

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202391901 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.10.31

(22) Дата подачи заявки  
2021.10.01

(51) Int. Cl. C07G 1/00 (2011.01)  
C07B 33/00 (2006.01)  
C03C 13/06 (2006.01)  
C08H 7/00 (2011.01)  
C08L 97/00 (2006.01)  
D04H 1/4209 (2012.01)

(54) ТВЕРДОФАЗНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

(31) PCT/EP2020/088061

(32) 2020.12.30

(33) EP

(86) PCT/EP2021/077193

(87) WO 2022/144112 2022.07.07

(71) Заявитель:  
РОКВУЛ А/С (DK)

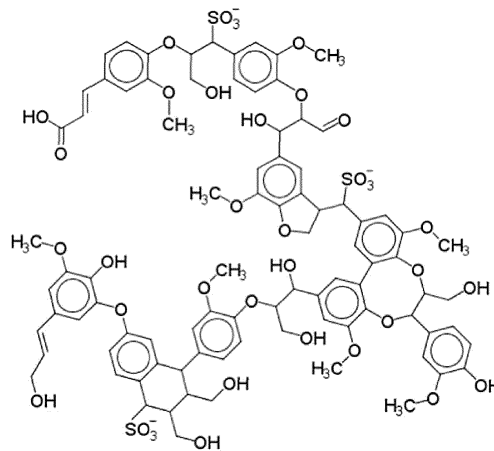
(72) Изобретатель:

Бартник Йоханссон Дорте, Николич  
Мирослав (DK)

(74) Представитель:

Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к твердофазной связующей композиции, в частности для получения продуктов из минерального волокна.



A1

202391901

202391901

A1

## ТВЕРДОФАЗНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к связующему для продуктов из минерального волокна, к способу получения продукта из связанных минеральных волокон с использованием указанного связующего, и к продукту из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденным связующим.

### **Уровень техники**

Продукты из минерального волокна (также называемые продуктами из минеральной ваты) обычно содержат минеральные волокна (также называемые искусственными стекловидными волокнами (ММВФ)), 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.

Связующий материал может быть нанесен на минеральные волокна сразу после их формирования. Альтернативно, связующий материал наносят на минеральные волокна в автономном режиме, отдельно от процесса формования волокон. Связующим материалом в последнем случае традиционно является твердофазное связующее, которое не находится в разбавленном водном растворе. Такие связующие также называются сухими связующими.

Продукты из минерального волокна с сухими связующими формируют путем смешивания минеральных волокон и связующего материала с получением смеси, и приложения к смеси нагрева и давления в тарельчатом прессовом устройстве для получения отвержденного продукта из минерального волокна.

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 поликарбоксильных полимеров и полиолов или полиаминов.

Другой группой не-фенолформальдегидных связующих являются продукты реакции присоединения/удаления алифатических и/или ароматических ангидридов с алканоламинами, 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 мочевиной связующие такого типа, которые обеспечивают получение изделий из минеральной ваты с пониженным поглощением влаги.

Поскольку некоторые исходные материалы, используемые при производстве известных связующих, являются довольно дорогими химическими веществами, существует постоянная потребность в не содержащих фенола и формальдегида связующих, которые являются экономичными в производстве и в то же время обладают хорошими связующими свойствами для получения продукта из связанного минерального волокна. Еще одно требование направлено на связующие, не содержащие фенола.

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.

Дополнительный эффект связан с тем, что связующие композиции из предшествующего уровня техники для минеральных волокон содержат вредные компоненты. Выбросы при производстве при использовании связующих, содержащих фенол и формальдегид, также являются проблемой промышленной безопасности. Это требует принятия мер безопасности для людей, находящихся в рабочей среде, что приводит к увеличению затрат и проблемам со здоровьем, и поэтому существует необходимость в разработке связующих композиций для минеральных волокон с пониженным содержанием вредных веществ.

Тем временем был разработан ряд связующих для минеральных волокон, которые в значительной степени основаны на возобновляемых исходных материалах. Во многих случаях эти связующие, основанные в значительной степени на возобновляемых ресурсах,

также не содержат формальдегида.

Однако многие из этих связующих по-прежнему сравнительно дороги, поскольку они основаны на сравнительно дорогих исходных материалах.

### **Раскрытие изобретения**

Соответственно, целью настоящего изобретения было создание связующей композиции, которая особенно пригодна для связывания минеральных волокон, имеет сниженное содержание вредных веществ и пониженные выбросы, сравнительно недорога в производстве, обладает хорошей сохраняемостью, демонстрирует хорошие свойства для связывания продуктов из минерального волокна и включает возобновляемые материалы в качестве исходного сырья. Связующее должно быть пригодным для изготовления продуктов из минерального волокна высокой плотности или твердых плит, соответственно. Связующее должно не содержать формальдегида и, по возможности, также фенола.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается твердофазная связующая композиция, в частности не содержащая формальдегида твердофазная связующая композиция, содержащая:

- компонент (i) в форме 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.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предложен способ получения продукта из связанного минерального волокна, который включает стадии обеспечения контакта минеральных волокон с твердофазной связующей композицией, определенной выше, и отверждения связующей композиции в контакте с минеральными волокнами.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения предлагается продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденной твердофазной связующей композицией, определенной выше, предпочтительно полученный способом, определенным выше.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения твердофазную связующую композицию, определенную выше, используют в качестве связующего для минеральных волокон или в качестве клея для склеивания компонентов друг с другом.

В другом варианте осуществления связующая композиция дополнительно содержит

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

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно приготовить связующую композицию для минеральных волокон, которая основана на комбинации компонентов (i) и (ii) и необязательно компонента (iii), определенных выше. Весьма удивительно, что при сочетании этих компонентов могут быть получены твердофазные связующие композиции, пригодные для связывания минеральных волокон.

Более того, связующая композиция может быть в значительной степени изготовлена из недорогих возобновляемых материалов, не содержит или содержит лишь в незначительной степени какие-либо коррозионные и/или вредные вещества. В то же время могут быть использованы компоненты, которые имеют сравнительно низкую цену. Сочетание аспекта низкой цены и аспекта использования возобновляемых ресурсов особенно примечательно, поскольку «биоматериалы» часто стоят дороже обычных материалов.

Также удивительно, что связующая композиция, основанная на комбинации указанных компонентов, может быть использована в качестве твердофазного связующего.

В то же время связующие по настоящему изобретению проявляют превосходные свойства при использовании для связывания минеральных волокон. Механическая прочность достигает неожиданно высокого уровня при воздействии условий старения.

Потери реакции при отверждении, достигаемые со связующими в соответствии с аспектами настоящего изобретения, находятся на том же уровне или превышают потери реакции для эталонного связующего.

#### **Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения**

Твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению содержит:

- компонент (i) в форме 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.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается твердофазное связующее, содержащее:

- 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 связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

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

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается твердофазное связующее, содержащее:

- 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 связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

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

где:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, 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;

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

x составляет от 1 до 10.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается твердофазное связующее, содержащее:

- 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 связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- полиаминов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается твердофазное связующее, содержащее:

- 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 связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

• моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления твердофазное связующее 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;

- 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 эпоксидированное масло на основе триглицерида жирных кислот или 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 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 связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

• эпоксидных соединений с молекулярной массой MW 500 или менее,

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

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, 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 R-радикал 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 твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению и продукты из минерального волокна, полученные из нее, соответственно, 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.

Предпочтительно связующая композиция не содержит добавленного формальдегида. Твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению и продукты из минерального волокна, полученные из нее, соответственно, могут не содержать фенола или иметь относительно низкое содержание фенола.

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.

В предпочтительном варианте осуществления твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению имеет содержание воды, рассчитанное по массе воды по отношению к массе всего твердофазного связующего, составляющее ≤30%, в частности ≤25%, более предпочтительно ≤10%.

Содержание воды в твердофазной связующей композиции может быть определено



на основе массы воды, которая испаряется из связующего при температуре 105°C за 1 час при атмосферном давлении.

Связующая композиция по настоящему изобретению представляет собой связующую композицию в твердом состоянии. В предпочтительном варианте осуществления твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению находится в форме порошка. Твердофазная связующая композиция обычно относится к неотвержденной связующей композиции, если не указано иное.

Предпочтительно, 50 масс.% компонентов твердофазной связующей композиции имеют размер частиц менее 500 мкм, такой как менее 200 мкм, такой как менее 100 мкм и более 10 мкм, такой как более 20 мкм, такой как более 25 мкм.

Определение размера частиц осуществляют путем нанесения связующего на сито, для которого ширина сетки соответствует определяемому размеру частиц, например, 200 мкм. Таким образом, частицы, извлеченные после просеивания, имеют размер менее или равный 200 мкм. После этого можно определить массовый % просеянных частиц.

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

В предпочтительном варианте осуществления твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению представляет собой свободнораспущиваемую связующую композицию.

В одном варианте осуществления твердофазная связующая композиция способна высыпаться из модельного силоса массовым потоком, при этом указанный модельный силос имеет стенки из нержавеющей стали с круглым бункером, углом наклона бункера 30° и диаметром отверстия бункера 20 см.

Подходящим испытанием для определения того, является ли образец связующего «свободнораспущиваемым», является определение способности связующего высыпаться из стандартизированного бункера в режиме массового потока. Термин «массовый поток» известен в области проектирования силосов и относится к тому факту, что все содержимое силоса находится в движении, когда продукт извлекается со дна силоса, т.е. принцип «первым вошел - первым вышел» применим к потоку, который является регулярным и легко управляемым. Менее пригодной схемой потока является «центральный поток» или «воронкообразный поток», когда продукт проходит через сердцевину силоса, так что застойные зоны, в которых продукт находится в состоянии покоя, находятся вдоль стенок силоса. Наличие массового потока зависит от внутреннего трения продукта, трения о стенки, формы бункера, угла наклона бункера и размера отверстия бункера. Для заданного

бункера «угол массового потока», который представляет собой угол наклона бункера (к вертикали), при котором все еще может происходить массовый поток, может быть рассчитан (когда известно внутреннее трение и трение о стенки) или определен эмпирически. При углах, превышающих угол массового потока, т.е. при менее крутых бункерах, будет возникать воронкообразный поток.

Для проверки сыпучести образца связующего может быть использован модельный силос со стенками из нержавеющей стали с круглым бункером, углом наклона бункера  $30^\circ$  и диаметром отверстия бункера 20 см. Для тестирования силос заполняют до минимального уровня заполнения на 30 см выше перехода из силоса в бункер, а максимальный уровень заполнения составляет не более 3 м. При заполнении совсем пустого бункера необходимо извлечь небольшое количество связующего (например, приблизительно 5 литров), как только уровень заполнения достигнет переходного уровня, чтобы избежать эффекта «зависания», вызванного воздействием более высокого давления на связующее на дне бункера. Продукт следует извлекать равномерно по всей площади отверстия. При использовании такого стандартного бункера связующее определяется как «свободносыпучее», если оно способно высыпаться из бункера массовым потоком. С другой стороны, не-свободносыпучее связующее, если оно вообще способно высыпаться из бункера, будет высыпаться в воронкообразном режиме. Характер потока в любом конкретном случае можно легко определить с помощью визуального наблюдения.

Предпочтительно, чтобы свободносыпучее связующее также сыпалось массовым потоком, при использовании бункера того же типа и той же процедуры, но с диаметром отверстия бункера 15 см.

### **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 сульфатных

групп, что делает лигнин растворимым не только в воде, но и в кислых водных растворах. Лигносультфонаты содержат до 8% серы в виде сульфоната, тогда как крафт-лигнин содержит 1-2% серы, в основном связанной с лигнином. Молекулярная масса лигносультфоната 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 лигносультфонаты и производят с использованием сернистой кислоты и/или сульфитной соли, содержащей магний, кальций, натрий или аммоний при различных уровнях pH. В настоящее время лигносультфонаты составляют 90% от общего объема рынка коммерческого лигнина, а общий годовой объем мирового производства лигносультфонатов составляет приблизительно 1,8 миллиона тонн. Лигносультфонаты, как правило, содержат большое количество сульфоновых групп и, следовательно, большее количество серы, чем крафт-лигнин. Благодаря присутствию сульфированной группы лигносультфонаты обладают анионным зарядом и растворимы в воде. Молекулярные массы (Mw) лигносультфонатов могут быть аналогичны или превышать молекулярную массу крафт-лигнина. Благодаря своим уникальным свойствам лигносультфонаты 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 лигносультфонаты и крафт-лигнин обладают различными свойствами, обусловленными различными способами выделения и, следовательно, распределением функциональных групп. Высокий уровень сульфоновых групп в лигносультфонатах, обычно по меньшей мере одна на каждые четыре C9 звена, делает лигносультфонаты сильно заряженными при всех уровнях pH 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 Фигуре 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 твердофазная 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 твердофазная 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 твердофазная 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 твердофазная 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), (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-диоксафосфолаана (TMDP) в качестве реагента для фосфитилирования и холестерина в качестве внутреннего стандарта. Интеграцию осуществляют в соответствии с работой Granata and Argyropoulos (J. Agric. Food Chem. 43:1538–1544).

#### **Компонент (ii) твердофазных связующих композиций**

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

Используемые сшивающие агенты предпочтительно являются твердыми при комнатной температуре (21°C), например, порошками.

В одном варианте осуществления компонент (ii) имеет форму 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 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

д) 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 один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов.

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 полиэтилениминов, поливиниламинов.

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 в виде ароматических альдегидов, таких как гидроксibenзальдегид, таких как аминобензальдегид, таких как гидрокси-метокси бензальдегид и/или из группы алифатических альдегидов, таких как деканаль.

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:

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, 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 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>, 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) твердофазной связующей композиции**

Необязательно, но предпочтительно твердофазная 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 полиэтиленгликолей, простых полиэтиленгликолей, полиэфиров, гидрогенизированных сахаров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванильная 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, и/или

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

одного или более пластификаторов в 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 форме гидроксикислот; и/или

одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамид, амидов 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 метиловых эфиров кислоты; 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.

В одном варианте осуществления компонент (iii) находится в виде одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, гидроксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, триэтаноламина или любых их смесей.

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 280°C, более предпочтительно от 120 до 260°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, эластичным (за счет снижения температуры стеклования  $T_g$ ) и более легким в обработке.

Компонент (iii) также может представлять собой любую смесь 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 твердофазное связующее содержит компонент (i) в количестве от 25 до 95 масс.%, таком как от 30 до 90 масс.%, таком как от 35 до 85 масс.%, в расчете на сухую массу связующей композиции, и/или

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

### **Твердофазная связующая композиция для минеральных волокон, содержащая компоненты (i) и (iia)**

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к твердофазной связующей композиции для минеральных волокон, содержащей:

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

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 окисленных 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 эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

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

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой модификатор в виде одного или более гибких олигомеров или полимеров, таких как полимер на основе акрила с низкой T<sub>g</sub>, такой 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.

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 представлять собой любую смесь 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 необязательно 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 твердофазная связующая композиция согласно настоящему изобретению содержит дополнительные компоненты. Другие используемые компоненты предпочтительно являются твердыми при комнатной температуре (21°C), например, порошками.

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 твердофазная 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 твердофазная 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 этиламинный комплекс  $BF_3$ .

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

В одном варианте осуществления твердофазная 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 аминофункционализированные силаны, эпоксидно-функционализированные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпоксидно-функционализированные силаны, функционализированные метакрилатом силаны, алкил- и арил-функционализированные силаны, функционализированные мочевиной силаны или винил-функционализированные силаны.

В одном варианте осуществления твердофазная 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 твердофазная 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 твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению 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 твердофазная 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 твердофазная связующая композиция по настоящему изобретению 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.



В одном варианте осуществления твердофазная связующая композиция согласно настоящему изобретению 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, выбранных из  $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или в виде одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов;

- компонент (iii) в виде одного или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 150 до 50000 г/моль, в частности от 150 до 4000 г/моль, более конкретно от 150 до 1000 г/моль, предпочтительно от 150 до 500 г/моль, более предпочтительно от 150 до 300 г/моль, или одного или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 4000 до 25000 г/моль, в частности от 4000 до 15000 г/моль, более конкретно от 8000 до 12000 г/моль; при этом предпочтительно твердофазная связующая композиция содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 40 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i), а компонент (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления твердофазная 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;

- 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 из 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 твердофазная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из:

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

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

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

в которых:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, 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;

и/или

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

- полиаминов;

и/или

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

- моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления твердофазная 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 (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 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 твердофазная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу MW 500 или менее,

и/или

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

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

где:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, 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;

и/или

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

- полиаминов;

и/или

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

- моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления твердофазная 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;

- 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 твердофазная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу MW 500 или менее,

и/или

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

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

где:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, 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,

и/или

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

- полиаминов;

и/или

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

- моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления твердофазная 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 твердофазная связующая композиция не содержит сшивающего агента, выбранного из

- эпоксидных соединений, имеющих молекулярную массу MW 500 или менее,

и/или

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

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

где:

R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, 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,

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

$x$  составляет от 1 до 10,

и/или

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

- полиаминов,

и/или

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

- моно- и олигосахаридов.

### **Способ согласно настоящему изобретению**

Настоящее изобретение также относится к способу получения продукта из связанного минерального волокна, который включает стадии обеспечения контакта минеральных волокон с описанной выше твердофазной связующей композицией по изобретению, и отверждения связующей композиции в контакте с минеральными волокнами. Необязательные/предпочтительные признаки твердофазной связующей композиции, описанные выше, также применимы к способу по изобретению.

Как подробно описано выше, твердофазная 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; и

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

Чтобы привести минеральные волокна и твердофазную связующую композицию в контакт друг с другом, минеральные волокна и твердофазная связующая композиция могут быть просто смешаны друг с другом, например, в перемешивающем устройстве. Затем полученная смесь может быть перенесена в устройство для отверждения, такое как печь для отверждения или термопресс. Твердофазную связующую композицию обычно отверждают термически, например, в результате химической и/или физической реакции компонентов связующего, обычно химической реакции (сшивания) и необязательно физической реакции.

В предпочтительном варианте осуществления отверждение связующей композиции в контакте с минеральными волокнами происходит в термопрессе.

Отверждение связующей композиции в контакте с минеральными волокнами в термопрессе имеет особое преимущество, заключающееся в том, что оно позволяет

получать продукты высокой плотности. Связующая композиция по настоящему изобретению особенно подходит для использования в таком способе, поскольку она является твердофазным связующим и, следовательно, предотвращается испарение воды из раствора.

Предпочтительно отверждение связующей композиции в контакте с минеральными волокнами происходит при температуре от 150 до 300°C, предпочтительно от 170 до 250°C, в частности от 190 до 230°C, предпочтительно в термопрессе.

В одном варианте осуществления отверждение происходит в течение времени от 30 секунд до 20 минут, например, от 1 до 15 минут, например, 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. Указанные выше температуры предпочтительно соответствуют заданной температуре термопресса.

Существует несколько способов приготовления твердофазного связующего в соответствии с настоящим изобретением из исходных компонентов.

В предпочтительном варианте осуществления связующее, контактирующее с минеральными волокнами, получают путем смешивания компонентов твердофазной связующей композиции, при этом среднее содержание воды в компонентах, рассчитанное по массе воды по отношению к массе всего твердофазного связующего, составляет  $\leq 30\%$ , в частности  $\leq 25\%$ , более предпочтительно  $\leq 10\%$ .

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления твердофазную связующую композицию, контактирующую с минеральными волокнами, получают растворением всех компонентов в воде с последующим испарением воды или части воды с образованием порошка или любого другого твердого состояния.

Предпочтительный способ выпаривания воды или части воды с образованием порошка или любого другого твердого состояния включает использование распылительной сушилки твердофазной связующей композиции.

В общем, от ингредиентов, используемых для связующей композиции, зависит, готова ли твердофазная связующая композиция уже при приготовлении путем смешивания ингредиентов или необходимо принять дополнительные меры, такие как удаление воды или части воды, содержащейся в смешанных ингредиентах. Альтернативно или в дополнение, тип и количество сшивающего агента и/или, если используется, пластификатора могут быть соответствующим образом выбраны так, чтобы получить твердофазные связующие композиции.

Как упоминалось ранее, удаление воды может быть осуществлено до смешивания ингредиентов для связующей композиции и/или после этого. Например, если один или

более лигносульфонатных лигнинов; один или более сшивающих агентов; и, в случае добавления, один или более пластификаторов находятся в твердой форме, смесь всех ингредиентов обычно приводит к твердофазной связующей композиции. Если один или более сшивающих агентов и/или, в случае добавления, один или более пластификаторов находятся в жидкой форме, может потребоваться удаление воды или части воды для получения твердофазной связующей композиции.

Вода обычно присутствует в одном или более лигносульфонатных лигнинах, и она может быть удалена перед смешиванием ингредиентов или после этого.

### **Связующая композиция для минеральных волокон в виде суспензии**

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к связующей композиции для минеральных волокон в форме суспензии, содержащей:

- 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.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что хорошие связующие свойства также могут быть достигнуты связующей композицией, которая 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, и необязательно любой из других компонентов, упомянутых выше и ниже, где связующая композиция находится в форме суспензии.

Что касается лигносульфонатных лигнинов, сшивающих агентов, пластификаторов и других компонентов, содержащихся в связующей композиции, то делается ссылка на указания, приведенные для твердофазного связующего, описанного выше.

Связующая композиция в виде суспензии представляет собой связующую композицию в виде жидкости, в которой по меньшей мере лигносульфонатный лигнин обычно присутствует в виде твердого вещества. Такая связующая композиция в форме суспензии также охватывает пастообразные связующие композиции, т.е. связующие композиции в форме пасты.

Связующая композиция в виде суспензии может содержать воду. Однако эта вода обычно связана в одном или более лигносульфонатных лигнинах. Жидкость, содержащаяся в связующей композиции в виде суспензии, может содержать один или более сшивающих агентов и/или, в случае добавления, один или более пластификаторов в жидкой форме. Жидкость, содержащаяся в связующей композиции в виде суспензии,



предпочтительно имеет низкое содержание воды, такое как 5-20 масс.% воды, в расчете на общую массу связующей композиции, или не содержит воды. В связи с этим связующую композицию в виде суспензии по изобретению можно рассматривать как неводную связующую композицию.

### **Продукт из минерального волокна согласно настоящему изобретению**

Настоящее изобретение также относится к продукту из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденной твердофазной связующей композицией, описанной выше. Продукт из минерального волокна по изобретению, как правило, представляет собой продукт из связанного минерального волокна. Продукт из минерального волокна по изобретению предпочтительно может быть получен описанным выше способом по изобретению. Необязательные/предпочтительные признаки твердофазной связующей композиции, как описано выше, и способа, как описано выше, также применимы к продукту из минерального волокна по изобретению.

Используемые минеральные волокна могут быть любыми из искусственных стекловидных волокон (ММВФ), 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.

### Композиция волокна/расплава

Искусственные стекловидные волокна (ММВФ) 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 ММВФ 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%

$P_2O_5$  0-3%, предпочтительно 0-2%

$Fe_2O_3$  (общее количество железа) 3-15%, предпочтительно 3,2-8%

$B_2O_3$  0-2%, предпочтительно 0-1%

$TiO_2$  0-2%, предпочтительно 0,4-1%

Другие 0-2,0%.

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

$SiO_2$ : от 50 до 70

$Al_2O_3$ : от 10 до 30

$CaO$ : не более 27

$MgO$ : не более 12

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

$Na_2O+K_2O$ : от 8 до 18, в частности,  $Na_2O+K_2O$  больше, чем  $CaO+MgO$   $B_2O_3$ : от 3 до 12.

Некоторые композиции из стекловолоконного волокна могут содержать  $Al_2O_3$ : менее 2%.

Подходящие способы формирования волокон и последующие производственные стадии для получения продукта из минерального волокна являются общепринятыми в данной области техники. Производимые продукты из минерального волокна, например, имеют форму тканых и нетканых материалов, матов, мягких плит, плит, листов, пластин, полос, рулонов и других фасонных продуктов, которые находят применение, например, в качестве тепло- или звукоизоляционных материалов, средств гашения вибрации, строительных материалов, таких как оконные профили, утеплитель фасадов, армирующие материалы для кровли или напольных покрытий, в качестве фильтрующего материала и в других областях применения.

В соответствии с настоящим изобретением также возможно получение композитных материалов путем комбинирования продукта из связанного минерального волокна с подходящими композитными слоями или ламинатными слоями, такими как, например, металл, дерево, гипсокартонные плиты, маты для покрытия стеклянных поверхностей и другие тканые или нетканые материалы.

В предпочтительном варианте осуществления продукт из минерального волокна представляет собой плиту, предпочтительно твердую плиту, такую как облицовочная плита, в которой минеральные волокна предпочтительно являются каменными волокнами. Эти плиты особенно подходят для облицовки фасадов.

Продукт из минерального волокна может иметь плотность от 80 до 1400 кг/м<sup>3</sup>, но продукт из минерального волокна по изобретению предпочтительно является продуктом

высокой плотности, так что продукт из минерального волокна предпочтительно имеет плотность от 500 до 1400 кг/м<sup>3</sup>, более предпочтительно от 1000 до 1300 кг/м<sup>3</sup>, в частности от 1100 до 1200 кг/м<sup>3</sup>, в частности, когда продукт из минерального волокна имеет форму плиты.

Предпочтительно, продукт из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением имеет потери при прокаливании от 3 до 30 масс.%, в частности от 5 до 25 масс.%, более конкретно от 10 до 20 масс.%.

### **Применение в соответствии с настоящим изобретением**

Хотя связующая композиция по настоящему изобретению особенно полезна для связывания минеральных волокон, она также может быть использована в других областях применения, типичных для связующих, например, в качестве связующего для литейного песка, древесностружечных плит, стеклоткани, целлюлозных волокон, нетканых бумажных продуктов, композитов, формованных изделий, покрытий и т.д.

В частности, настоящее изобретение также относится к применению твердофазной связующей композиции, описанной выше, в качестве связующего для минеральных волокон или в качестве клея для склеивания компонентов друг с другом. Необязательные/предпочтительные признаки твердофазной связующей композиции, как описано выше, способа, как описано выше, и продукта из минерального волокна по изобретению, как описано выше, также применимы к продукту из минерального волокна по изобретению.

Когда твердофазную связующую композицию используют в качестве клея для склеивания компонентов друг с другом, компоненты могут представлять собой два компонента из одного и того же материала или из разных материалов.

В предпочтительном варианте осуществления твердофазную связующую композицию используют в качестве клея для приклеивания листового материала к такому компоненту, как продукт из каменной ваты. Листовым материалом может быть, например, флис или фольга.

### **Примеры**

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

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

Новолачная смола Prefere® 94 8182U0 была поставлена компанией Prefere Resins и использовалась в том виде, в каком она была получена. Содержание гексамина в этой

смоле составляет  $9,0 \pm 0,5\%$ .

Лигносульфонаты поставлялись компаниями Borregaard, Норвегия, и LignoTech, Флорида, в виде жидкостей с содержанием твердых веществ приблизительно 50%. Primid XL552 был поставлен компанией EMS-CHEMIE AG.

#### Испытание волокнистого бруска

Волокна каменной ваты были изготовлены на установке по производству каменной ваты с добавлением силана (Dynasytan HYDROSIL 1151; количество силана; 4,8 л/тонну), поверхностно-активного вещества (Tegopen 5840; 55 л/тонну 0,5% раствора в воде) и масла (Tudalen 3912,0,4 л/тонну). Используемые волокна каменной ваты имели содержание покрытия 27-137 мг/кг; средний диаметр волокон 4,2-5,8 мкм; содержание твердых вкраплений (>63 мкм: <37%; >250 мкм: <10% и >600 мкм: <1,7%). Каменную вату использовали в поставляемом виде и вскрывали в смесителе Lodinger для обеспечения надлежащего смешивания со связующим. Для этого в миксер насыпали  $\pm 1,7$  кг ваты и перемешивали/открывали в течение 8 секунд. После вскрытия ваты волокна каменной ваты смешивали с сухим связующим в требуемых пропорциях в течение 30 секунд в миксере Stephan. Смесь перекладывали в форму и подвергали холодному прессованию. Для горячего прессования в панель использовали лабораторный термопресс с циклом предварительного нагрева. Время прессования и температура приведены в Таблице 1. После охлаждения панель была разрезана до размеров 320×50 мм.

Плотность и прочность образцов на изгиб определяли в соответствии с NEN-EN-323 (плотность), NEN-EN-310 (прочность на изгиб). Старение 5 опытных образцов осуществляли в (водопроводной) воде при температуре 70°C (с добавками, изменяющими поверхностное натяжение: например, 0,5 мл Triton на литр) в течение 30 минут. Определение прочности на изгиб после старения проводили в соответствии с EN-310 в течение 20 минут после периода старения в испытательном помещении при температуре воздуха от 17 до 23°C. Плотность, прочность на изгиб до старения и после старения также приведены в Таблице 1.

#### Сравнительный пример

300 г материала (264 г волокон каменной ваты и 36 г новолачной смолы Prefere® 94 8182U0) смешивали и использовали, как описано в испытании волокнистого бруска.

#### Пример 1

К 1500,0 г раствора лигносульфоната (50% сухих веществ) добавляли 545,0 г раствора Primid XL552 (предварительно приготовленный 31 масс.% раствор в воде) и перемешивали. Эту смесь сушили в печи при температуре 105°C. Полученный материал измельчали порционно (по 50-100 г на порцию) в измельчающем устройстве Herzog

(время работы: 30 секунд на каждую порцию).

Пример 1.1

300 г материала (264 г волокон каменной ваты и 36 г измельченного сухого связующего агента из Примера 1) смешивали и использовали, как описано в испытании волокнистого бруска.

Пример 1.2

300 г материала (225 г волокон каменной ваты и 75 г измельченного сухого связующего агента из Примера 1) смешивали и использовали, как описано в испытании волокнистого бруска.

	Количество связующего, %	Температура отверждения, °С	Время отверждения, мин	Толщина, мм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на изгиб, до старения, Н/мм <sup>2</sup>	Прочность на изгиб, после старения, Н/мм <sup>2</sup>
Сравнительный пример (PUF)	12	200	3,5	8,0	1050	19,0	17,0
Пример 1.1	12	240	4,5	8,0	1039	5,5	3,0
Пример 1.2	25	240	4,5	7,7	1083	16,9	5,8

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Твердофазная связующая композиция для минеральных волокон, содержащая:
  - 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.
2. Твердофазная связующая композиция по п. 1, которая дополнительно содержит:
  - компонент (iii) в виде одного или более пластификаторов.
3. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой содержание воды, рассчитанное по массе воды по отношению к массе всей твердофазной связующей композиции, составляет  $\leq 30$  %, в частности  $\leq 25$  %, более предпочтительно  $\leq 10$  %.
4. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, которая находится в форме порошка и/или в которой 50 масс.% компонентов твердофазного связующего имеет размер частиц менее 500 мкм, такой как менее 200 мкм, такой как менее 100 мкм и более 10 мкм, такой как более 20 мкм, такой как более 25 мкм.
5. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (i) имеет содержание карбоксильной группы от 0,05 до 0,6 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.
6. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (i) находится 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.
7. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой 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.
8. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой 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.
9. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (i) содержит лигносульфонаты аммония и/или лигносульфонаты

кальция и/или лигносульфонаты магния, и любые их комбинации.

10. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой 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.

11. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, которая содержит добавленный сахар в количестве от 0 до менее 5 масс.% в расчете на массу лигносульфоната и сахара.

12. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, которая 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).

13. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, которая 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).

14. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой 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) группы, состоящей из полифункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов, 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  $T_g$ , 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).

15. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (ii) содержит один или более сшивающих агентов, выбранных из  $\beta$ -гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

16. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, содержащая 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).

17. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой 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.

18. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой 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'-тетраakis(2-гидроксиэтил)адипамид.

19. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, содержащая 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).

20. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (iii) находится в виде одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликолей, полиэфиров, гидрогенизированных сахаров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванильная 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, и/или

одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из жирных спиртов, моногидроксиспиртов, таких как стеариловый спирт; и/или одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, таких как этоксилаты бутанола, таких как бутокситригликоль; и/или

одного или более пластификаторов в виде пропиленгликолей; и/или одного или более пластификаторов в форме 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 алкил- и/или арилсульфонаты, 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, бензамида, амидов 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 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.

21. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (iii) находится в виде пропиленгликолей, производных фенола, силанолов, силоксанов, гидроксикислот, растительных масел, полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликоля, триэтаноламина или любых их смесей.

22. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (iii) содержит один или более пластификаторов, имеющих температуру кипения от 100 до 380°C, более предпочтительно от 120 до 300°C, более предпочтительно от 140 до 250°C.

23. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой компонент (iii) содержит один или более полиэтиленгликолей, имеющих среднюю молекулярную массу от 150 до 50000 г/моль, в частности от 600 до 10000 г/моль, более конкретно от 1000 до 4000 г/моль.

24. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, содержащая:

- компонент (i) в количестве от 25 до 95 масс.%, таком как от 30 до 90 масс.%, таком как от 35 до 85 масс.%, в расчете на сухую массу связующей композиции, и/или

- компонент (ii) в количестве от 1 до 40 масс.%, таком как от 4 до 20 масс.%, таком как от 6 до 12 масс.%, в расчете на сухую массу компонента (i), и/или

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

25. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая:

- компонент (iv) в виде одного или более агентов сочетания, таких как

органофункциональные силаны, и/или

- компонент (v) в виде одного или более компонентов, выбранных из группы оснований, в частности аминов или любых их солей, и/или

- 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).

26. Твердофазная связующая композиция по любому из предыдущих пунктов, содержащая дополнительный компонент (vi) в виде одного или более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов.

27. Способ получения продукта из связанного минерального волокна, который включает стадии обеспечения контакта минеральных волокон с твердофазной связующей композицией по любому из пп.1-26 и отверждения связующей композиции в контакте с минеральными волокнами.

28. Способ по п.27, в котором отверждение твердофазной связующей композиции в контакте с минеральными волокнами осуществляют в термопрессе.

29. Способ по п.27 или п.28, в котором отверждение твердофазной связующей композиции в контакте с минеральными волокнами осуществляют при температуре от 150 до 300°C, предпочтительно от 170 до 250°C, в частности от 190 до 230°C, причем отверждение предпочтительно осуществляют в термопрессе.

30. Продукт из минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденной твердофазной связующей композицией по любому из пп.1-26, который предпочтительно является получаемым способом по любому из пп.27-29.

31. Продукт из минерального волокна по п.30, имеющий плотность 80-1400 кг/м<sup>3</sup> или предпочтительно 500-1400 кг/м<sup>3</sup>, в частности от 1000 до 1300 кг/м<sup>3</sup>, более предпочтительно от 1100 до 1200 кг/м<sup>3</sup>.

32. Продукт из минерального волокна по п.30 или п.31, который имеет потери при прокаливании от 3 до 30 масс.%, в частности от 5 до 25 масс.%, более конкретно от 10 до 20 масс.%.

33. Продукт из минерального волокна по любому из пп.30-32, который представляет собой панель, предпочтительно облицовочную панель, и/или в котором минеральные волокна представляют собой каменные волокна.

34. Применение твердофазной связующей композиции по любому из пп.1-26 в качестве связующего для минеральных волокон или в качестве клея для склеивания компонентов друг с другом.

35. Применение по п.34 в качестве клея для приклеивания листового материала, такого как флис или фольга, к продукту из каменной ваты.

36. Применение лигнинового компонента в виде одного или более лигносульфонатных лигнинов, обладающих признаками компонента (i), охарактеризованного в любом из пп.1-11, для приготовления не содержащей фенола и формальдегида связующей композиции для минеральной ваты.

