одного или более окисленных лигнинов, при этом указанный лигнин выбран из

группы, состоящей из крафт-лигнинов, натронных лигнинов, лигносульфонатных лигнинов, органосольвентных лигнинов, лигнинов, образованных в процессах биологической переработки лигноцеллюлозных сырьевых материалов, или любой их смеси.

3. Водная композиция связующего по п. 1 или 2, в которой компонент (i) находится в форме одного или более окисленных крафт-лигнинов.

4. Водная композиция связующего по п. 1 или 2, в которой компонент (i) находится в форме одного или более окисленных натронных лигнинов.

5. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) находится в форме одного или более окисленных аммиаком лигнинов (AOL).

6. Водная композиция связующего по п. 5, в которой окисленный аммиаком лигнин содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из аммиака, аминов или любых их солей.

7. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) имеет содержание групп карбоновой кислоты от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу компонента (i).

8. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (i) имеет среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее более 1,5 групп на макромолекулу компонента (i), такое как более 2 групп, такое как более 2,5 групп.

9. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит:

- один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или
- один или более сшивающих агентов в форме жирных амидов; и/или
- один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из диметоксиэтаналя, гликольальдегида, глиоксалевого кислоты; и/или
- один или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или
- один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС); и/или
- один или более сшивающих агентов в виде алифатических многофункциональных карбодиимидов; и/или

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

10. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов в форме алифатических многофункциональных карбодиимидов.

11. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов в форме азиридинов, таких как NeoAdd-Pax 521/523.

12. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе β -гидроксиалкиламида и/или оксазолина.

13. Водная композиция связующего по любому из пп. 1-12, в которой компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов.

14. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит эпоксирированное масло на основе триглицерида жирной кислоты или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на акриловой основе с низкой T_g , такой как полимер на основе винила с низкой T_g , такой как полиэфир с низкой T_g , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы.

15. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (ii) содержит молекулу, имеющую 3 или более эпоксигрупп.

16. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, содержащая компонент (ii) в количестве от 1 до 40 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, таком как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

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

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

бутокситриглицоль; и/или

- одного или более пластификаторов в форме пропиленгликолей; и/или
- одного или более пластификаторов в форме сложных гликолевых эфиров;

и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из адипинатов, ацетатов, бензоатов, циклобензоатов, цитратов, стеаратов, сорбатов, себацинатов, азелатов, бутиратов, валератов; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из производных фенола, таких как алкил- или арилзамещенные фенолы; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из силанолов, силоксанов; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, сульфонов, таких как алкиларилсульфонаты, таких как алкилсульфонаты, фосфатов, таких как триполифосфаты; и/или

- одного или более пластификаторов в форме гидроксикислот; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамиды, амидов жирных кислот, таких как амиды таллового масла; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из соединений четвертичного аммония, таких как триметилглицин, дистеарилдиметиламмонийхлорид; и/или

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

- таллового масла и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из гидрогенизированных масел, ацелированных масел; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из метиловых эфиров кислот; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкилполиглюкозидов, глюконамидов, аминоглюкозамидов, сложных эфиров сахарозы, сложных эфиров сорбитана; и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликолей.

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

19. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, имеющих температуру кипения 100-280°C, более предпочтительно 120-260°C, более предпочтительно 140-250°C.

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

21. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

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

23. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы, состоящей из аммиака, аминов или любых их солей.

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

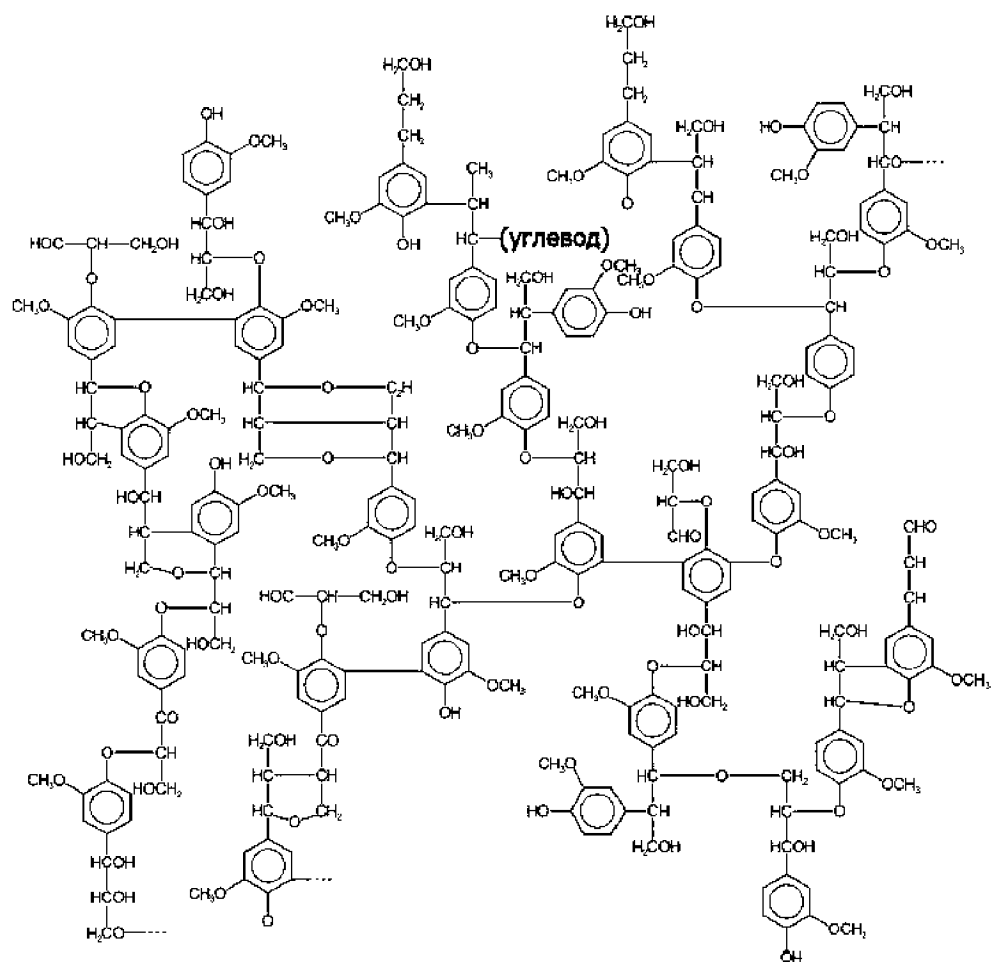
25. Водная композиция связующего по любому из предшествующих пунктов, состоящая по существу из

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

- обязательно компонента в форме мочевины;
- обязательно компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;
- обязательно углеводородного масла;
- обязательно одного или более поверхностно-активных веществ;
- воды.

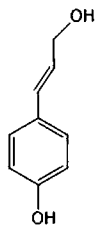
26. Способ изготовления изделия из связанного минерального волокна, который включает стадию контактирования минеральных волокон с композицией связующего по любому из пп. 1-25 и отверждения композиции связующего.

27. Изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего по любому из пп. 1-25.

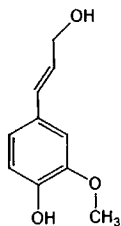


Фиг. 1

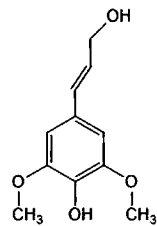
Предшественники лигнина



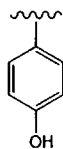
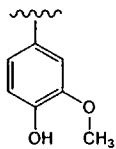
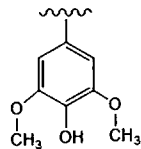
п-кумарил



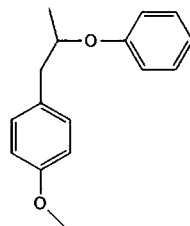
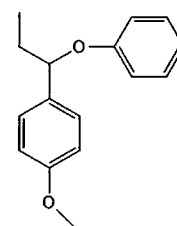
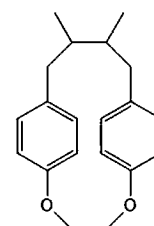
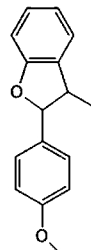
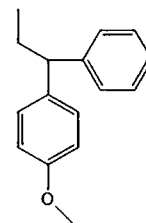
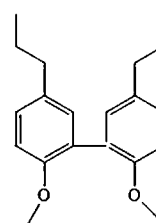
кониферил



синапил

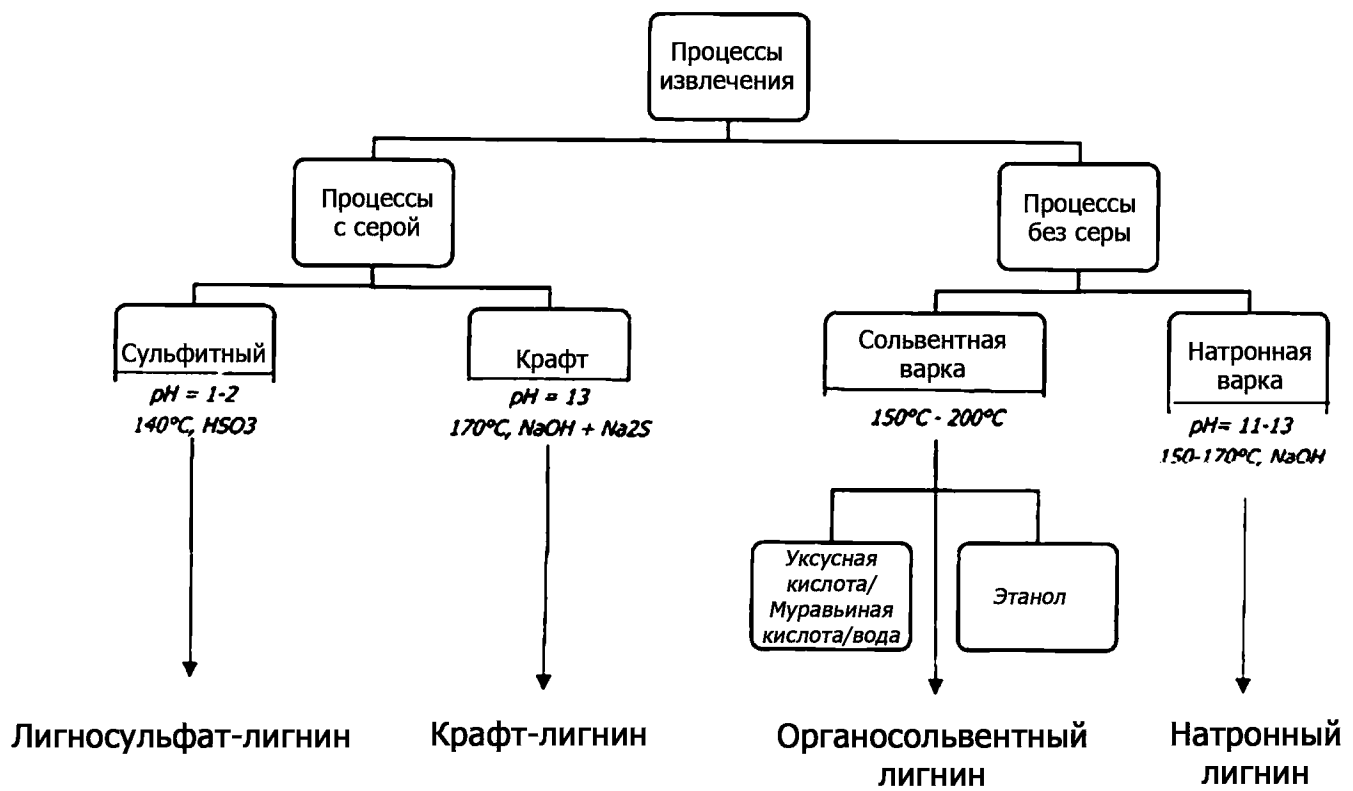
п-гидроксифенил
(H)гваяцил
(S)сирингил
(s)

Основные межблочные связи

 β -O-4' α -O-4' β - β'  β -5' β -1'

5-5'

Фиг. 2

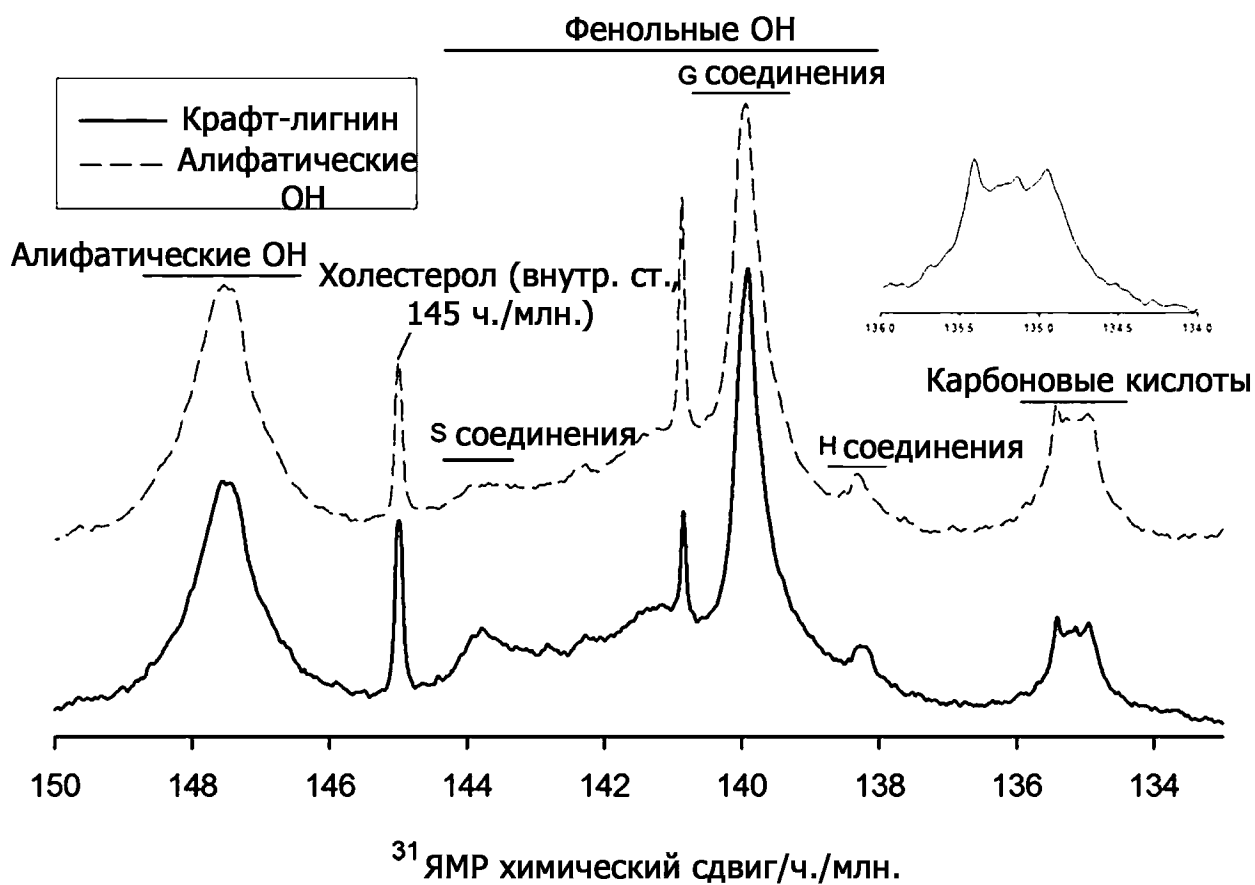


Фиг. 3

Свойства технических лигнинов

Тип лигнина	Сернистый лигнин	Бессернистый лигнин		
	Крафт-лигнин	Лигносульфат-лигнин	Натронный лигнин	Органосольвентный лигнин
Сырьевые материалы	Хвойная древесина, лиственная древесина	Хвойная древесина, лиственная древесина	Однолетние растения	Хвойная древесина, лиственная древесина, Однолетние растения
Растворимость	Щелочь, органические растворители	Вода	Щелочь	Широкий спектр органических растворителей
Среднечисленная молекулярная масса (M_n -г/моль ⁻¹)	1000-3000	15,000-50,000	800-3000	500-5000
Полидисперсность	2.5-3.5	6-8	2.5-3.5	1.5-2.5
$T_g(^{\circ}\text{C})$	140-150	130	140	90-110

Фиг. 4



Фиг. 5