

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202391890 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.08.25

(51) Int. Cl. C08L 97/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2021.10.01

(54) ПРОДУКТ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИДОВ

(31) PCT/EP2020/088061

(32) 2020.12.30

(33) EP

(86) PCT/EP2021/077180

(87) WO 2022/144105 2022.07.07

(71) Заявитель:  
РОКВУЛ А/С (DK)

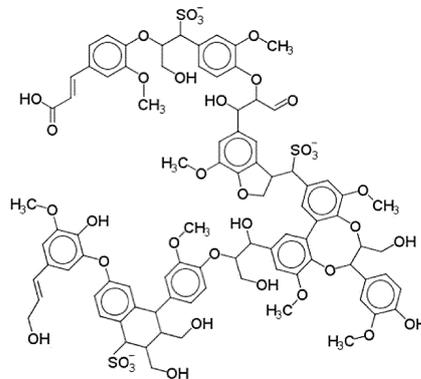
(72) Изобретатель:

Бартник Йоханссон Дорте, Николич  
Мирослав (DK)

(74) Представитель:

Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к продукту из минерального волокна с низким содержанием выщелачиваемых водой хлоридов, который пригоден для использования в качестве некоррозионной теплоизоляции и/или звукоизоляции.



A1

202391890

202391890

A1

## ПРОДУКТ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИДОВ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к продукту из минерального волокна и к применению продукта из минерального волокна.

Уровень техники

Продукты из минерального волокна (также называемые продуктами из минеральной ваты) обычно содержат минеральные волокна (также называемые искусственными стекловидными волокнами (MMVF)), такие как, например, стеклянные волокна, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковые волокна и каменные волокна (волокна из горных пород), которые связаны между собой отвержденным термореактивным полимерным связующим материалом. Для использования в качестве тепло- или звукоизоляционных продуктов фибролиты из скрепленного минерального волокна обычно готовят путем превращения расплава, изготовленного из подходящего сырья, в волокна обычным образом, например, методом с вращающейся чашей или каскадно-ротационным способом. Волокна вдувают в формовочную камеру и, пока они находятся в воздухе и еще горячие, опрыскивают связующим раствором и случайным образом укладывают в виде мата или полотна на движущийся конвейер. Затем волокнистый мат переносят в печь для отверждения, где нагретый воздух продувают через мат для отверждения связующего и жесткого соединения минеральных волокон друг с другом.

В прошлом предпочтительными связующими смолами были фенолформальдегидные смолы, которые могут быть экономично получены и могут быть дополнены мочевиной перед использованием в качестве связующего. Однако существующее и предлагаемое законодательство, направленное на снижение или устранение выбросов формальдегида, привело к разработке связующих, не содержащих формальдегид, таких как, например, связующие композиции на основе поликарбокисильных полимеров и полиолов или полиаминов, как раскрыто в EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5,318,990 и US-A-2007/0173588.

Другой группой не-фенолформальдегидных связующих являются продукты реакции присоединения/удаления алифатических и/или ароматических ангидридов с алканаминами, например, как описано в WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 и WO 2006/061249. Эти связующие композиции растворимы в воде и обладают превосходными связующими свойствами с точки зрения скорости отверждения и плотности отверждения. В WO 2008/023032 описаны модифицированные

мочевинной связующие такого типа, которые обеспечивают получение изделий из минеральной ваты с пониженным поглощением влаги.

Поскольку некоторые исходные материалы, используемые при производстве этих связующих, являются довольно дорогими химическими веществами, существует постоянная потребность в не содержащих формальдегид связующих, которые могут быть произведены экономично.

Дополнительным эффектом в связи с ранее известными водными связующими композициями для минеральных волокон является то, что по меньшей мере большинство исходных материалов, используемых для производства этих связующих, получают из ископаемого топлива. Существует постоянная тенденция потребителей отдавать предпочтение продуктам, которые полностью или по меньшей мере частично производятся из возобновляемых материалов, и поэтому существует потребность в обеспечении связующих для минеральной ваты, которые по меньшей мере частично производятся из возобновляемых материалов.

Основной проблемой использования продуктов из минерального волокна в качестве тепло- или звукоизоляции для промышленного оборудования или трубопроводов является коррозия. Таким образом, коррозия под изоляцией (CUI) относится к внешней коррозии трубопроводов или оборудования, которая возникает под внешней изоляцией из-за проникновения воды или влаги. Проржавевшая поверхность в основном скрыта системой изоляции и не будет видна до тех пор, пока изоляция не будет снята для проверки, или в случае разрушения металла и/или утечки, приводящей к несчастным случаям на производстве. CUI возникает, в частности, при изоляции стальных конструкций, которые подвергаются циклическим перепадам температур, как, например, трубопроводы в нефтяной и газовой промышленности.

Коррозия происходит в присутствии воды и кислорода. Если оборудование или трубопроводы, такие как металлоконструкции под изоляцией, остаются сухими, проблем с коррозией не возникает. Однако сохранить изоляцию сухой может быть непросто. Определенный тип коррозии может быть вызван или поддерживаться водорастворимыми хлоридами. Связующие композиции для минеральных волокон предшествующего уровня техники могут включать значительные количества водорастворимых хлоридов. Соответственно, само изделие из минерального волокна может способствовать коррозии изолированных деталей.

Риск коррозии под изоляцией для углеродистой стали считается высоким в диапазоне температур от 50 до 175°C и экстремальным при эксплуатации при циклических температурах от -20 до 320°C. Наиболее часто встречающимися типами CUI

являются общая и точечная коррозия углеродистой стали, которая может возникнуть при контакте влажной изоляции с углеродистой сталью, и появление трещин под внешним напряжением (ESCT) аустенитной нержавеющей стали, которое является специфическим типом коррозии, вызываемой в основном действием водорастворимого хлорида.

#### Раскрытие изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения было создание продукта из минерального волокна для изоляции, который обладает пониженной коррозионной активностью по отношению к изолируемым объектам, является экономичным в производстве и использует возобновляемые материалы в качестве исходных продуктов для приготовления водной связующей композиции, используемой для получения продукта из минерального волокна.

Еще одной задачей настоящего изобретения было обеспечение применения такого продукта из минерального волокна.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, при этом неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, при этом продукт из минерального волокна имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предусмотрено применение продукта из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, при этом неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, при этом продукт из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения предложен способ получения продукта из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, при этом неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, при этом продукт из минерального волокна необязательно

имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001, при этом способ включает в себя стадии, на которых:

a) обеспечивают неотвержденную водную связующую композицию, содержащую один или более лигносульфонатных лигнинов и воду;

b) приводят в контакт минеральные волокна с указанной неотвержденной водной связующей композицией; и

c) осуществляют отверждение указанной связующей композиции в контакте с минеральными волокнами;

при этом по меньшей мере часть воды или все количество воды, содержащейся в неотвержденной водной связующей композиции, представляет собой добавленную неочищенную воду, причем неочищенная вода предпочтительно выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.

Предпочтительно лигносульфонатный лигнин имеет содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения предлагается полый объект, покрытый продуктом из минерального волокна в качестве тепло- и/или звукоизоляции, причем продукт из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, при этом неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, при этом продукт из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

Авторы изобретения обнаружили, что можно использовать продукт из минерального волокна в качестве низкоррозионной или даже некоррозионной теплоизоляции и/или звукоизоляции, когда для продукта из минерального волокна используют связующую композицию на основе лигносульфонатных лигнинов. Эта связующая композиция имеет удивительно низкое содержание выщелачиваемых водой хлоридов.

Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Продукт из минерального волокна по изобретению содержит минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, при этом неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, причем продукт из минерального волокна имеет

содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001, при этом содержание выщелачиваемых водой хлоридов предпочтительно составляет менее 6 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

Для целей настоящей заявки содержание выщелачиваемых водой хлоридов в продукте из минерального волокна измеряют в соответствии с EN 13468:2001. Стандарт EN 13468:2001, в частности, касается определения следовых количеств водорастворимого хлорида в теплоизоляционных изделиях для строительного оборудования и промышленных установок. Стандарт определяет оборудование и процедуры для определения следовых количеств водорастворимого хлорида в водном экстракте продукта. Для получения подробной информации обратитесь к настоящему стандарту.

Содержание выщелачиваемых водой хлоридов указано в мг хлорида на кг продукта из минерального волокна. Согласно таблицы 1 указанного стандарта EN, для выщелачивания используют температуру 100°C и 0,5 часа. Подготовка образцов осуществляется в соответствии с пунктом 7.2.1 стандарта EN 13468. Анализ осуществляется в соответствии с пунктом 7.2.2.2 стандарта EN 13468 (определение с помощью ионной хроматографии).

Авторы изобретения обнаружили, что продукты из минеральных волокон по настоящему изобретению имеют удивительно низкое содержание выщелачиваемых водой хлоридов. Это справедливо даже в том случае, когда для приготовления неотвержденной связующей композиции используют неочищенную воду, такую как водопроводная или технологическая вода. Специалисту в данной области техники известно, что неочищенная вода может содержать значительные количества хлоридов.

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что низкое содержание выщелачиваемых водой хлоридов в продуктах из минеральных волокон по изобретению, даже если для приготовления связующей композиции используют водопроводную или технологическую воду, по меньшей мере частично основано на улавливании хлорид-ионов внутри связующей матрицы на основе лигносульфонатных лигнинов. Это улавливание предотвращает выщелачивание хлоридов, так что они становятся недоступными для коррозионной активности.

В общем, неотвержденная связующая композиция представляет собой водную связующую композицию. Вода, содержащаяся в водной связующей композиции, может быть очищенной водой, неочищенной водой или комбинацией очищенной воды и добавленной неочищенной воды.

В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная связующая

композиция представляет собой водную связующую композицию, в которой по меньшей мере часть воды или все количество воды, содержащейся в водной связующей композиции, является неочищенной водой, а другая часть воды, если таковая имеется, является очищенной водой. Это удивительно, поскольку в обычных связующих предшествующего уровня техники обычно используют очищенную воду, чтобы избежать значительного содержания хлоридов. Примерами очищенной воды являются осмотическая вода, деионизированная вода или дистиллированная вода, которые дополнительно упоминаются ниже.

Очищенная вода - это, как правило, вода, прошедшая механическую фильтрацию или обработку для удаления примесей и обеспечения ее пригодности для использования. Дистиллированная вода была наиболее распространенной формой очищенной воды, но в последние годы воду все чаще очищают с помощью других процессов, включая емкостную деионизацию, обратный осмос, угольную фильтрацию, микрофильтрацию, ультрафильтрацию, ультрафиолетовое окисление или электродеионизацию. Предпочтительно очищенная вода, используемая в неотвержденной связующей композиции, имеет содержание хлоридов менее 10 мг/л, предпочтительно менее 5 мг/л.

Примерами подходящей неочищенной воды являются водопроводная вода, дождевая вода, технологическая вода или их комбинация. Содержание хлоридов в водопроводной и дождевой воде обычно находится в диапазоне 10-200 мг/л. Содержание хлоридов в технологической воде обычно находится в диапазоне 25-200 мг/л. Предпочтительно неочищенная вода, используемая в неотвержденной связующей композиции, имеет содержание хлоридов по меньшей мере 10 мг/л, например, содержание хлоридов в диапазоне 10-200 мг/л.

Доля добавленной неочищенной воды может находиться в диапазоне от 0 до 100 масс.%, предпочтительно от 30 до 100 масс.%, наиболее предпочтительно от 50 до 100 масс.%, в расчете на общую массу воды, содержащейся в неотвержденной связующей композиции; другая доля, если таковая имеется, является очищенной водой.

На производственном предприятии связующую композицию обычно готовят в концентрированном виде, т.е. содержание воды поддерживают на низком уровне. После доставки концентрированную связующую композицию разбавляют добавлением воды на месте производства минерального волокна до подходящей вязкости. Разбавленная связующая композиция вступает в контакт с минеральными волокнами и отверждается с получением продукта из минерального волокна. Преимуществом настоящего изобретения является то, что для разбавления концентрированной связующей композиции можно использовать неочищенную воду, такую как водопроводная вода, дождевая вода или

технологическая вода, и, тем не менее, получают продукты с низким содержанием выщелачиваемых водой хлоридов.

Продукт из минеральной ваты согласно настоящему изобретению содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения водной связующей композиции, не содержащей фенола и формальдегида, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения водной связующей композиции, не содержащей фенола и формальдегида, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

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

- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов,

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающий агент, выбранный из

- эпоксидных соединений с молекулярной массой  $M_w$  500 или менее.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения водной связующей композиции, не содержащей фенола и формальдегида, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более

лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов;

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающий агент, выбранный из

- карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ ,

в которой:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы;

R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал, а

x составляет от 1 до 10.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечивается продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения водной связующей композиции, не содержащей фенола и формальдегида, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

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

- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов;

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающий агент, выбранный из

- полиаминов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечивается продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения водной связующей композиции, не содержащей фенола и формальдегида, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

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

- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов;

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающий агент, выбранный из

- моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления продукт из минеральной ваты согласно настоящему изобретению содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения водной связующей композиции, не содержащей фенола и формальдегида, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

- компонент (ii) в виде одного или более сшивающих агентов, выбранных из

- β-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксириновое масло на основе триглицерида жирных кислот или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на основе акрила с низкой T<sub>g</sub>, таких как полимер на основе винила с низкой T<sub>g</sub>, таких как полиэфир с низкой T<sub>g</sub>, которые включают реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, и/или

- одного или более сшивающих агентов в виде полифункциональных карбодиимидов, таких как алифатические полифункциональные карбодиимиды; и/или

- Primid XL-552;

- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов;

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающий агент, выбранный из

- эпоксидных соединений с молекулярной массой MW 500 или менее,

• карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы R—[C(O)R<sub>1</sub>]<sub>x</sub>, в которой:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы,

R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал, а

x составляет от 1 до 10;

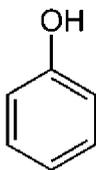
- полиаминов.

В предпочтительном варианте осуществления связующие по настоящему изобретению не содержат формальдегида.

Для целей настоящей заявки термин «не содержащий формальдегида» определен для характеристики продукта из минеральной ваты, в котором выброс формальдегида из продукта из минеральной ваты составляет менее 5 мкг/м<sup>2</sup>/ч, предпочтительно менее 3 мкг/м<sup>2</sup>/ч. Предпочтительно испытание проводят в соответствии со стандартом ISO 16000 для определения выбросов альдегидов.

В предпочтительном варианте осуществления связующие не содержат фенола.

Для целей настоящей заявки термин «не содержащий фенола» определяется таким образом, что водная связующая композиция содержит фенол



в количестве  $\leq 0,25$  масс.%, таком как  $\leq 0,1$  масс.%, таком как  $\leq 0,05$  масс.%, в расчете на общую массу водной композиции, имеющей содержание сухого твердого вещества связующего 15 масс.%.

В одном варианте осуществления связующая композиция не содержит добавленного формальдегида.

В одном варианте осуществления связующая композиция не содержит добавленного фенола.

Для целей настоящего изобретения термин «моно- и олигосахариды» определяется как включающий моносахариды и олигосахариды, содержащие 10 или менее сахаридных звеньев.

Для целей настоящего изобретения термин «сахар» определяется как включающий моносахариды и олигосахариды, содержащие 10 или менее сахаридных звеньев.

Неотвержденная связующая композиция для получения продукта из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит один или более лигносульфонатных лигнинов в качестве компонента (i).

Компонент (i)

Компонент (i) находится в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза являются тремя основными органическими соединениями в клеточной стенке растений. Лигнин можно рассматривать как клей, который удерживает целлюлозные волокна в связанном состоянии. Лигнин содержит как гидрофильные, так и гидрофобные группы. Это второй по распространенности натуральный полимер в мире, уступающий только целлюлозе, и, по оценкам, на его долю приходится до 20-30% от общего количества углерода, содержащегося в биомассе, что составляет более 1 миллиарда тонн во всем мире.

В лигносульфонатном процессе вводится большое количество сульфонатных групп, что делает лигнин растворимым не только в воде, но и в кислых водных растворах. Лигносульфонаты содержат 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. Типичная гидрофобная сердцевина лигнина вместе с большим количеством ионизированных сульфонатных групп делают этот лигнин привлекательным в качестве поверхностно-активного вещества, и он часто находит применение при диспергировании цемента и т.д.

Для производства продуктов с добавленной стоимостью на основе лигнина лигнин следует сначала отделить от биомассы, для чего может быть использовано несколько способов. Способы крафт-варки и сульфитной варки целлюлозы известны своим эффективным отделением лигнина от древесины и, следовательно, используются во всем мире. Крафт-лигнин отделяют от древесины с помощью NaOH и Na<sub>2</sub>S. Лигнины, полученные в процессе сульфитной варки целлюлозы, обозначают как лигносульфонаты и производят с использованием сернистой кислоты и/или сульфитной соли, содержащей магний, кальций, натрий или аммоний при различных уровнях pH. В настоящее время лигносульфонаты составляют 90% от общего объема рынка коммерческого лигнина, а общий годовой объем мирового производства лигносульфонатов составляет приблизительно 1,8 миллиона тонн. Лигносульфонаты, как правило, содержат большое количество сульфоновых групп и, следовательно, большее количество серы, чем крафт-лигнин. Благодаря присутствию сульфированной группы лигносульфонаты обладают анионным зарядом и растворимы в воде. Молекулярные массы (Mw) лигносульфонатов могут быть аналогичны или превышать молекулярную массу крафт-лигнина. Благодаря своим уникальным свойствам лигносульфонаты имеют широкий спектр применений, таких как корма для животных, пестициды, поверхностно-активные вещества, добавки при бурении нефтяных скважин, стабилизаторы в коллоидных суспензиях и пластификаторы в бетонных смесях. Однако большинство новых целлюлозных заводов используют крафт-технологии для производства целлюлозы, и, таким образом, крафт-

лигнин более доступен для производства с добавленной стоимостью.

Однако лигносульфонаты и крафт-лигнин обладают различными свойствами, обусловленными различными способами выделения и, следовательно, распределением функциональных групп. Высокий уровень сульфоновых групп в лигносульфонатах, обычно по меньшей мере одна на каждые четыре С9 звена, делает лигносульфонаты сильно заряженными при всех уровнях рН воды. Такое обилие ионизируемых функциональных групп может объяснить большинство различий по сравнению с другими техническими лигнинами. Более высокая плотность заряда обеспечивает более легкую растворимость в воде и более высокое содержание твердых веществ в растворе по сравнению с крафт-лигнином. Кроме того, по той же причине лигносульфонаты будут иметь более низкую вязкость раствора по сравнению с крафт-лигнином при том же содержании твердых веществ, что может облегчить обращение и переработку. Обычно используемая модельная структура лигносульфонатов показана на фиг. 1.

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание карбоксильной группы от 0,05 до 0,6 ммоль/г, такое как от 0,1 до 0,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

В одном варианте осуществления компонент (i) находится в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих среднее содержание карбоксильных групп менее 1,8 групп на макромолекулу, учитывая среднечисленное значение  $M_n$  компонента (i), такое как менее 1,4, такое как менее 1,1, такое как менее 0,7, такое как менее 0,4.

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание фенольных ОН-групп от 0,3 до 2,5 ммоль/г, такое как от 0,5 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,5 до 1,5 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

В одном варианте осуществления компонент (i) имеет содержание алифатических ОН-групп от 1,0 до 8,0 ммоль/г, такое как от 1,5 до 6,0 ммоль/г, такое как от 2,0 до 5,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

В одном варианте осуществления компонент (i) содержит лигносульфонаты аммония и/или лигносульфонаты кальция и/или лигносульфонаты магния и любые их комбинации.

В одном варианте осуществления компонент (i) содержит лигносульфонаты аммония и лигносульфонаты кальция, причем молярное соотношение  $\text{NH}_4^+$  к  $\text{Ca}^{2+}$  находится в диапазоне от 5:1 до 1:5, в частности от 3:1 до 1:3.

Для целей настоящего изобретения термин лигносульфонаты охватывает сульфированные крафт-лигнины.

В одном варианте осуществления компонент (i) представляет собой

сульфонируемый крафт-лигнин.

В одном варианте осуществления водная связующая композиция содержит добавленный сахар в количестве от 0 до 5 масс.%, таком как менее 5 масс.%, таком как от 0 до 4,9 масс.%, таком как от 0,1 до 4,9 масс.%, в расчете на массу лигносульфоната и сахара.

В одном варианте осуществления водная связующая композиция содержит компонент (i), т.е. лигносульфонат, в количестве от 50 до 98 масс.%, таком как от 65 до 98 масс.%, таком как от 80 до 98 масс.%, в расчете на общую массу компонентов (i) и (ii).

В одном варианте осуществления водная связующая композиция содержит компонент (i), т.е. лигносульфонат, в количестве от 50 до 88 масс.%, таком как от 50 до 87 масс.%, таком как от 65 до 88 масс.%, таком как от 65 до 87 масс.%, таком как от 80 до 88 масс.%, таком как от 80 до 87 масс.%, в расчете на общую массу компонентов (i) и (ii).

В одном варианте осуществления водная связующая композиция содержит компонент (i) в количестве от 50 до 98 масс.%, таком как от 65 до 98 масс.%, таком как от 80 до 98 масс.%, в расчете на сухую массу компонентов (i), (ii), и (iii).

В одном варианте осуществления водная связующая композиция содержит компонент (i), т.е. лигносульфонат, в количестве от 50 до 88 масс.%, таком как от 50 до 87 масс.%, таком как от 65 до 88 масс.%, таком как от 65 до 87 масс.%, таком как от 80 до 88 масс.%, таком как от 80 до 87 масс.%, в расчете на общую массу компонентов (i), (ii) и (iii).

Для целей настоящего изобретения содержание функциональных групп лигнина определяют с использованием  $^{31}\text{P}$  ЯМР в качестве метода определения характеристик.

Подготовку проб для  $^{31}\text{P}$  ЯМР проводят с использованием 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолана (TMDP) в качестве реагента для фосфитилирования и холестерина в качестве внутреннего стандарта. Интеграцию осуществляют в соответствии с работой Granata and Argypopoulos (J. Agric. Food Chem. 43:1538–1544).

Компонент (ii)

Компонент (ii) присутствует в виде одного или более сшивающих агентов.

В одном варианте осуществления компонент (ii) присутствует в виде одного или более сшивающих агентов, выбранных из

а)  $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или

б) группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов и/или

с) эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как

один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на основе акрила с низкой  $T_g$ , таких как полимер на основе винила с низкой  $T_g$ , таких как полиэфир с низкой  $T_g$ , которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, и/или

d) одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или

e) одного или более сшивающих агентов в виде жирных амидов; и/или

f) одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из ароматических альдегидов, таких как гидроксibenзальдегид, таких как аминобензальдегид, таких как гидрокси-метоксибензальдегид, и/или из группы алифатических альдегидов, таких как деканаль; и/или

g) одного или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или

h) одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ); и/или

i) одного или более сшивающих агентов в виде алифатических полифункциональных карбодиимидов; и/или

j) одного или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (ГМММ).

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

$\beta$ -гидроксиалкиламидные сшивающие агенты являются отвердителем для кислотно-функциональных макромолекул. Он обеспечивает твердую, долговечную, устойчивую к коррозии и растворителям сшитую полимерную сетку. Считается, что  $\beta$ -гидроксиалкиламидные сшивающие агенты отверждают в результате реакции этерификации с образованием множественных сложноэфирных связей. Гидрокси-функциональность  $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов должна составлять в среднем по меньшей мере 2, предпочтительно больше 2, и более предпочтительно 2-4 для получения оптимальной реакции отверждения.

Содержащие оксазолиновую группу сшивающие агенты представляют собой полимеры, включающие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и как правило, оксазолин-содержащие сшивающие агенты могут быть легко получены

полимеризацией производного оксазолина. Патент US 6818699 B2 содержит описание такого способа.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой одно или более эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксидированное масло на основе триглицерида жирных кислот, или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на основе акрила с низкой Tg, такой как полимер на основе винила с низкой Tg, такой как полиэфир с низкой Tg, которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, такие как  $\beta$ -гидроксиалкиламидные группы.

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в виде жирных амидов.

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, КМЦ.

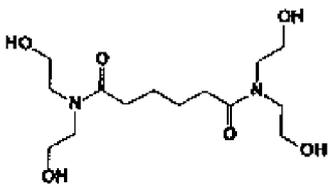
В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в виде полифункциональных карбодиимидов, таких как алифатические полифункциональные карбодиимиды.

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

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 (ГМММ).

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 (Nisshinbo Chemical Inc.).

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



Primid XL-452

Компонент (ii) также может быть любой смесью вышеупомянутых соединений.

В одном варианте осуществления связующая композиция согласно настоящему изобретению содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 50 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, таком как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления компонент (ii) находится в виде одного или более сшивающих агентов, выбранных из

- $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов, таких как N-(2-гидроксиизопропил)амидные сшивающие агенты, такие как N-(2-гидроксиэтил)амидные сшивающие агенты, такие как N-(2-гидроксиэтил)адипамидные сшивающие агенты, такие как N,N,N',N'-тетракис(2-гидроксиэтил)адипамид; и/или

- группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин; и/или

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксидированное масло на основе триглицерида жирных кислот, или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на основе акрила с низкой T<sub>g</sub>, таких как полимер на основе винила с низкой T<sub>g</sub>, такой как полиэфир с низкой T<sub>g</sub>, которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы; и/или

- одного или более сшивающих агентов в виде полифункциональных карбодиимидов, таких как алифатические полифункциональные карбодиимиды.

В одном варианте осуществления компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов, выбранных из

- $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов, таких как N-(2-гидроксиизопропил)амидные сшивающие агенты, таких как N-(2-гидроксиэтил)амидные сшивающие агенты, таких как N-(2-гидроксиэтил)адипамидные сшивающие агенты, таких как N,N,N',N'-тетракис(2-гидроксиэтил)адипамид.

В одном варианте осуществления компонент (ii) находится в количестве от 2 до 90 масс.%, таком как от 6 до 60 масс.%, таком как от 10 до 40 масс.%, таком как от 25 до 40 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Компонент (iii) связующей композиции

Необязательно, но предпочтительно, связующая композиция может содержать компонент (iii). Компонент (iii) представлен в виде одного или более пластификаторов.

В одном варианте осуществления компонент (iii) находится в виде одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных сахаров, таких как сорбитол, эритритол, глицерина, моноэтиленгликоля, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, простых полиэфиров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, полимеров на основе акрила 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) находится в виде одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из карбонатов, таких как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактонов, лактамов, лактидов, соединений со структурой, сходной с лигнином, таких как ванилин, ацетосирингон, растворителей, используемых в качестве коалесцирующих агентов, таких как спиртовые эфиры, поливиниловый спирт.

В одном варианте осуществления компонент (iii) находится в виде одного или более нереакционноспособных пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, гидрогенизированных сахаров, фталатов и/или других сложных эфиров, растворителей, используемых в качестве коалесцирующих агентов, таких как спиртовые эфиры, акриловых полимеров, поливинилового спирта.

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 ванильная кислота, и/или феруловая кислота, полиуретановых дисперсий, полимеров на основе акрила со свободными карбоксильными группами, соединений со структурой, сходной с лигнином, таких как ванилин, ацетосирингон.

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля и/или одного или более пластификаторов в виде полиолов, таких как 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан и/или триэтаноламин.

Другим особым удивительным аспектом настоящего изобретения является то, что использование пластификаторов, имеющих температуру кипения более 100°C, в частности от 140 до 250°C, значительно улучшает механические свойства продуктов из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением, хотя, учитывая их температуру кипения, вероятно, что эти пластификаторы по меньшей мере частично испарятся 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 от 110 до 380°C, более предпочтительно от 120 до 300°C, более предпочтительно от 140 до 250°C.

Полагают, что эффективность этих пластификаторов в связующей композиции согласно настоящему изобретению связана с эффектом увеличения подвижности лигнинов в процессе отверждения. Считается, что повышенная подвижность лигнинов в процессе отверждения способствует эффективному сшиванию.

В одном варианте осуществления 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.

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из 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) выбран из одного или более пропиленгликолей.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более сложных эфиров гликоля.

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

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одной или более гидроксикислот.

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) находится в виде таллового масла.

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более метиловых эфиров жирных кислот.

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из группы, состоящей из триэтаноламина.

В одном варианте осуществления компонент (iii) находится в виде пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, гидроксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля и/или одного или более пластификаторов в виде полиолов, таких как 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан, триэтаноламин, или любых их смесей.

Неожиданно было обнаружено, что включение пластификаторов в связующие композиции по настоящему изобретению значительно улучшает механические свойства продуктов из минерального волокна согласно настоящему изобретению.

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 60, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 60, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонентов (i), (ii) и (iii).

Продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения связующей композиции, содержащей компоненты (i) и (ii)

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к продукту из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения связующей композиции для минеральных волокон, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4

ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

- компонент (iia) в виде одного или более модификаторов, предпочтительно при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающий агент, выбранный из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу  $M_w$  500 или менее, и/или при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ , в которых:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы;

$R_1$  представляет собой атом водорода или  $C_1$ - $C_{10}$  алкильный радикал, а

x составляет от 1 до 10,

и/или при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- полиаминов,

и/или при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- моно- и олигосахаридов.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что превосходные связующие свойства также могут быть достигнуты с помощью двухкомпонентной системы, которая содержит компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов; и компонент (iia) в виде одного или более модификаторов, и при необходимости любой из других компонентов, упомянутых выше и ниже.

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой модификатор в виде одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксирированное масло на основе триглицерида жирных кислот, 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  $T_g$ , которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, такие как  $\beta$ -гидроксиалкиламидные группы.

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

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой один или более модификаторов, выбранных из полифункциональных карбодиимидов, таких как алифатические полифункциональные карбодиимиды.

Компонент (iia) также может быть любой смесью вышеупомянутых соединений.

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

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит компонент (iia) 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).

#### Дополнительные компоненты

В некоторых вариантах осуществления продукт из минерального волокна по настоящему изобретению содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения связующей композиции, которая содержит дополнительные компоненты.

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит катализатор, выбранный из неорганических кислот, таких как серная кислота, сульфаминовая кислота, азотная кислота, борная кислота, гипофосфористая кислота и/или фосфорная кислота, и/или любые их соли, такие как гипофосфит натрия, и/или соли аммония, такие как аммониевые соли серной кислоты, сульфаминовой кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, гипофосфористой кислоты и/или фосфорной кислоты, и/или полифосфат натрия (STTP), и/или метафосфат натрия (STMP), и/или оксихлорид фосфора. Присутствие такого катализатора позволяет улучшить свойства отверждения связующей композиции согласно настоящему изобретению.

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит катализатор, выбранный из кислот Льюиса, который может принимать электронную пару от донорного соединения, образующего аддукт Льюиса, такой как  $ZnCl_2$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $Sn[N(SO_2-n-C_8F_{17})_2]_4$ .

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит катализатор, выбранный из хлоридов металлов, таких как  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  и  $SnCl_2$ , или их аддуктов, таких как аддукты  $AlCl_3$ , таких как аддукты  $BF_3$ , такие как этиламиноновый комплекс  $BF_3$ .

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит катализатор, выбранный из металлоорганических соединений, таких как катализаторы на основе титаната и катализаторы на основе олова.

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит катализатор, выбранный из хелатирующих агентов, таких как переходные металлы, такие как ионы железа, ионы хрома, ионы марганца, ионы меди и/или из пероксидов, таких как органические пероксиды, такие как дикумилпероксид.

В одном варианте осуществления связующая композиция по настоящему изобретению содержит катализатор, выбранный из фосфитов, таких как алкилфосфиты, таких как арилфосфиты, таких как трифенилфосфит.

В одном варианте осуществления связующая композиция по настоящему изобретению содержит катализатор, выбранный из группы третичных аминов, таких как трис-2,4,6-диметиламинометилфенол.

В одном варианте осуществления связующая композиция дополнительно содержит дополнительный компонент (iv) в виде одного или более силанов.

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит дополнительный компонент (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны.

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из группы, состоящей из органофункциональных силанов, таких как первичные или вторичные аминофункционализованные силаны, эпоксидно-функционализованные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпоксидно-функционализованные силаны, функционализованные метакрилатом силаны, алкил- и арил-функционализованные силаны, функционализованные мочевиной силаны или винил-функционализованные силаны.

В одном варианте осуществления связующая композиция дополнительно содержит компонент (v) в виде одного или более компонентов, выбранных из группы оснований,

таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как KOH, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как Ca(OH)<sub>2</sub>, такие как Mg(OH)<sub>2</sub>, таких как амины или любые их соли.

В одном варианте осуществления связующая композиция дополнительно содержит дополнительный компонент в виде 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 связующая композиция также содержит дополнительный компонент в виде одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы, восстанавливающих сахаров, в частности декстрозы, поликарбогидратов и их смесей, предпочтительно декстринов и мальтодекстринов, более предпочтительно глюкозных сиропов и более предпочтительно глюкозных сиропов со значением декстрозного эквивалента DE от 30 до менее 100, таким как от DE = 60 до менее 100, таким как DE = 60-99, таким как DE = 85-99, таким как DE = 95-99.

В одном варианте осуществления связующая композиция дополнительно содержит дополнительный компонент в виде 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 одном варианте осуществления продукт из минерального волокна согласно настоящему изобретению содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующей композицией, содержащей дополнительный компонент в виде одной или более силиконовых смол.

В одном варианте осуществления связующая композиция согласно настоящему изобретению содержит дополнительный компонент (vi) в виде одного или более реакционноспособных или неакционноспособных силиконов.

В одном варианте осуществления компонент (vi) выбран из группы, состоящей из силикона, включающего основную цепь, образованную из органосилоксановых остатков, особенно дифенилсилоксановых остатков, алкилсилоксановых остатков, предпочтительно диметилсилоксановых остатков, содержащих по меньшей мере одну гидроксильную, карбоксильную или ангидридную, аминную, эпоксидную или виниловую функциональную группу, способную вступать в реакцию с по меньшей мере одним из компонентов связующей композиции, и предпочтительно присутствует в количестве 0,025-15 масс.%, предпочтительно от 0,1 до 10 масс.%, более предпочтительно 0,3-8 масс.%, в расчете на твердое вещество связующего.

В одном варианте осуществления продукт из минерального волокна согласно настоящему изобретению содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующей композицией, содержащей дополнительный компонент в виде одного или более минеральных масел.

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

В одном варианте осуществления связующая композиция также содержит дополнительный компонент в виде одного или более поверхностно-активных веществ, которые находятся в виде неионных и/или ионных эмульгаторов, таких как полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир, таких как соевый лецитин, таких как додецилсульфат натрия.

Применение сульфонированных продуктов на основе лигнина в связующих может привести к увеличению гидрофильности некоторых связующих и конечных продуктов, что означает необходимость добавления одного или более гидрофобизирующих агентов, таких как одно или более минеральных масел, таких как одно или более силиконовых масел, таких как одна или более силиконовых смол.

В одном варианте осуществления водная связующая композиция состоит по существу из:

- компонента (i) в виде одного или более лигнинов, выбранных из группы:
  - лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, и/или
- компонента (ii) в виде одного или более сшивающих агентов;
- компонента (iii) в виде одного или более пластификаторов;
- компонента (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны;
  - необязательно компонента в виде одного или более соединений, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как КОН, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , такие как  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , таких как амины или любые другие их соли;
- необязательно компонента в виде мочевины;

- необязательно компонента в виде более реакционноспособных или не-реакционноспособных силиконов;

- необязательно углеводородного масла;

- необязательно одного или более поверхностно-активных агентов;

- воды,

предпочтительно при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу  $M_w$  500 или менее  
и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ ,

в которых:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы;

$R_1$  представляет собой атом водорода или  $C_1$ - $C_{10}$  алкильный радикал, а

x составляет от 1 до 10;

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- полиаминов

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления водная связующая композиция состоит по существу из:

- компонента (i) в виде одного или более лигнинов, выбранных из группы:

- лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

- компонента (ii) в виде одного или более сшивающих агентов;
  - компонента (iii) в виде одного или более пластификаторов;
  - компонента (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны;
  - необязательно компонента в виде одного или более соединений, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как KOH, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как Ca(OH)<sub>2</sub>, такие как Mg(OH)<sub>2</sub>, таких как амины или любые другие их соли;
  - необязательно компонента в виде мочевины;
  - необязательно компонента в виде более реакционноспособных или не-реакционноспособных силиконов;
  - необязательно углеводородного масла;
  - необязательно одного или более поверхностно-активных агентов;
  - воды;
- предпочтительно при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из
- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу  $M_w$  500 или менее,
- и/или
- при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из
- карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ ,
- в которых:
- R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы;
- R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал, а
- x составляет от 1 до 10,
- и/или
- при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из
- полиаминов,
- и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления водная связующая композиция согласно настоящему изобретению состоит по существу из

- компонента (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

и/или

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

- компонента (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны;

- необязательно компонента в виде одного или более соединений, выбранных из группы аммиака, аминов или любых их солей;

- необязательно компонента в виде мочевины;

- необязательно компонента в виде более реакционноспособных или не-реакционноспособных силиконов;

- необязательно углеводородного масла;

- необязательно одного или более поверхностно-активных агентов;

предпочтительно при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу  $M_w$  500 или менее,

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ ,

в которых:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы,

$R_1$  представляет собой атом водорода или  $C_1$ - $C_{10}$  алкильный радикал, а

x составляет от 1 до 10,

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- полиаминов,

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления водная связующая композиция согласно настоящему изобретению состоит по существу из:

- компонента (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоновокислотной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

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

- компонента (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны;

- необязательно компонента в виде одного или более соединений, выбранных из группы аммиака, аминов или любых их солей;

- необязательно компонента в виде мочевины;

- необязательно компонента в виде более реакционноспособных или не-реакционноспособных силиконов;

- необязательно углеводородного масла;

- необязательно одного или более поверхностно-активных агентов;

предпочтительно при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу  $M_w$  500 или менее,

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ ,

в которых:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, включающий один или более

ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы;

R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал; a

x составляет от 1 до 10,

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- полиаминов;

и/или

при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- моно- и олигосахаридов.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что продукты из минерального волокна, содержащие минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения водной связующей композиции, как это описано выше, обладают очень высокой стабильностью как сразу после изготовления, так и после выдержки.

Кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что еще более высокая стабильность продукта может быть получена при использовании температуры отверждения >230°C.

Таким образом, в одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной связующей композиции, как это описано выше, где используют температуру отверждения >230°C.

Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что стабильность продукта из минерального волокна может быть дополнительно повышена следующими мерами:

- меньшая производительность линии, что означает более длительное время отверждения;

- добавление силиконовых смол;

- добавление большого количества сшивающего агента;

- добавление комбинации из двух или более различных сшивающих агентов;

- добавление небольших количеств катионных соединений, таких как ионы поливалентных металлов, таких как кальций, и/или органических катионных соединений, таких как амины и/или органически модифицированные неорганические соединения,

такие как модифицированные аминами монтмориллонитовые глины.

Продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения связующей композиции, содержащей компоненты (i) и (iia)

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к продукту из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, образованным в результате отверждения связующей композиции для минеральных волокон, содержащей:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

- компонент (iia) в виде одного или более модификаторов, предпочтительно при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающий агент, выбранный из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу  $M_w$  500 или менее, и/или при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ , в которой:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, включающий одно или более ароматических ядер, которые состоят из 5 или 6 атомов углерода, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, причем радикал R может содержать другие функциональные группы;

$R_1$  представляет собой атом водорода или  $C_1$ - $C_{10}$  алкильный радикал, а

x составляет от 1 до 10;

и/или при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- полиаминов,

и/или при условии, что водная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- моно- и олигосахаридов.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что превосходные связующие свойства также могут быть достигнуты с помощью двухкомпонентной системы, которая

содержит компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, и компонент (iia) в виде одного или более модификаторов, и необязательно любой из других компонентов, упомянутых выше и ниже.

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой модификатор в виде одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксирированное масло на основе триглицерида жирных кислот, или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на акриловой основе с низкой Tg, такой как полимер на виниловой основе с низкой Tg, такой как полиэфир с низкой Tg, которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, такие как  $\beta$ -гидроксиалкиламидные группы.

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

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой один или более модификаторов, выбранных из полифункциональных карбодиимидов, таких как алифатические полифункциональные карбодиимиды.

Компонент (iia) также может быть любой смесью вышеупомянутых соединений.

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

В одном варианте осуществления связующая композиция содержит компонент (iia) 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).

Способ получения продукта из минерального волокна

Продукт из минерального волокна по настоящему изобретению может быть приготовлен обычным способом получения продукта из минерального волокна путем связывания минеральных волокон со связующей композицией. Соответственно, продукт

из минерального волокна по настоящему изобретению предпочтительно получают способом, который включает стадии обеспечения контакта минеральных волокон с неотвержденной и предпочтительно водной связующей композицией, содержащей один или более лигносульфонатных лигнинов.

Предпочтительно, лигносульфонатный лигнин имеет содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

В частности, настоящее изобретение также относится к способу получения продукта из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, причем неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, при этом продукт из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001, причем указанный способ включает в себя стадии, на которых:

а) обеспечивают неотвержденную водную связующую композицию, содержащую один или более лигносульфонатных лигнинов и воду;

б) приводят в контакт минеральные волокна с указанной неотвержденной водной связующей композицией; и

с) осуществляют отверждение указанной связующей композиции в контакте с минеральными волокнами,

при этом по меньшей мере часть воды или все количество воды, содержащейся в неотвержденной водной связующей композиции, представляет собой добавленную неочищенную воду, причем неочищенная вода предпочтительно выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.

Предпочтительно, лигносульфонатный лигнин имеет содержание карбоновокислотной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению доля добавляемой неочищенной воды находится в диапазоне от 30 до 100 масс.%, более предпочтительно от 50 до 100 масс.%, в расчете на общую массу воды, содержащейся в неотвержденной связующей композиции.

В другом предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению содержание воды в неотвержденной водной связующей композиции находится в диапазоне от 40 до 90 масс.%, предпочтительно от 60 до 85 масс.%, в расчете на общую массу неотвержденной водной связующей композиции.

Продукт из минерального волокна, полученный способом согласно изобретению,

может обладать всеми признаками, которые описаны здесь для продукта из минерального волокна по изобретению, так что на него делается ссылка.

В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная водная связующая композиция содержит:

- компонент (i) в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов;
- компонент (ii) в виде одного или более сшивающих агентов;
- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов.

Предпочтительно, лигносульфонатный лигнин имеет содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

Как упоминалось выше, в предпочтительном варианте осуществления неотвержденную связующую композицию для использования готовят путем разбавления концентрированной формы связующей композиции добавлением неочищенной воды.

#### Отверждение

Неотвержденная связующая композиция в предшественнике продукта из минерального волокна, таком как полотно, в котором минеральные волокна находятся в контакте со связующей композицией, отверждается в результате химической и/или физической реакции компонентов связующего.

В одном варианте осуществления отверждение происходит в устройстве для отверждения.

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

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

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

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

Процесс отверждения может начаться сразу после нанесения связующего на волокна. Отверждение определяется как процесс, посредством которого связующая композиция подвергается физической и/или химической реакции, которая в случае химической реакции обычно увеличивает молекулярную массу соединений в связующей композиции и, таким образом, увеличивает вязкость связующей композиции, обычно до тех пор, пока связующая композиция не достигнет твердого состояния.

В одном варианте осуществления процесса отверждения включает сушку под

давлением. Давление может быть приложено путем продувки воздуха или газа через смесь минеральных волокон и связующего или поверх нее.

Продукт из минерального волокна согласно настоящему изобретению

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

Используемые минеральные волокна могут быть любыми из искусственных стекловидных волокон (ММVF), стеклянных волокон, керамических волокон, базальтовых волокон, шлаковых волокон, волокон из горных пород, каменных волокон и других. Эти волокна могут присутствовать в виде продукта из минеральной ваты, например, такого как продукт из каменной ваты. В предпочтительном варианте осуществления минеральные волокна представляют собой каменные волокна или каменную вату, соответственно.

Композиция волокна/расплава

Искусственные стекловидные волокна (ММVF) могут иметь любой подходящий оксидный состав. Волокна могут быть стеклянными волокнами, керамическими волокнами, базальтовыми волокнами, шлаковыми волокнами или каменными волокнами. Волокна предпочтительно относятся к типам, обычно известным как волокна горных пород, каменные или шлаковые волокна, наиболее предпочтительно каменные волокна.

Каменные волокна обычно содержат следующие оксиды, в процентах по массе:

SiO<sub>2</sub>: от 30 до 51

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: от 12 до 30

CaO: от 8 до 30

MgO: от 2 до 25

FeO (включая Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): от 2 до 15

Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O: не более 10

CaO+MgO: от 10 до 30

В предпочтительных вариантах осуществления ММVF имеет следующие уровни элементов, рассчитанные в виде оксидов в масс. %:

SiO<sub>2</sub>: по меньшей мере 30, 32, 35 или 37; не более 51, 48, 45 или 43

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): по меньшей мере 4 или 5; не более 15, 12 или 10

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

Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O: ноль или по меньшей мере 1; не более 10

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

TiO<sub>2</sub>: ноль или по меньшей мере 1; не более 6, 4 или 2

TiO<sub>2</sub>+FeO: по меньшей мере 4 или 6; не более 18 или 12

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ноль или по меньшей мере 1; не более 5 или 3

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: ноль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5

Прочие: ноль или меньшей мере 1; не более 8 или 5

MMVF, полученные способом по изобретению, предпочтительно имеют состав в масс. %:

SiO<sub>2</sub> от 35 до 50

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 12 до 30

TiO<sub>2</sub> до 2

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 3 до 12

CaO от 5 до 30

MgO до 15

Na<sub>2</sub>O от 0 до 15

K<sub>2</sub>O от 0 до 15

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 3

MnO до 3

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3

Другой предпочтительный состав для MMVF является следующим в масс. %:

SiO<sub>2</sub> 39-55%, предпочтительно 39-52%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16-27%, предпочтительно 16-26%

CaO 6-20%, предпочтительно 8-18%

MgO 1-5%, предпочтительно 1-4,9%

Na<sub>2</sub>O 0-15%, предпочтительно 2-12%

K<sub>2</sub>O 0-15%, предпочтительно 2-12%

R<sub>2</sub>O (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) 10-14,7%, предпочтительно 10-13,5%

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-3%, предпочтительно 0-2%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (общее количество железа) 3-15%, предпочтительно 3,2-8%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-2%, предпочтительно 0-1%

TiO<sub>2</sub> 0-2%, предпочтительно 0,4-1%

Другие 0-2,0%.

Стекловолоконное волокно обычно содержит следующие оксиды, в процентах по массе:

SiO<sub>2</sub>: от 50 до 70

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: от 10 до 30

CaO: не более 27

MgO: не более 12

Стекловолоконное волокно также может содержать следующие оксиды, в процентах по массе:

Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O: от 8 до 18, в частности, Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O больше, чем CaO+MgO B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: от 3 до 12.

Некоторые композиции из стекловолоконного волокна могут содержать Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: менее 2%.

В предпочтительном варианте осуществления минеральные волокна представляют собой гидрофобно обработанные минеральные волокна, предпочтительно гидрофобно обработанную каменную вату. Гидрофобизирующая обработка является обычной обработкой и может быть осуществлена, например, путем добавления по меньшей мере одного гидрофобизирующего агента, такого как минеральное масло, силосан или реакционноспособный или не-реакционноспособный силикон, в процессе производства минерального волокна, образующего гидрофобную пленку вокруг волокон. Соответственно, гидрофобно обработанные минеральные волокна предпочтительно имеют на своей поверхности гидрофобную пленку.

Подходящие методы формирования волокон и последующие стадии производства для получения продукта из минерального волокна являются общепринятыми в данной области техники. Как правило, связующее распыляют сразу после фибриллирования минерального расплава на переносимые в воздухе минеральные волокна. Неотвержденную и предпочтительно водную связующую композицию обычно наносят в количестве от 0,1 до 18%, предпочтительно от 0,2 до 8% по массе, от связанного продукта из минерального волокна на сухой основе.

Полотно из минерального волокна, покрытое распылением, обычно отверждают в печи для отверждения с помощью потока горячего воздуха. Поток горячего воздуха может подаваться в полотно из минерального волокна снизу, или сверху, или с чередующихся направлений в отдельных зонах по длине печи для отверждения.

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

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

При необходимости полотно из минерального волокна перед отверждением может быть подвергнуто процессу придания формы. Продукт из связанного минерального волокна, выходящий из печи для отверждения, может быть нарезан до желаемого формата, например, в виде мягкой плиты.

В предпочтительном варианте осуществления продукт из минерального волокна согласно настоящему изобретению является тепло- и/или звукоизоляционным продуктом, предпочтительно теплоизоляционным продуктом.

Продукты из минерального волокна могут иметь форму предварительно сформированной секции трубы, проволочного мата или плиты.

Предварительно сформированная секция трубы может быть выполнена в виде полого цилиндра или его части. Размеры предварительно сформированной секции трубы должны соответствовать размерам изолируемой трубы. Проволочные маты - это слегка связанные маты из минерального волокна, сшитые на оцинкованной проволочной сетке оцинкованной проволокой.

В предпочтительном варианте осуществления продукт из минерального волокна согласно настоящему изобретению представляет собой теплоизоляцию и/или звукоизоляцию для трубы, резервуара для хранения, котла, емкости или колонны, предпочтительно трубы.

В предпочтительном варианте осуществления продукт из минерального волокна согласно настоящему изобретению имеет толщину в диапазоне от 20 мм до 500 мм или от 25 мм до 300 мм, предпочтительно от 30 мм до 300 мм, такую как от 50 мм до 150 мм, при этом в целом продукт из минерального волокна имеет форму листа.

Продукты из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением обычно имеют плотность в диапазоне от 6 до 250 кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно от 20 до 200 кг/м<sup>3</sup>. Продукты из минерального волокна обычно имеют потери при прокаливании (LOI) в диапазоне от 0,3 до 18,0%, предпочтительно от 0,5 до 8,0%.

Применение продукта из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением

Применение продукта из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением направлено на его использование в качестве теплоизоляции и/или звукоизоляции, в частности, в качестве некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции.

Термин «некоррозионный» здесь означает, что тепло- и/или звукоизоляционный

материал не способствует усилению коррозии. «Некоррозионный» не означает, что коррозия не может появиться, но в таком случае она вызвана другими факторами, помимо самого тепло- и/или звукоизоляционного материала.

Соответственно, изобретение также относится к применению продукта из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, причем неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, в качестве теплоизоляции и/или звукоизоляции, в частности, некоррозионной теплоизоляции и/или звукоизоляции. Как правило, предпочтительно в продукте из минерального волокна содержание выщелачиваемых водой хлоридов составляет менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

Предпочтительно, лигносульфонатный лигнин имеет содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

В предпочтительном варианте применения по изобретению продукт из минерального волокна используют в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности, некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, для объекта, выбранного из трубы, резервуара для хранения, котла, емкости или колонны, предпочтительно трубы. Труба или трубопроводная система, соответственно, также включает вытяжные каналы.

В предпочтительном варианте применения по изобретению продукт из минерального волокна используют в качестве тепло- и/или звукоизоляции для объекта, изготовленного из металла, причем объект, как правило, является полым объектом, примеры которого приведены выше. Металл предпочтительно выбран из меди или стали, причем предпочтительной является сталь. Сталь предпочтительно представляет собой углеродистую сталь, нержавеющую сталь, аустенитную нержавеющую сталь, нелегированную сталь или низколегированную сталь. В конкретном предпочтительном варианте осуществления объект представляет собой стальную трубу.

В предпочтительном варианте применения по изобретению применение предпочтительно осуществляют при температуре в диапазоне от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $320^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$ , таком как от  $50^{\circ}\text{C}$  до  $175^{\circ}\text{C}$ . Температура относится к температуре объекта, изолированного продуктом из минерального волокна, то есть к рабочей температуре. Работа может быть непрерывной или циклической в зависимости от температуры. В случае циклической работы вышеуказанный температурный диапазон обычно относится к максимальной рабочей температуре.

Объект, покрытый продуктом из минерального волокна в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, обычно включает среду, которая может быть выбрана из газа, водяного пара или текучей среды.

Продукт из минерального волокна, предназначенный для применения в соответствии с изобретением, может обладать всеми признаками, которые были описаны выше для продукта из минерального волокна по изобретению, так что на него делается ссылка.

Полый объект с тепло- и/или звукоизоляцией согласно настоящему изобретению

Изобретение также относится к полному объекту, покрытому продуктом из минерального волокна в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в котором продукт из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, при этом неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов.

Предпочтительно, лигносульфонатный лигнин имеет содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

Предпочтительно содержание выщелачиваемых водой хлоридов в продукте из минерального волокна составляет менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

В предпочтительном варианте осуществления полый объект выбран из трубы, резервуара для хранения, котла, емкости или колонны, предпочтительно трубы. Труба или трубопроводная система, соответственно, также включает вытяжные каналы.

В предпочтительном варианте осуществления полый объект выполнен из металла. Металл предпочтительно выбран из меди или стали, причем предпочтительной является сталь. Сталь предпочтительно представляет собой углеродистую сталь, нержавеющую сталь, аустенитную нержавеющую сталь, нелегированную сталь или низколегированную сталь. В конкретном предпочтительном варианте осуществления объект представляет собой стальную трубу.

Продукт из минерального волокна, покрывающий полый объект в соответствии с изобретением, может обладать всеми признаками, которые были описаны выше для продукта из минерального волокна по изобретению, так что на него делается ссылка.

#### Примеры

В следующих примерах было приготовлено несколько связующих, которые подпадают под определение настоящего изобретения, и проведено сравнение со связующими согласно предшествующему уровню техники.

Лигносульфонаты были получены от компаний Borregaard, Норвегия, и LignoTech, Флорида, в виде жидкостей с содержанием твердых веществ приблизительно 50%. Primid XL552 был поставлен компанией EMS-CHEMIE AG. PEG 200 был поставлен компанией Sigma-Aldrich и для простоты считался безводным, и был использован как таковой. Силан (Momentive VS-142, активность 40%), был поставлен компанией Momentive и для простоты был рассчитан как 100%. Силиконовая смола BS 1052 была поставлена

компанией Wacker Chemie AG.  $\text{NH}_4\text{OH}$  24,7% был поставлен компанией Univar и был использован в поставляемом виде.

Следующие свойства были определены для связующих по настоящему изобретению и связующих по предшествующему уровню техники, соответственно.

Определение содержания выщелачиваемых водой хлоридов в продуктах из минерального волокна

Содержание выщелачиваемых водой хлоридов в продуктах из минерального волокна измеряли в соответствии с EN 13468:2001. Стандарт указывает оборудование и процедуры для определения следовых количеств водорастворимого хлорида в водном экстракте продукта. На это делается ссылка. Содержание выщелачиваемых водой хлоридов указано в мг хлорида на кг продукта из минерального волокна.

Определение потери при прокаливании (LOI) продуктов из минерального волокна

Количество органического материала (потери при прокаливании) определяют как потерю массы образца, полученную в результате сжигания органического материала. Это выполняют в соответствии с требованиями стандарта EN 13820. Содержание связующего принимают за LOI. Связующее включает масло и другие связующие добавки, если таковые имеются.

Определение содержания сухого твердого вещества в связующем

Содержание связующего после отверждения называется «твердыми веществами связующего».

Образцы каменной ваты в виде диска (диаметр: 5 см; высота: 1 см) вырезали из каменной ваты и подвергали термообработке при температуре  $580^\circ\text{C}$  в течение по меньшей мере 30 минут для удаления всей органики. Содержание твердых веществ в смеси связующего измеряли путем распределения пробы смеси связующего (приблизительно 2 г) на подвергнутый тепловой обработке диск из каменной ваты в контейнере из оловянной фольги. Массу контейнера из оловянной фольги, содержащего диск из каменной ваты, определяли до и непосредственно после добавления связующей смеси. Были изготовлены два таких диска из каменной ваты, заполненных связующей смесью, в контейнерах из оловянной фольги, и затем их нагревали при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. После охлаждения и хранения при комнатной температуре в течение 10 минут образцы взвешивали и рассчитывали содержание твердых веществ связующего как среднее значение двух результатов.

Если не указано иное, были использованы следующие реагенты в том виде, в каком они были получены:

PEG 200: поставляется компанией Sigma-Aldrich и для простоты считается

безводным и используется как таковой.

Primid XL552: гидроксилкиламидный сшивающий агент, поставляемый компанией EMS-CHEMIE AG.

Пример связующего, эталонный связующий агент А3 (фенолформальдегидная смола, модифицированная мочевиной и декстрозой, PUF-резол)

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

Фенолформальдегидную смолу получали взаимодействием 37% водного формальдегида (606 г) и фенола (189 г) в присутствии 46% экв. гидроксида калия (25,5 г) при температуре реакции 84°C с предшествующей скоростью нагревания приблизительно 1°C в минуту. Реакцию продолжали при 84°C до тех пор, пока кислотоустойчивость смолы не достигла 4 и большая часть фенола не была преобразована. Затем добавляли мочевины (241 г) и охлаждали смесь.

Кислотоустойчивость (АТ) выражает количество раз, когда данный объем связующего может быть разбавлен кислотой без помутнения смеси (выпадения осадка связующего). Серную кислоту используют для определения критерия остановки при производстве связующего, и кислотоустойчивость ниже 4 указывает на окончание реакции связующего.

Для измерения АТ получали титрант путем разбавления 2,5 мл концентрированной серной кислоты (>99%) 1 литром ионообменной воды. Затем 5 мл исследуемого связующего агента титровали этим титрантом при комнатной температуре, поддерживая движение связующего путем встряхивания вручную; при необходимости использовали магнитную мешалку и магнитную палочку. Титрование продолжали до тех пор, пока в связующем не появилось небольшое облачко, которое не исчезает при встряхивании связующего.

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

$$AT = (\text{Использованный объем титрования (мл)}) / (\text{объем пробы (мл)})$$

Используя полученную фенолформальдегидную смолу, модифицированную мочевиной, получали связующее путем добавления 25% водного аммиака (90 мл) и сульфата аммония (13,2 г), затем воды (1,30 кг).

К вышеуказанной смеси добавляли 18% декстрозы (127,5 г) на основе сухого вещества вышеуказанного связующего и декстрозы. Затем измеряли твердые вещества связующего, как описано выше, и смесь разбавляли требуемым количеством воды и силана (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силана из твердых веществ

связующего) для получения изоляционного продукта.

Вода для разбавления, использованная для эталонного связующего А3, была технологической водой.

#### Пример связующих А1 и А2

Готовили, как описано в примере А3, но без добавления декстрозы. Для связующего из примера А1 использовали технологическую воду, а для А3 – очищенную осмосом воду.

#### Пример связующего, эталонные связующие В1 и В2

Смесь из 75,1% водного раствора глюкозного сиропа (19,98 кг; таким образом, фактически 15,0 кг глюкозного сиропа), 50% водного раствора гипофосфорной кислоты (0,60 кг; таким образом, фактически 0,30 кг; 4,55 моль гипофосфорной кислоты) и сульфаминовой кислоты (0,45 кг, 4,63 моль) в воде (30,0 кг) перемешивали при комнатной температуре до получения прозрачного раствора. 28% водный раствор аммиака (0,80 кг; таким образом, фактически 0,22 кг; 13,15 моль аммиака) добавляли по каплям до достижения  $\text{pH} = 7,9$ .

Затем измеряли содержание твердых веществ связующего (21,2%). Для исследования механической прочности (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силана из твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,403 кг/кг смеси связующего) и 10% водным раствором силана (0,011 кг/кг смеси связующего, Momentive VS-142). Конечная смесь связующего имела  $\text{pH} = 7,9$  и была использована для производства изоляционного продукта.

Для связующего В1 использовали дождевую воду, а для В2 - технологическую воду.

Примеры 1, 2 и 3 – продукты из минеральной ваты согласно изобретению.

Продукты из каменной ваты в соответствии с примерами 1, 2 и 3 были изготовлены со следующими связующими.

#### Пример 1

1163,0 кг лигносульфоната аммония помещали в емкость для смешивания, в которую добавляли 14 л  $\text{NH}_4\text{OH}$  (24,7%) и перемешивали. Затем добавляли 240 кг раствора Primid XL552 (предварительно приготовленный 31 масс.% раствор в воде) и 68 кг PEG 200 (100% сухих веществ) и перемешивали с последующим добавлением 21 кг силана (Momentive VS-142 40%, активность 40%, 10% в воде).

#### Пример 2

1910,0 кг лигносульфоната аммония помещали в емкость для смешивания, в которую добавляли 22 л  $\text{NH}_4\text{OH}$  (24,7%) и перемешивали. Затем добавляли 395 кг

раствора Primid XL552 (предварительно приготовленный 31 масс.% раствор в воде) и 112 кг PEG 200 (100% сухих веществ) и перемешивали с последующим добавлением 34 кг силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде).

### Пример 3

1395,0 кг лигносульфоната аммония помещали в емкость для смешивания, в которую добавляли 16 л NH<sub>4</sub>OH (24,7%) и перемешивали. Затем добавляли и перемешивали 289 кг раствора Primid XL552 (предварительно приготовленный 31 масс.% раствор в воде) и 82 кг PEG 200 (100% сухих веществ) с последующим добавлением 25 кг силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 76 кг силикона (Wacker BS 1052, 12% в воде).

Это связующее было использовано для получения продуктов из каменной ваты в соответствии с примерами 1, 2 и 3, как показано в таблице 1. Температура печи для отверждения была установлена на 255°C для примеров 1 и 2 и на 275°C для примера 3.

Продукты из каменной ваты с эталонными связующими А1-А3, эталонными связующими В1 и В2 и иллюстративными связующими 1-3 (продукты по изобретению) были изготовлены на стандартном заводе по производству каменной ваты с использованием указанного в таблице 1 типа воды.

Полученные продукты из каменной ваты были протестированы на содержание сухого вещества связующего, потерю при прокаливании и содержание хлоридов в соответствии с описанными выше методами, а также на значение рН. Результаты также приведены в таблице 1.

Таблица 1

Материал	Эт. А1	Эт. А2	Эт. А3	Эт. В1	Эт. В2	1	2	3
Тип воды для производства каменной ваты	Технологическая вода	Осмолическая вода	Технологическая вода	Дождевая вода	Технологическая вода	Технологическая вода	Технологическая вода	Технологическая вода
Дозировка воды, л/ч	2682	2750	4883	3300	3500	3442	2500	6000
Состав связующего:								
Аммония лигносульфонат (кг) (50%)	-	-	-	-	-	1163	1910	1395
PEG 200 (кг) (100%)	-	-	-	-	-	68	112	82
Primid XL 552 (кг) (31%)	-	-	-	-	-	240	395	289
Результаты:								
Сухие твердые вещества связующего, 200°C, 1 ч	42,5	42,5	42,5	20,0	20,0	38,7	39,0	39
Потеря при прокаливании, продукт из каменной ваты	3,5	3,5	3,5	3,8	3,5	3,5	3,5	3,5
Cl, мг/кг (EN 13468)	44,5	5,2	39,3	16	12,4	4,2	3,1	4,3
рН	9,5	9,9	9,7	6,8	7,1	6,5	7,1	7,1

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, причем неотвержденная связующая композиция содержит:

- компонент (i) в виде одного или более

лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

причем указанный продукт из минерального волокна имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

2. Продукт из минерального волокна по п. 1, имеющий содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 6 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

3. Продукт из минерального волокна по п. 1 или п. 2, который представляет собой теплоизоляционный и/или звукоизоляционный продукт.

4. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, который представляет собой теплоизоляцию и/или звукоизоляцию для трубы, резервуара для хранения, котла, емкости или колонны, и/или

который имеет форму предварительно сформированной секции трубы, проволочного мата или плиты, и/или

который имеет толщину в диапазоне от 20 мм до 500 мм, предпочтительно от 30 мм до 300 мм, такую как от 50 мм до 150 мм.

5. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором неотвержденная связующая композиция представляет собой водную связующую композицию, в которой предпочтительно по меньшей мере часть воды или вся вода, содержащаяся в водной связующей композиции, является неочищенной водой, причем неочищенная вода предпочтительно выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.

6. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором неотвержденная связующая композиция содержит:

- компонент (i) в виде одного или более

лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

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

- необязательно компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов.

7. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (i) имеет содержание карбоксильной группы от 0,05 до 0,6 ммоль/г в

расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

8. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (i) представлен в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих среднее содержание карбоксильной группы менее 1,8 групп на макромолекулу, учитывая среднечисленное значение  $M_n$  компонента (i), такое как менее 1,4, такое как менее 1,1, такое как менее 0,7, такое как менее 0,4.

9. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (i) имеет содержание фенольных ОН-групп от 0,3 до 2,5 ммоль/г, такое как от 0,5 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,5 до 1,5 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

10. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (i) имеет содержание алифатических ОН-групп от 1,0 до 8,0 ммоль/г, такое как от 1,5 до 6,0 ммоль/г, такое как от 2,0 до 5,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

11. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (i) содержит лигносульфонаты аммония и/или лигносульфонаты кальция и/или лигносульфонаты магния, и любые их комбинации.

12. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (i) содержит лигносульфонаты аммония и лигносульфонаты кальция, причем молярное соотношение  $\text{NH}_4^+$  к  $\text{Ca}^{2+}$  находится в диапазоне от 5:1 до 1:5, в частности от 3:1 до 1:3.

13. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором водная связующая композиция содержит добавленный сахар в количестве от 0 до менее 5 масс.% в расчете на массу лигносульфоната и сахара.

14. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором связующая композиция содержит компонент (i) в количестве от 50 до 98 масс.%, таком как от 65 до 98 масс.%, таком как от 80 до 98 масс.%, в расчете на сухую массу компонентов (i) и (ii).

15. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором связующая композиция содержит компонент (i) в количестве от 50 до 88 масс.%, таком как от 50 до 87 масс.%, таком как от 65 до 88 масс.%, таком как от 65 до 87 масс.%, таком как от 80 до 88 масс.%, таком как от 80 до 87 масс.%, в расчете на сухую массу компонентов (i) и (ii).

16. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором водная связующая композиция содержит компонент (i) в количестве от 50 до 98

масс.%, таком как от 65 до 98 масс.%, таком как от 80 до 98 масс.%, в расчете на сухую массу компонентов (i) и (ii).

17. Продукт из минерального волокна по любому из пп.6-14, в котором компонент (ii) находится в виде одного или более сшивающих агентов, выбранных из:

a)  $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или

b) полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диамины, такие как гексаметилдиамин, триамины, и/или

c) эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на основе акрила с низкой Tg, таких как полимер на основе винила с низкой Tg, таких как полиэфир с низкой Tg, которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, и/или

d) одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, жирных аминов; и/или

e) одного или более сшивающих агентов в виде жирных амидов; и/или

f) одного или более сшивающих агентов, выбранных из полиэфирполиолов, таких как поликапролактон; и/или

g) одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ); и/или

h) одного или более сшивающих агентов в виде алифатических полифункциональных карбодиимидов; и/или

i) одного или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (ГМММ).

18. Продукт из минерального волокна по п. 17, в котором компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов, выбранных из  $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

19. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, содержащий компонент (ii) в количестве от 1 до 50 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, таком как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

20. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, содержащий компонент (ii) в количестве от 1 до 50 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, таком как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

21. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (ii) находится в виде одного или более сшивающих агентов, выбранных из:

- $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов, таких как N-(2-гидроксиизопропил)амидные сшивающие агенты, таких как N-(2-гидроксиэтил)амидные сшивающие агенты, таких как N-(2-гидроксиэтил)адипамидные сшивающие агенты, таких как N,N,N',N'-тетракис(2-гидроксиэтил)адипамид и/или

- группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, и/или

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу более 500, таких как эпоксирированное масло на основе триглицерида жирных кислот или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на основе акрила с низкой T<sub>g</sub>, таких как полимер на основе винила с низкой T<sub>g</sub>, таких как полиэфир с низкой T<sub>g</sub>, которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксидные группы, и/или

- одного или более сшивающих агентов в виде полифункциональных карбодиимидов, таких как алифатические полифункциональные карбодиимиды.

22. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, в котором компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов, выбранных из:

- $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов, таких как N-(2-гидроксиизопропил)амидные сшивающие агенты, таких как N-(2-гидроксиэтил)амидные сшивающие агенты, таких как N-(2-гидроксиэтил)адипамидные сшивающие агенты, таких как N,N,N',N'-тетракис(2-гидрокси-этил)адипамид.

23. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, содержащий компонент (ii) в количестве от 2 до 90 масс.%, таком как от 6 до 60 масс.%, таком как от 10 до 40 масс.%, таком как от 25 до 40 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

24. Продукт из минерального волокна по любому из пп. 6-23, в котором компонент (iii) содержится в неотвержденной связующей композиции в виде:

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из жирных спиртов, моногидрокси спиртов, таких как пентанол, стеариловый спирт, и/или

- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, таких как этоксилаты бутанола, таких как бутокситриглицоль; и/или

- одного или более пластификаторов в виде пропиленгликолей; и/или
- одного или более пластификаторов в виде сложных эфиров гликоля; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из адипатов, ацетатов, бензоатов, циклобензоатов, цитратов, стеаратов, сорбатов, себакатов, 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 виде гидроксикислот; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамид, амиды жирных кислот, таких как амиды таллового масла; и/или
- одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из четвертичных аммониевых соединений, таких как триметилглицин, дистеарилдиметиламмоний хлорид; 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, простых эфиров полиэтиленгликоля; и/или
- одного или более пластификаторов в виде полиолов, таких как глицерин, таких как 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан; и/или
- триэтаноламина.

25. Продукт из минерального волокна по любому из пп. 6-24, в котором компонент (iii) представлен в виде пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, гидроксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, триэтаноламина, или любых их смесей.

26. Продукт из минерального волокна по любому из пп. 6-24, в котором компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, имеющих температуру кипения от 100 до 380°C, более предпочтительную от 120 до 300°C, более предпочтительную от 140 до 250°C.

27. Продукт из минерального волокна по любому из пп. 6-24, в котором 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.

28. Продукт из минерального волокна по любому из пп. 6-24, в котором компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 60, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

29. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, содержащий дополнительный компонент (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны.

30. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащий компонент (v) в виде одного или более компонентов, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как КОН, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как Са(ОН)<sub>2</sub>, такие как Mg(ОН)<sub>2</sub>, таких как амины или любые их соли.

31. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, содержащий дополнительный компонент в виде 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).

32. Продукт из минерального волокна по любому из предыдущих пунктов, содержащий дополнительный компонент (vi) в виде одного или более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов.

33. Применение продукта из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, причем неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую

массу лигносульфонатных лигнинов, в качестве теплоизоляции и/или звукоизоляции, в частности некоррозионной теплоизоляции и/или звукоизоляции, при этом продукт из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

34. Применение по п. 33, в котором продукт из минерального волокна используют в качестве теплоизоляции и/или звукоизоляции, в частности некоррозионной теплоизоляции и/или звукоизоляции, для объекта, выбранного из трубы, резервуара для хранения, котла, емкости или колонны, предпочтительно трубы.

35. Применение по п. 33 или п. 34 при температурах в диапазоне от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $320^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$ , например, от  $50^{\circ}\text{C}$  до  $175^{\circ}\text{C}$ .

36. Применение по любому из пп. 33-35, в котором продукт из минерального волокна используют в качестве теплоизоляции и/или звукоизоляции, в частности некоррозионной теплоизоляции и/или звукоизоляции, для объекта, изготовленного из металла, причем металл предпочтительно выбран из меди или стали, в частности, углеродистой стали, нержавеющей стали, аустенитной нержавеющей стали, нелегированной стали или низколегированной стали.

37. Применение по любому из пп. 33-36, в котором продукт из минерального волокна является таким, как определено в любом из пп. 1-32.

38. Способ изготовления продукта из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, причем неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, причем указанный продукт из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001;

при этом указанный способ включает в себя стадии, на которых:

а) обеспечивают неотвержденную водную связующую композицию, содержащую один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, и воду,

б) приводят в контакт минеральные волокна с указанной неотвержденной водной связующей композицией, и

с) осуществляют отверждение указанной связующей композиции в контакте с минеральными волокнами, при этом по меньшей мере часть воды или все количество воды, содержащейся в неотвержденной водной связующей композиции, представляет

собой добавленную неочищенную воду, причем неочищенная вода предпочтительно выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.

39. Способ по п. 38, в котором доля добавленной неочищенной воды находится в диапазоне от 30 до 100 масс.%, предпочтительно от 50 до 100 масс.%, в расчете на общую массу воды, содержащейся в неотвержденной связующей композиции, и/или

содержание воды в неотвержденной водной связующей композиции находится в диапазоне от 40 до 90 масс.%, предпочтительно от 60 до 85 масс.%, в расчете на общую массу неотвержденной водной связующей композиции.

40. Способ по п. 38 или п. 39, в котором продукт из минерального волокна является таким, как определено в любом из пп. 1-32.

41. Полый объект, покрытый продуктом из минерального волокна в качестве теплоизоляции и/или звукоизоляции, в котором продукт из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной связующей композицией, при этом неотвержденная связующая композиция содержит один или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих содержание карбоксильной группы от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, причем указанный продукт из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

42. Полый объект по п. 41, который выбран из трубы, резервуара для хранения, котла, емкости или колонны, предпочтительно трубы, и/или который изготовлен из металла, причем металл предпочтительно выбран из меди или стали, в частности, углеродистой стали, нержавеющей стали, аустенитной нержавеющей стали, нелегированной стали или низколегированной стали.

43. Полый объект по п. 41 или п. 42, в котором продукт из минерального волокна является таким, как определено в любом из пп. 1-32.

Fig. 1

