

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 045994

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2024.01.29

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

(21) Номер заявки  
202292848

(22) Дата подачи заявки  
2020.04.03

---

(54) ИЗДЕЛИЕ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРИДОВ

---

(43) 2023.01.31

(56) WO-A1-2016120579  
FR-A1-2976584

(86) PCT/EP2020/059671

(87) WO 2021/197638 2021.10.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
РОКВУЛ А/С (DK)

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

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

---

(57) Изобретение направлено на изделие из минерального волокна с низким содержанием выщелачиваемых водой хлоридов, которое является пригодным в качестве некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции.

045994 B1

045994 B1

045994

B1

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к изделию из минерального волокна и к применению изделия из минерального волокна.

### Уровень техники

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

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

Другая группа связующих, не содержащих фенолформальдегидные смолы, представляет собой продукты реакции присоединения/отщепления алифатических и/или ароматических ангидридов с алканолaminaми, например, как раскрыто в WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 и WO 2006/061249. Эти композиции связующих являются водорастворимыми и обладают превосходными связующими свойствам с точки зрения скорости отверждения и плотности при отверждении. В WO 2008/023032 раскрыты модифицированные мочевиной связующие такого типа, которые обеспечивают изделия из минеральной ваты, имеющие уменьшенное поглощение влаги.

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

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

Основной проблемой использования изделий из минерального волокна в качестве тепло- или звукоизоляции для промышленного оборудования или трубопроводов является коррозия. Таким образом, коррозия под изоляцией (Corrosion Under Insulation, CUI) относится к внешней коррозии трубопроводов или оборудования, которая возникает под внешней изоляцией из-за проникновения воды или влаги. Корродированная поверхность в основном скрыта системой изоляции и не будет видна до тех пор, пока изоляция не будет удалена для осмотра или в случае разрушения металла и/или утечки, приводящей к инцидентам, связанным с охраной труда и техникой безопасности. CUI возникает, в частности, под изоляцией стальных конструкций, которые подвергаются циклическим изменениям температуры, например, трубопроводы в нефтегазовой отрасли.

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

Риск возникновения коррозии углеродистой стали под изоляцией считается высоким в температурном диапазоне 50-175°C и экстремальным при циклических температурах от -20 до 320°C. Наиболее частыми встречающимися типами CUI являются общая и точечная коррозия углеродистой стали, которая может возникнуть, если влажная изоляция вступает в контакт с углеродистой сталью, а также коррозионное растрескивание под напряжением (ESCT) аустенитной нержавеющей стали, которое является особым типом коррозии, в основном вызываемым действием водорастворимого хлорида.

### Раскрытие изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение изделия из минерального волокна для изоляции, которое обладает пониженной коррозионной активностью по отношению к изолируемым объектам, производится экономично и использует возобновляемые материалы в качестве исходных продуктов для получения водной композиции связующего, используемой для изготовления изделия из минерального волокна.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение применения такого изделия из минерального волокна.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом изделие из минерального волокна имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения обеспечено применение изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности, некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, при этом изделие из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения обеспечен способ изготовления изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом изделие из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001, при этом способ включает стадии, на которых:

- a) обеспечивают неотвержденную водную композицию связующего, содержащую один или более окисленных лигнинов и воду,
- b) приводят в контакт минеральные волокна с неотвержденной водной композицией связующего, и
- c) осуществляют отверждение композиции связующего, находящейся в контакте с минеральными волокнами,

при этом по меньшей мере часть воды или вся вода, содержащаяся в неотвержденной водной композиции связующего, представляет собой добавленную неочищенную воду, при этом неочищенная вода предпочтительно выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения обеспечен полый объект, покрытый изделием из минерального волокна в качестве тепло- и/или звукоизоляции, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом изделие из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

Авторы изобретения обнаружили, что можно использовать изделие из минерального волокна в качестве низкокоррозионной или даже некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, когда для изделия из минерального волокна используют композицию связующего на основе окисленного лигнина. Эта композиция связующего имеет неожиданно низкое содержание выщелачиваемых водой хлоридов.

#### Описание предпочтительных вариантов осуществления

Изделие из минерального волокна по настоящему изобретению содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом изделие из минерального волокна имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001, при этом содержание выщелачиваемых водой хлоридов предпочтительно составляет менее 6 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

Для целей настоящей заявки содержание выщелачиваемых водой хлоридов в изделии из минерального волокна измеряют в соответствии с EN 13468:2001. Стандарт EN 13468:2001, среди прочего, относится к определению следовых количеств водорастворимого хлорида в теплоизоляционных материалах для строительного оборудования и промышленных установок. Стандарт определяет оборудование и методики определения следовых количеств водорастворимого хлорида в водном экстракте изделия. Подробная информация содержится в этом стандарте.

Содержание выщелачиваемых водой хлоридов указывается в мг хлоридов на кг изделия из минерального волокна. Ссылаясь на табл. 1 в стандарте EN, для выщелачивания используется температура 100°C в течение 0,5 ч. Подготовку образцов проводят в соответствии с 7.2.1 EN 13468. Анализ проводят в соответствии с 7.2.2 EN 13468 (определение с помощью ионной хроматографии).

Авторы изобретения обнаружили, что изделия из минерального волокна по настоящему изобре-

нию имеют удивительно низкое содержание выщелачиваемых водой хлоридов. Это справедливо даже в том случае, когда для изготовления неотвержденной композиции связующего используется неочищенная вода, такая как водопроводная или технологическая вода. Как известно специалистам, неочищенная вода может содержать значительные количества хлорида.

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что низкое содержание выщелачиваемых водой хлоридов в изделиях из минерального волокна по изобретению, даже если для изготовления композиции связующего используют водопроводную или технологическую воду, по меньшей мере частично основано на захвате хлорид-ионов матрицей связующего на основе окисленного лигнина. Этот захват предотвращает выщелачивание хлорида, так что он не доступен для коррозионной активности.

Как правило, неотвержденная композиция связующего представляет собой водную композицию связующего. Вода, содержащаяся в водной композиции связующего, может представлять собой очищенную воду, неочищенную воду или комбинацию очищенной воды и добавленной неочищенной воды.

В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная композиция связующего представляет собой водную композицию связующего, в которой по меньшей мере часть воды или вся вода, содержащаяся в водной композиции связующего, представляет собой неочищенную воду, а другая часть воды, если таковая имеется, является очищенной водой. Это удивительно, поскольку в обычных связующих предшествующего уровня техники обычно используют очищенную воду, чтобы избежать значительного содержания хлоридов. Примерами очищенной воды являются вода после осмоса, деионизированная вода или дистиллированная вода, и они также упоминаются ниже.

Очищенная вода, как правило, представляет собой воду, прошедшую механическую фильтрацию или обработку для удаления примесей и превращения ее в пригодную для использования. Дистиллированная вода является наиболее распространенной формой очищенной воды, но в последние годы воду чаще очищают с помощью других процессов, включая емкостную деионизацию, обратный осмос, угольную фильтрацию, микрофильтрацию, ультрафильтрацию, ультрафиолетовое окисление или электродеионизацию. Предпочтительно, чтобы очищенная вода, используемая в неотвержденной композиции связующего, имела содержание хлоридов менее 10 мг/л, предпочтительно менее 5 мг/л.

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

Доля добавленной неочищенной воды может находиться в диапазоне 0-100 мас.%, предпочтительно 30-100 мас.%, наиболее предпочтительно 50-100 мас.%, в расчете на общую массу воды, содержащейся в неотвержденной композиции связующего, другая часть, если таковая имеется, представляет собой очищенную воду.

На промышленном предприятии композицию связующего обычно изготавливают в концентрированной форме, т.е. содержание воды поддерживается на низком уровне. После доставки концентрированную композицию связующего разбавляют путем добавления воды на месте производства минерального волокна до подходящей вязкости. Разбавленная композиция связующего контактирует с минеральными волокнами и отверждается с получением изделия из минерального волокна. Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что неочищенная вода, такая как водопроводная вода, дождевая вода или технологическая вода, может быть использована для разбавления концентрированной композиции связующего, и несмотря на это, получают продукты с низким содержанием выщелачиваемых водой хлоридов.

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

Для целей настоящей заявки термин "свободны от формальдегида" предназначен для характеристики изделия из минеральной ваты, в котором выделение формальдегида из изделия из минеральной ваты составляет менее 5 мкг/м<sup>2</sup>/ч, предпочтительно ниже 3 мкг/м<sup>2</sup>/ч. Предпочтительно испытание проводят в соответствии с ISO 16000 для испытаний на выделение альдегида.

Неотвержденная композиция связующего для изготовления изделия из минерального волокна по настоящему изобретению содержит один или более окисленных лигнинов в качестве компонента (i).

Компонент (i).

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

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

На фиг. 1 показан участок возможной структуры лигнина.

На рынке доступны как минимум четыре группы технических лигнинов. Эти четыре группы показаны на фиг. 3. Возможная пятая группа, лигнин, полученный в результате биологической переработки (Biorefinery), который незначительно отличается, поскольку описывается не процессом экстракции, а происхождением процесса, т.е. биологической переработкой, и поэтому может быть сходным или отличаться от любой из других упомянутых групп. Каждая группа отличается друг от друга, и каждая подходит для различных применений. Лигнин представляет собой сложный гетерогенный материал, состоящий из трех различных мономеров фенилпропана, в зависимости от источника. Лигнины хвойных пород образованы в основном из звеньев кониферилового спирта, см. фиг. 2, и в результате они более однородны, чем лигнины лиственных пород, которые имеют более высокое содержание сиригилового спирта, см. фиг. 2. Внешний вид и консистенция лигнина весьма изменчивы и сильно зависят от процесса.

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

Лигносulfонат, полученный в результате сульфитной варки, остается самым крупным коммерчески доступным источником лигнина с мощностью 1,4 миллиона тонн. Но если оставить это в стороне, крафт-процесс в настоящее время является наиболее используемым процессом производства целлюлозы и постепенно заменяет сульфитный процесс. Приблизительно 78 миллионов тонн лигнина в год производится в мире при производстве крафт-целлюлозы, но большая его часть сжигается для получения пара и энергии. Текущие мощности по извлечению лигнина из крафт-процесса оцениваются в 160000 тонн, но источники указывают, что текущее извлечение составляет всего около 75000 тонн. Крафт-лигнин получают из черного щелока, отработанного щелока сульфатного или крафт-процесса. На данный момент для производства крафт-лигнина используются 3 известных процесса: LignoBoost, LignoForce и SLRP. Эти 3 процесса схожи в том, что они включают добавление  $\text{CO}_2$  для снижения pH до 9-10 с последующим подкислением для дальнейшего снижения pH примерно до 2. Последняя стадия включает некоторую комбинацию промывки, выщелачивания и фильтрации для удаления золы и других загрязняющих веществ. Эти три процесса находятся на разных стадиях коммерциализации во всем мире.

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

Коммерческий крафт-лигнин обычно имеет более высокую чистоту, чем лигносульфонаты. Молекулярная масса составляет 1000-3000 г/моль.

Натронный лигнин получают в процессах варки с гидроксидом натрия, которые в основном используются для пшеничной соломы, багассы и льна. Натронный лигнин по своим свойствам близок к крафт-лигнину по растворимости и  $T_g$ . В этом процессе не используется сера и отсутствует ковалентно связанная сера. Уровень золы очень низкий. Натронный лигнин имеет низкую растворимость в нейтральных и кислых средах, но полностью растворим при pH 12 и выше.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная композиция связующего, которая предпочтительно представляет собой водную композицию связующего, для получения изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит

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

Компонент (ii).

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

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

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

Сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, представляют собой полимеры, содержащие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и, как правило, сшивающие агенты, со-

державшие оксазолиновые группы, могут быть легко получены путем полимеризации производного оксазолина. Патент US 6818699 B2 раскрывает такой способ.

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловые полимеры с низкой  $T_g$ , таких как виниловые полимеры 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 эпоксигруппы.

В одном варианте осуществления компонент (ii) выбран из группы, состоящей из сшивающих агентов, участвующих в реакции отверждения, таких как гидроксиалкиламид, алканоламин, продукт реакции алканоламина и поликарбоновой кислоты. Продукт реакции алканоламина и поликарбоновой кислоты можно найти в US 6706853 B1.

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

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

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

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

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

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

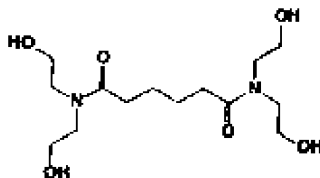
В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС).

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

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

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

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



Primid XL-552

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

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

Компонент (iii).

Необязательный компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных Са-

харов, таких как сорбит, эритриол, глицерин, моноэтиленгликоля, полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, полимеров на акриловой основе со свободными карбоксильными группами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксильными группами, полиамидов, амидов, таких как карбамид/мочевина, или любых их смесей.

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

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

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

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

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

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

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

Считается, что эффективность этих пластификаторов в композиции связующего, предпочтительно в водной композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением, связана с эффектом повышения подвижности окисленных лигнинов в процессе отверждения. Считается, что повышенная подвижность лигнинов или окисленных в процессе отверждения способствует эффективному шиванию.

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из группы, состоящей из жирных спиртов, одноатомных спиртов, 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 адипинатов, ацетатов, бензоатов, циклобензоатов, цитратов, стеаратов,



сорбатов, себацинатов, 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, бензамиды, амидов жирных кислот, таких как амиды таллового масла.

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из соединений четвертичного аммония, таких как триметилглицин, дистеарилдиметиламмония 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 форме таллового масла.

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

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

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

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 мас.% в расчете на сухую массу компонента (i).

Композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, для минеральных волокон, содержащая компоненты (i) и (ia).

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

компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;

компонент (ia) в форме 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 форме одного или более окисленных лигнинов, компонент (ia) в форме одного или более модификаторов и, необязательно, любой из других компонентов, упомянутых выше и ниже.

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

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (ia) представляет собой один или более модификаторов, выбранных из алифатических многофункциональных карбодиимидов.

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения пола-

гают, что превосходные связующие свойства, достигаемые композицией связующего для минеральных волокон, содержащей компоненты (i) и (ia) и необязательные дополнительные компоненты, по меньшей мере частично обусловлены эффектом, состоящим в том, что модификаторы, используемые в качестве компонентов (ia), по меньшей мере частично выполняют функцию пластификатора и сшивающего агента.

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

Другие компоненты.

В некоторых вариантах осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит дополнительные компоненты.

В одном варианте осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в настоящем изобретении, содержит катализатор, выбранный из неорганических кислот, таких как серная кислота, сульфаминовая кислота, азотная кислота, борная кислота, гипофосфористая кислота и/или фосфорная кислота, и/или любых их солей, таких как гипофосфит натрия, и/или аммонийных солей, таких как аммонийные соли серной кислоты, сульфаминовой кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, гипофосфористой кислоты и/или фосфорной кислоты, и/или полифосфата натрия (STTP), и/или метафосфата натрия (STMP), и/или оксихлорида фосфора. Присутствие такого катализатора может улучшить отверждающие свойства композиции связующего, предпочтительно водной композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением.

В одном варианте осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит катализатор, выбранный из кислот Льюиса, которые могут принимать электронную пару от донорного соединения, образующего аддукт Льюиса, таких как  $ZnCl_2$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $Sn[N(SO_2-n-C_8F_{17})_2]_4$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В одном варианте осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, кроме того, содержит дополнительный компонент в форме одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы, восстанавливающих сахаров, в частности, декстрозы, полиуглеводов и их смесей, предпочтительно дек-

стринов и мальтодекстринов, более предпочтительно глюкозных сиропов и более предпочтительно глюкозных сиропов с показателем эквивалента декстрозы DE от 30 до менее 100, таким как DE=60 до менее 100, например, DE=60-99, например, DE=85-99, например, DE=95-99.

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

В контексте настоящего изобретения композиция связующего с содержанием сахара 50 мас.% или более в расчете на общую сухую массу компонентов связующего считается связующим на основе сахара. В контексте настоящего изобретения композиция связующего, имеющая содержание сахара менее 50 мас.% в расчете на общую сухую массу компонентов связующего, считается связующим не на основе сахара.

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

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

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

компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из многофункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов;

компонент (iii) в форме одного или более полиэтиленгликолей со средней молекулярной массой 150-50000 г/моль, в частности, 150-4000 г/моль, более конкретно 150-1000 г/моль, предпочтительно 150-500 г/моль, более предпочтительно 150-300 г/моль, или один или более полиэтиленгликолей со средней молекулярной массой 4000-25000 г/моль, в частности, 4000-15000 г/моль, более конкретно 8000-12000 г/моль; при этом предпочтительно композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 40 мас.%, такое как от 4 до 20 мас.%, от 6 до 12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i), и (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит

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

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

В одном варианте осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит

компонент (i) в форме одного или более окисленных аммиаком лигнинов со средним содержанием групп карбоновой кислоты, составляющим более 1,5 групп на макромолекулу компонента (i), таким как более 2 групп, таким как более 2,5 групп;

компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из многофункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов;

компонент (iii) в форме одного или более полиэтиленгликолей со средней молекулярной массой 150-50000 г/моль, в частности, 150-4000 г/моль, более конкретно 150-1000 г/моль, предпочтительно 150-500 г/моль, более предпочтительно 150-300 г/моль, или одного или нескольких полиэтиленгликолей со средней молекулярной массой 4000-25000 г/моль, в частности, 4000-15000 г/моль, более конкретно 8000-12000 г/моль; при этом предпочтительно композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, содержит компонент (ii) в количестве от 1 до 40 мас.%, таком как от 4 до 20 мас.%, от 6 до 12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i), и (iii) присутствует в количестве от 0,5 до 50, предпочтительно от 2,5 до 25, более предпочтительно от 3 до 15 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

В одном варианте осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит

компонент (i) в форме одного или более окисленных аммиаком лигнинов со средним содержанием

групп карбоновой кислоты, составляющим более 1,5 групп на макромолекулу компонента (i), таким как более 2 групп, таким как более 2,5 групп;

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

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

компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;

компонента (ii) в форме одного или более сшивающих агентов;

компонента (iii) в форме одного или более пластификаторов;

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

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

необязательно компонента в форме мочевины;

необязательно компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;

необязательно углеводородного масла;

необязательно одного или более поверхностно-активных веществ;

воды.

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

компонента (i) в форме одного или более окисленных лигнинов;

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

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

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

необязательно компонента в форме мочевины;

необязательно компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;

необязательно углеводородного масла;

необязательно одного или более поверхностно-активных веществ;

воды.

Способ изготовления изделия из минерального волокна.

Изделие из минерального волокна по настоящему изобретению может быть получено с помощью общепринятого способа изготовления изделия из минерального волокна путем связывания минеральных волокон композицией связующего. Соответственно, изделие из минерального волокна по настоящему изобретению предпочтительно изготавливают с помощью способа, который включает стадии контактирования минеральных волокон с неотвержденной и предпочтительно водной композицией связующего, содержащей один или более окисленных лигнинов.

В частности, настоящее изобретение также относится к способу изготовления изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом изделие из минерального волокна необязательно имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001, причем способ включает стадии, на которых:

а) обеспечивают неотвержденную водную композицию связующего, содержащую один или более окисленных лигнинов и воду,

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

с) осуществляют отверждение композиции связующего, находящейся в контакте с минеральными волокнами,

при этом по меньшей мере часть воды или вся вода, содержащаяся в неотвержденной водной композиции связующего, представляет собой добавленную неочищенную воду, при этом неочищенная вода предпочтительно выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.

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

В еще одном предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению содержание воды в неотвержденной водной композиции связующего находится в диапазоне 40-90 мас.%, предпочтительно 60-85 мас.%, в расчете на общую массу неотвержденной водной композиции связующего.

Изделие из минерального волокна, полученное с помощью способа в соответствии с изобретением, может иметь все характеристики, описанные в настоящем документе для изделия из минерального волокна по изобретению, так что на него делается ссылка.

В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная водная композиция связующего содержит

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

Как упоминалось выше, в предпочтительном варианте осуществления неотвержденную композицию связующего для использования получают путем разбавления концентрированной формы композиции связующего путем добавления неочищенной воды.

Отверждение.

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в устройстве для отверждения.

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

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в течение времени от 30 с до 20 мин, например, от 1 до 15 мин, например, от 2 до 10 мин.

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

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

В одном варианте осуществления процесс отверждения включает сушку под давлением. Давление может быть приложено путем продувки воздухом или газом смеси минеральных волокон и связующего.

Изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением.

Настоящее изобретение направлено на изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденной композицией связующего, как описано выше, т.е. находящиеся в контакте с отвержденным связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего, предпочтительно водной композиции связующего, описанной выше.

Используемые минеральные волокна могут представлять собой любые искусственные стекловидные волокна (MMVF), стеклянные волокна, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковые волокна, минеральные волокна, каменные волокна и другие. Эти волокна могут присутствовать в виде изделия в форме ваты, т.е. в виде изделия из каменной ваты. В предпочтительном варианте осуществления минеральные волокна представляют собой каменные волокна или каменную вату, соответственно.

Композиция волокна/расплава.

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

Каменные волокна обычно содержат следующие оксиды в массовых процентах:

- SiO<sub>2</sub>: от 30 до 51,
- 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 MMVF имеют следующие уровни содержания элементов, рассчитанные как оксиды, в мас. %:

- 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,

$TiO_2$ : ноль или по меньшей мере 1; не более 6, 4 или 2,  
 $TiO_2+FeO$ : по меньшей мере 4 или 6; не более 18 или 12,  
 $B_2O_3$ : ноль или по меньшей мере 1; не более 5 или 3,  
 $P_2O_5$ : ноль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5,  
 другие: ноль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5,  
 MMVF, изготовленные с помощью способа по изобретению, предпочтительно имеют состав в мас. %:  
 $SiO_2$  от 35 до 50,  
 $Al_2O_3$  от 12 до 30,  
 $TiO_2$  до 2,  
 $Fe_2O_3$  от 3 до 12,  
 $CaO$  от 5 до 30,  
 $MgO$  до 15,  
 $Na_2O$  от 0 до 15,  
 $K_2O$  от 0 до 15,  
 $P_2O_5$  до 3,  
 $MnO$  до 3,  
 $B_2O_3$  до 3.

Другой предпочтительный состав для MMVF представляет собой следующий, в мас. %:

$SiO_2$  от 39 до 55%, предпочтительно от 39 до 52%,  
 $Al_2O_3$  от 16 до 27%, предпочтительно от 16 до 26%,  
 $CaO$  от 6 до 20%, предпочтительно от 8 до 18%,  
 $MgO$  от 1 до 5%, предпочтительно от 1 до 4,9%,  
 $Na_2O$  от 0 до 15%, предпочтительно от 2 до 12%,  
 $K_2O$  от 0 до 15%, предпочтительно от 2 до 12%,  
 $R_2O (Na_2O + K_2O)$  от 10 до 14,7%, предпочтительно от 10 до 13,5%,  
 $P_2O_5$  от 0 до 3%, предпочтительно от 0 до 2%,  
 $Fe_2O_3$  (всего железа) от 3 до 15%, предпочтительно от 3,2 до 8%,  
 $B_2O_3$  от 0 до 2%, предпочтительно от 0 до 1%,  
 $TiO_2$  от 0 до 2%, предпочтительно от 0,4 до 1%,  
 другие от 0 до 2,0%.

Стекланные волокна обычно содержат следующие оксиды в массовых процентах:

$SiO_2$ : от 50 до 70,  
 $Al_2O_3$ : от 10 до 30,  
 $CaO$ : не более 27,  
 $MgO$ : не более 12.

Стекланные волокна также могут содержать следующие оксиды в массовых процентах:

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

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

В предпочтительном варианте осуществления минеральные волокна представляют собой гидрофобно обработанные минеральные волокна, предпочтительно гидрофобно обработанную каменную вату. Гидрофобная обработка является обычной обработкой и может осуществляться, например, путем добавления по меньшей мере одного гидрофобного агента, такого как минеральное масло, силикон или кремнийорганическая смола, в процессе производства минерального волокна с образованием гидрофобной пленки вокруг волокон. Соответственно, гидрофобно обработанные минеральные волокна предпочтительно имеют гидрофобную пленку на своей поверхности.

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

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

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

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

При необходимости полотно из минеральной ваты может быть подвергнуто приданию формы перед

отверждением. Изделие из связанного минерального волокна, выходящее из печи для отверждения, может быть разрезано до желаемого размера, например, в форме мата.

В предпочтительном варианте осуществления изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением представляет собой тепло- и/или звукоизоляционное изделие, предпочтительно теплоизоляционное изделие.

Изделия из минерального волокна могут иметь форму предварительно формованного отрезка трубы, прошивного мата или плиты.

Предварительно формованный отрезок трубы может иметь форму полого цилиндра или его части. Размеры предварительно формованного отрезка трубы должны соответствовать размерам подлежащей изоляции трубы. Прошивные маты представляют собой слабосвязанные маты из минерального волокна, прошитые оцинкованной проволокой по оцинкованной металлической сетке.

В предпочтительном варианте осуществления изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением представляет собой тепло- и/или звукоизоляцию для трубы, резервуара для хранения, котла, сосуда или колонны, предпочтительно трубы.

В предпочтительном варианте осуществления изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением имеет толщину в диапазоне от 20 мм до 500 мм, предпочтительно от 30 мм до 300 мм, например, от 50 мм до 150 мм, при этом, как правило, изделие из минерального волокна имеет форму листа.

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

Применение изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением

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

Термин "некоррозионный" в настоящем документе означает, что тепло- и/или звукоизоляционный материал не способствует усилению коррозии. "Некоррозионный" не означает, что коррозия не может появиться, но тогда она вызвана другими факторами, а не самим тепло- и/или звукоизоляционным материалом.

Соответственно, изобретение также относится к применению изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности, некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции. Обычно предпочтительно, чтобы изделие из минерального волокна имело содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

В предпочтительном варианте осуществления применения в соответствии с изобретением изделие из минерального волокна используют в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности, некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, для объекта, выбранного из трубы, резервуара для хранения, котла, сосуда или колонны, предпочтительно трубы. Труба или трубопровод, соответственно, также включают вытяжные каналы.

В предпочтительном варианте осуществления применения в соответствии с изобретением изделие из минерального волокна используют в качестве тепло- и/или звукоизоляции для объекта, изготовленного из металла, при этом объект обычно представляет собой полый объект, примеры которого приведены выше. Металл предпочтительно выбран из меди или стали, причем сталь является предпочтительной. Сталь предпочтительно представляет собой углеродистую сталь, нержавеющую сталь, аустенитную нержавеющую сталь, нелегированную сталь или низколегированную сталь. В особенно предпочтительном варианте осуществления объект представляет собой стальную трубу.

В предпочтительном варианте осуществления применения в соответствии с изобретением предпочтительным является применение при температурах в диапазоне от -20 до 320°C, более предпочтительно от 0 до 200°C, например, от 50 до 175°C. Температура относится к температуре объекта, изолированного изделием из минерального волокна, то есть к рабочей температуре. Режим работы может быть непрерывным или циклическим в зависимости от температуры. В случае циклического режима работы указанный выше температурный диапазон обычно относится к максимальной рабочей температуре.

Объект, покрытый изделием из минерального волокна в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности, некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, обычно содержит среду, которая может быть выбрана из газа, пара или жидкости. Изделие из минерального волокна для применения в соответствии с изобретением может иметь все характеристики, описанные выше для изделия из минерального волокна по изобретению, так что на него делается ссылка.

Полый объект с тепло- и/или звукоизоляцией в соответствии с настоящим изобретением.

Изобретение также относится к полному объекту, покрытому изделием из минерального волокна в качестве тепло- и/или звукоизоляции, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные

волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов.

Предпочтительно, чтобы изделие из минерального волокна имело содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

В предпочтительном варианте осуществления полый объект выбран из трубы, резервуара для хранения, котла, сосуда или колонны, предпочтительно трубы. Труба или трубопровод, соответственно, также включают вытяжные каналы.

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

Изделие из минерального волокна, покрывающее полый объект в соответствии с изобретением, может иметь все характеристики, описанные выше для изделия из минерального волокна согласно изобретению, так что на него делается ссылка.

Окисленные лигнины, которые могут быть использованы в качестве компонента композиции связующего, предпочтительно водной композиции связующего, для минеральных волокон в соответствии с настоящим изобретением, и способ получения таких окисленных лигнинов в соответствии с изобретением могут иметь все характеристики, описанные выше для окисленных лигнинов согласно изобретению и способа получения окисленных лигнинов в соответствии с изобретением, так что на них делается ссылка.

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

Способ I получения окисленных лигнинов.

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

компонента (а), содержащего один или более лигнинов;

компонента (b), содержащего аммиак, один или более аминовых компонентов и/или любую их соль;

компонента (с), содержащего один или более окисляющих агентов.

Компонент (а).

Компонент (а) содержит один или более лигнинов.

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

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

Компонент (b).

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

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

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

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

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



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

Компонент (c).

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

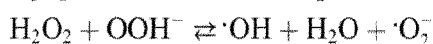
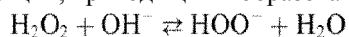
В одном варианте осуществления компонент (c) содержит один или более окисляющих агентов в форме пероксида водорода, органических или неорганических пероксидов, молекулярного кислорода, озона, воздуха, галогенсодержащих окисляющих агентов или любой их смеси.

На начальных стадиях окисления активные радикалы окислителя обычно отрывают протон от фенольной группы, поскольку эта связь имеет самую низкую энергию диссоциации в лигнине. Из-за способности лигнина стабилизировать радикалы посредством мезомерии открываются многочисленные пути для продолжения (но также и прекращения) реакции и получения различных промежуточных и конечных продуктов.

Средняя молекулярная масса может как увеличиваться, так и уменьшаться из-за этой сложности (и выбранных условий), и в своих экспериментах авторы изобретения обычно наблюдали умеренное увеличение средней молекулярной массы примерно на 30%.

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

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



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

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

Дополнительные компоненты.

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

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

Массовые соотношения компонентов

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

В одном варианте осуществления

компонент (a) содержит один или более лигнинов;

компонент (b) содержит аммиак;

компонент (c) содержит один или более окисляющих агентов в форме пероксида водорода,

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

Способ.

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

В одном варианте осуществления способ включает следующие стадии:

стадию обеспечения компонента (a) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или более

лигнинов, при этом содержание лигнина в водном растворе составляет от 1 до 50 мас.%, такое как от 5 до 25 мас.%, такое как от 15 до 22 мас.%, такое как от 18 до 20 мас.%, в расчете на общую массу водного раствора;

стадию регулирования pH путем добавления компонента (b), содержащего водный раствор аммиака, один или более аминовых компонентов, и/или любую их соль;

стадию окисления путем добавления компонента (c), содержащего окисляющий агент.

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

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

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

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

В одном варианте осуществления стадию окисления проводят в течение времени, составляющего от 1 с до 48 ч, такого как от 10 с до 36 ч, такого как от 10 мин до 24 ч, такого как 2-5 ч.

Способ II получения окисленных лигнинов.

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

компонента (a), содержащего один или более лигнинов;

компонента (b), содержащего аммиак и/или один или более аминовых компонентов, и/или любую их соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия;

компонента (c), содержащего один или более окисляющих агентов;

компонента (d) в форме одного или более пластификаторов.

Компонент (a).

Компонент (a) содержит один или более лигнинов.

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

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

Компонент (b).

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

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

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные свойства стабильности дериватизированных лигнинов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, компонентом (b), представляющим собой аммиак и/или любую его соль, по меньшей мере частично обусловлены тем фактом, что аммиак является летучим соединением и поэтому испаряется из конечного продукта или может быть легко удален и использован повторно.

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

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

Компонент (c).

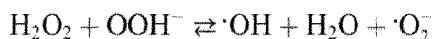
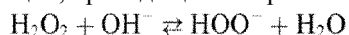
В способе в соответствии с настоящим изобретением компонент (c) содержит один или более окисляющих агентов.

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

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

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

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



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

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

Компонент (d).

Компонент (d) содержит один или более пластификаторов.

В одном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением компонент (d) содержит один или более пластификаторов в форме полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированные сахара, такие как сорбит, эритриол, глицерин, моноэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, эфиры полиэтиленгликоля, полиэфиры, фталаты и/или кислоты, такие как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловые полимеры, поливиниловый спирт, полиуретановые дисперсии, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, лактоны, лактамы, лактиды, полимеры на акриловой основе со свободными карбоксигруппами и/или полиуретановые дисперсии со свободными карбоксигруппами, полиамиды, амиды, такие как карбамид/мочевина, или любые их смеси.

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

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

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

Дополнительные компоненты.

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

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

Массовые соотношения компонентов.

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

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

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

при этом массовые соотношения лигнина, аммиака, пероксида водорода и полиэтиленгликоля являются такими, что количество аммиака составляет от 0,01 до 0,5 массовых частей, такое как от 0,1 до 0,3, такое как от 0,15 до 0,25 массовых частей аммиака (раствор в воде с концентрацией 25 мас.%), в расчете на сухую массу лигнина, и при этом количество пероксида водорода (раствор в воде с концентрацией 30 мас.%) составляет от 0,025 до 1,0 массовых частей, такое как от 0,07 до 0,50 массовых частей, такое как от 0,15 до 0,30 массовых частей пероксида водорода, в расчете на сухую массу лигнина, и при этом количество полиэтиленгликоля составляет от 0,03 до 0,60 массовых частей, такое как от 0,07 до 0,50 массовых частей, такое как от 0,10 до 0,40 массовых частей полиэтиленгликоля, в расчете на сухую массу лигнина.

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

Способ.

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

В одном варианте осуществления способ включает следующие стадии:

стадию обеспечения компонента (а) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или более лигнинов, при этом содержание лигнина в водном растворе составляет от 5 до 90 мас.%, такое как от 10 до 85 мас.%, такое как от 15 до 70 мас.%, в расчете на общую массу водного раствора;

стадию регулирования рН путем добавления компонента (b);

стадию добавления компонента (d);

стадию окисления путем добавления компонента (с), содержащего окисляющий агент.

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

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

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

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

В одном варианте осуществления стадию окисления проводят в течение времени, составляющем от 1 с до 24 ч, таком как от 10 мин до 12 ч, таком как от 10 мин до 8 ч, таком как от 5 мин до 1 ч.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет получить высокое содержание сухого вещества в реакционной смеси, и, следовательно, в способе в соответствии с настоящим изобретением возможна высокая производительность, что позволяет использовать продукт реакции в форме окисленных лигнинов в качестве компонента в продуктах промышленного массового производства, таких как продукты из минерального волокна.

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

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

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

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

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

Устройство для выполнения способа

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

В одном варианте осуществления устройство для выполнения способа содержит:

роторно-статорное устройство,

устройство предварительного смешивания компонентов (a), (b), (d);

одно или более впускных отверстий для воды, компонентов (a), (b), (c) и (d),

одно или более выпускных отверстий для окисленного лигнина.

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

причем указанная камера имеет впускное отверстие для компонента (c), и

указанная камера имеет выпускное отверстие для окисленного лигнина.

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

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

Более подробная информация о роторно-статорном устройстве, используемом в одном варианте осуществления способа, содержится в патенте US 2003/0042344 A1, который включен в качестве ссылки.

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

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

Этот процесс можно разделить на две стадии:

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

2) окисление лигнинной массы.

Обычно используются два разных типа роторно-статорных машин.

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

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

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

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

В одном варианте осуществления окисление проводят в замкнутой роторно-статорной системе в непрерывной поточной реакции. Водный раствор аммиака и/или щелочного основания дозируют дозирующим насосом в роторную/статорную камеру в точке наибольшей турбулентности/сдвига. Это обес-

печивает быструю реакцию окисления. Окисленный материал (AOL) выходит из поточного реактора и собирается в подходящих резервуарах.

#### Продукт реакции

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

Окисленный лигнин также проявляет улучшенную гидрофильность.

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

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

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

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

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

Способ III получения окисленных лигнинов.

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

компонента (а), содержащего один или более лигнинов,

компонента (b), содержащего аммиак и/или один или более аминовых компонентов, и/или любую его соль, и/или гидроксид щелочного и/или щелочноземельного металла, такой как гидроксид натрия и/или гидроксид калия,

компонента (с), содержащего один или более окисляющих агентов,

необязательно компонента (d) в форме одного или более пластификаторов,

и проведение стадии смешивания/окисления, на которой получают окисленную смесь, с последующей стадией окисления, на которой окисленная смесь продолжает реагировать в течение времени выдержки, составляющего от 1 с до 10 ч, такое как от 10 с до 6 ч, такое как от 30 с до 2 ч.

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

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

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

компонент (а) и компонент (b), или

компонент (а), компонент (b) и компонент (с), или

компонент (а), компонент (b) и компонент (d), или

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

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

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

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

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

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

Система I для выполнения способа III.

В одном варианте осуществления система для выполнения способа содержит:

по меньшей мере одно роторно-статорное устройство,

одно или более впускных отверстий для воды и компонентов (a) и (b),

одно или более выпускных отверстий роторно-статорного устройства,

по меньшей мере одно реакционное устройство, в частности, по меньшей мере одну реакционную трубу, которая расположена по ходу движения в направлении технологического потока по меньшей мере к одному или более выходным отверстиям.

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

В одном варианте осуществления система содержит устройство для предварительного смешивания.

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

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

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

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

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

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

Система II для выполнения способа III.

В одном варианте осуществления система для выполнения способа содержит:

одно или более впускных отверстий для воды, компонентов (a) и (b),

по меньшей мере одно смесительно-окислительное устройство с одним или более выпускными отверстиями, и

по меньшей мере один смеситель/теплообменник, который расположен ниже по потоку в направлении технологического потока к по меньшей мере одному или более выпускным отверстиям, при этом смеситель/теплообменник содержит устройство регулирования температуры.

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

В одном варианте осуществления система содержит устройство для предварительного смешивания.

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

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

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

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

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

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

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

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

В одном варианте осуществления смеситель/теплообменник выполнен в виде многотрубного теплообменника со смесительными элементами. Смесительным элементом предпочтительно являются стационарные вставки, через которые должна протекать смесь, при этом перемешивание осуществляется в результате протекания. Смеситель/теплообменник может быть выполнен в виде реактора идеального вытеснения.

Примеры I.

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

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

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

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

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

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

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

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



лирования и холестерина в качестве внутреннего стандарта. ЯМР-спектры крафт-лигнина получали до и после окисления, и результаты представлены в табл. IA3.

Изменение групп COOH определяли водным титрованием по следующей формуле:

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

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

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

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

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

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

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

Следующую стадию масштабирования проводили в закрытом реакторе объемом 200 л с эффективной водяной рубашкой и эффективной пропеллерной мешалкой. Масштаб на этот раз составлял 180 л, и пероксид водорода добавляли в две стадии с интервалом приблизительно 30 минут. Это масштабирование прошло относительно хорошо, хотя проблемой являлось незначительное пенообразование, отчасти обусловленное высокой степенью заполнения реактора. Для контроля пенообразования на пену распыляли небольшое количество пищевого пеногасителя. Наиболее важно то, что контролируемая температура и конечная температура ниже 70°C достигались с использованием внешнего водяного охлаждения.

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

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

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

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

Таблица IA1.1  
Количество используемых материалов в поставляемой форме

| материал   | масс.% |
|--|--------|
| UPM BioPiva 100, крафт-лигнин                            | 28     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30 масс.% водный раствор | 6,6    |

|   |      |
|---|------|
| NH <sub>3</sub> , 25 масс.%, водный раствор | 16   |
| вода  | 49,4 |

Таблица IA 1.2

Количества используемого  
активного материала

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| материал                      | масс. % |
| Крафт-лигнин                  | 19      |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 2       |
| NH <sub>3</sub>               | 4       |
| вода                          | 75      |

Таблица IA 2

Элементный анализ крафт-лигнина до и после окисления

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

Таблица IA 3

Распределение функциональных групп крафт-лигнина до и после окисления,  
полученное с помощью <sup>31</sup>P-ЯМР

|                                  |                        |                 |                 |
|----------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
|                                  | Концентрация (ммоль/г) |                 |                 |
| Образец                          | Алифатические<br>ОН    | Фенольные<br>ОН | Кислотные<br>ОН |
| Крафт-лигнин                     | 1,60                   | 3,20            | 0,46            |
| Окисленный аммиаком крафт-лигнин | 2,11                   | 3,60            | 0,80            |

Таблица IA 4

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

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

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

Таблица IA 5

|                                  |            |            |                                  |
|----------------------------------|------------|------------|----------------------------------|
| Образец                          | Mn, г/моль | Mw, г/моль | Средняя<br>функциональность COOH |
| Крафт-лигнин                     | 1968       | 21105      | 0,9                              |
| Окисленный аммиаком крафт-лигнин | 2503       | 34503      | 2,0                              |

Примеры II.

В следующих примерах получали несколько окисленных лигнинов.

Для окисленных лигнинов были определены следующие свойства.

Содержание твердых компонентов.

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

Крафт-лигнин был предоставлен компанией UPM как BioPiva100™ в виде сухого порошка. NH<sub>4</sub>OH 25% был предоставлен компанией Sigma-Aldrich и использовался в поставляемой форме. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% (номер CAS 7722-84-1) был предоставлен компанией Sigma-Aldrich и использовался в поставляемой форме или разбавлялся водой. ПЭГ 200 предоставлялся компанией Sigma-Aldrich, для простоты считался безводным и использовался как таковой. Поливиниловый спирт (ПВС) (Mw 89000-98000, Mw 85000-124000, Mw 130000, Mw 146000-186000) (номер CAS 9002-89-5) предоставлялся компанией Sigma-Aldrich и для простоты считался безводным и использовался как таковой. Мочевина (номер CAS 57-13-6) предоставлялась компанией Sigma-Aldrich и использовалась в поставляемой форме или разбавлялась водой. Глицерин (номер CAS 56-81-5) предоставлялся компанией Sigma-Aldrich, для простоты считался безводным и использовался как таковой.

Окисленные твердые вещества лигнина.

Содержание окисленного лигнина после нагревания до 200°C в течение 1 ч называется "сухим твердым веществом" и выражается в процентах от остаточной массы после нагревания. Образцы каменной ваты в форме дисков (диаметр: 5 см, высота 1 см) вырезали из каменной ваты и подвергали термообработке при 580°C в течение по меньшей мере 30 минут для удаления всех органических веществ. Содержание твердых веществ в смеси связующего измеряли, распределяя образец смеси связующего (около 2 г) по прошедшему термообработке диску из каменной ваты в контейнере из оловянной фольги. Массу

контейнера из оловянной фольги, содержащего диск из каменной ваты, определяли до и сразу после добавления смеси связующего. Обеспечивали два таких диска из каменной ваты с нанесенной смесью связующего в контейнерах из оловянной фольги, которые затем нагревали при 200°C в течение 1 ч. После охлаждения и выдерживания при комнатной температуре в течение 10 мин образцы взвешивали и определяли содержание твердых сухих веществ как среднее из двух результатов.

Содержание групп СООН.

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

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

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

Способ получения окисленного лигнина.

1) Воду и лигнин смешивали в трехгорлой колбе со стеклянным дном на водяной бане при комнатной температуре (20-25°C) при перемешивании, соединенной с конденсатором и термометром. Перемешивали в течение 1 ч.

2) Аммиак добавляли при перемешивании 1 порцией.

3) Температуру повышали до 35°C путем нагревания, если слегка экзотермическая реакция с аммиаком не повышала температуру.

4) Измеряли рН.

5) Добавляли пластификатор ПЭГ-200 и перемешивали 10 мин.

6) После полного растворения лигнина примерно через 1 ч медленно добавляли 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  одной порцией.

7) Экзотермическая реакция при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  повышала температуру в колбе со стеклянным дном - если температура реакции была ниже 60°C, температуру повышали до 60°C и образец оставляли при 60°C на 1 ч.

8) Затем круглодонную колбу снимали с водяной бани и охлаждали до комнатной температуры.

9) Отбирали пробы для определения сухого твердого вещества, СООН, вязкости, плотности и рН.

Композиции окисленного лигнина.

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

Пример IIА.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 149,0 г воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  и перемешивали в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки, после чего медленно добавляли 16,8 г 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на СООН, сухое твердое вещество, рН, вязкость и плотность.

Пример IIЕ.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 88,8 г воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  и перемешивали в течение 1 ч магнитной мешалкой. Добавляли 22,8 г ПЭГ 200 и перемешивали в течение 10 мин, после чего медленно добавляли 16,7 г 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на СООН, сухое твердое вещество, рН, вязкость и плотность.

Пример IIС.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 57,1 г воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  и перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой, после чего медленно добавляли 16,6 г 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на СООН, сухое твердое вещество, рН, вязкость и плотность.

Пример IIФ.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 57,1 л воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  и перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой. Добавляли 19,0 г ПЭГ 200 и перемешивали в течение 10 мин, после чего медленно при перемешивании добавляли 16,6 г 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на СООН, сухое твердое вещество, рН, вязкость и плотность.

Таблица IIА

| Пример   | Пр. IА | Пр. IВ | Пр. IС      | Пр. IД      | Пр. IЕ | Пр. IГ | Пр. IИ | Пр. IЖ | Пр. IЗ | Пр. IИ | Пр. IУ | Пр. IК | Пр. IЛ | Пр. IМ | Пр. IН | Пр. IО | Пр. IП | Пр. IР | Пр. IС | Пр. IТ |       |
|--|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Материалы, масса в граммах:                              |        |        |             |             |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |
| Лигнина  | 71,0   | 71,0   | 71,0        | 71,0        | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 71,0   | 93,5   | 112,3  | 149,5 |
| Вода   | 149,0  | 88,8   | 57,1        | 17,7        | 88,8   | 57,1   | 17,7   | 88,8   | 57,1   | 17,7   | 88,8   | 57,1   | 17,7   | 88,8   | 57,1   | 17,7   | 88,8   | 57,1   | 117    | 90,3   | 37,3  |
| NH <sub>4</sub> OH (25 масс.% раствор в воде)            | 13,3   | 13,3   | 13,3        | 13,4        | 13,3   | 13,3   | 13,4   | 13,3   | 13,3   | 13,4   | 13,3   | 13,3   | 13,4   | 13,3   | 13,3   | 13,4   | 13,3   | 13,4   | 17,5   | 21     | 28,3  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 масс.% раствор в воде) | 16,8   | 16,7   | 16,6        | 17,2        | 16,7   | 16,6   | 17,2   | 16,7   | 16,6   | 17,2   | 16,7   | 16,6   | 17,2   | 16,7   | 16,6   | 17,2   | 16,7   | 16,6   | 22     | 26,3   | 36,3  |
| ПЭГ200   | 0,0    | 0,0    | 0,0         | 0,0         | 22,8   | 19,0   | 14,2   | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0    | 0,0   |
| ПВС  | 0      | 0      | 0           | 0           | 0      | 0      | 0      | 5      | 10     | 15     | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0     |
| Мочевина (25 масс.% раствор в воде)                      | 0      | 0      | 0           | 0           | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 3,2    | 3,8    | 5,0    | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0     |
| Глицерол   | 0      | 0      | 0           | 0           | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 16,0   | 21,0   | 30,0   | 0      | 0      | 0      | 0     |
| Сорбит   | 0      | 0      | 0           | 0           | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 16,0   | 21,0   | 30,0   | 30,0  |
| Сухое твердое вещество в %, 200°C, 1ч                    | 18,2   | 27,1   | 30,5        | 40,1        | 26,5   | 33     | 40,3   | 28,2   | 34,4   | 46,3   | 25,1   | 30,2   | 40,2   | 25,3   | 29,3   | 40,3   | 25,3   | 30,5   | 38,8   |        |       |
| pH   | 9,5    | 9,5    | 9,5         | 9,5         | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 9,5   |
| Вязкость, 20°C, cП                                       | 450,5  | 25000  | выше 100000 | выше 100000 | 15000  | 25000  | 50000  | 15000  | 25000  | 50000  | 15000  | 25000  | 50000  | 15000  | 25000  | 50000  | 15000  | 25000  | 50000  | 15000  | 25000 |
| Внешний вид  | **     | ***    | *           | *           | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***    | ***   |
| COOH, ммоль/г  | 1,1    | 0,9    | 0,9         | 0,8         | 0,8    | 1,9    | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -     |
| Начальная конц. лигнина                                  |        |        |             |             |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |
| Массовая фракция водн.р-ра                               | 0,32   | 0,44   | 0,55        | 0,80        | 0,44   | 0,55   | 0,80   | 0,44   | 0,55   | 0,80   | 0,44   | 0,55   | 0,80   | 0,44   | 0,55   | 0,80   | 0,44   | 0,55   | 0,80   | 0,44   | 0,55  |

[\*] неоднородный густой раствор черного цвета;

[\*\*] черный раствор;

[\*\*\*] гомогенный черный густой раствор

Пример III.

Смешивали 8,5 л горячей воды (50°C) и 1,9 л NH<sub>4</sub>OH (24,7%), после чего медленно добавляли 9,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 10 мин при сильном перемешивании (660 об/мин, 44 Гц).

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

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

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

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточный H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Таблица III

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

Пример IV.

484 л горячей воды (70°C) и 47,0 л NH<sub>4</sub>OH (24,7%) смешивали, после чего медленно добавляли 224,0 кг лигнина (UPM biopiva 100) в течение 15 мин при сильном перемешивании. Образцы брали для анализа нерастворенного лигнина с использованием шкалы Хегмана и измерений pH.

Затем эту предварительную смесь переносили в статический смеситель и смеситель/теплообменник, где проводили окисление с использованием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 об.%). Дозировка предварительной смеси составляла 600 л/ч и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дозировали при 17,2 л/ч. Время пребывания в смесителе/теплообменнике составляло 20 мин.

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

Конечный продукт анализировали на содержание групп COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и остаточный H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

На основе этого AOL изготовили связующее: 49,3 г AOL (19,0% сухих веществ), 0,8 г primid XL552 (100% сухих веществ) и 2,4 г ПЭГ200 (100% сухих веществ) смешали с 0,8 г воды с выходом 19% твердых веществ; и затем использовали для проверки механических свойств в испытаниях брусков.

Испытания брусков.

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

Образец такого раствора связующего с содержанием сухого вещества 15% (16,0 г) хорошо перемешивали с гранулами (80,0 г). Затем полученную смесь наливали в четыре отсека в термостойкой силико-

новой форме для получения небольших брусков (4×5 отсеков на форму; размер верхней части отсека: длина = 5,6 см, ширина = 2,5 см; размер нижней части отсека: длина = 5,3 см, ширина = 2,2 см, высота отсека = 1,1 см). Смеси, помещенные в отсеки, далее плотно прижимали плоским металлическим бруском подходящего размера для создания ровных поверхностей брусков. Таким образом из каждого связующего получали 16 брусков. Полученные бруски затем отверждали при 200°C. Время отверждения составляло 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры бруски осторожно извлекали из контейнеров. Пять брусков подвергали старению на водяной бане при 80°C в течение 3 ч.

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

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

Следующие примеры предназначены для дополнительной иллюстрации изобретения без ограничения его объема. Примеры В следующих примерах получали несколько связующих, подпадающих под определение настоящего изобретения, и проводили сравнение со связующими известного уровня техники.

Следующие свойства определяли для связующих в соответствии с настоящим изобретением и связующих в соответствии с предшествующим уровнем техники, соответственно.

Определение содержания выщелачиваемых водой хлоридов в изделиях из минерального волокна.

Содержание выщелачиваемых водой хлоридов в изделии из минерального волокна измеряли в соответствии с EN 13468:2001. Стандарт определяет оборудование и методики для определения следовых количеств водорастворимого хлорида в водном экстракте продукта. На него делается ссылка.

Содержание выщелачиваемых водой хлоридов указывается в мг хлоридов на кг изделия из минерального волокна.

Определение потери при прокаливании (LOI) изделий из минерального волокна.

Количество органического материала (потери при прокаливании) определяется как потеря массы образца, полученного при сгорании органического материала. Это делается в соответствии со стандартом EN 13820. Содержание связующего принимается за LOI. Связующее включает масло и другие связующие добавки, если они присутствуют.

Определение сухих твердых веществ связующего.

Содержание связующего после отверждения называется "твердыми веществами связующего".

Образцы каменной ваты в форме дисков (диаметр: 5 см, высота 1 см) вырезали из каменной ваты и подвергали термообработке при 580°C в течение по меньшей мере 30 минут для удаления всех органических веществ. Содержание твердых веществ в смеси связующего измеряли, распределяя образец смеси связующего (около 2 г) по прошедшему термообработке диску из каменной ваты в контейнере из оловянной фольги. Массу контейнера из оловянной фольги, содержащего диск из минеральной ваты, определяли до и сразу после добавления смеси связующего. Были изготовлены два таких диска из каменной ваты, наполненных смесью связующего, в контейнерах из оловянной фольги, которые затем нагревали при 200°C в течение 1 ч. После охлаждения и выдерживания при комнатной температуре в течение 10 мин образцы взвешивали и определяли содержание твердых веществ связующего как среднее из двух результатов.

Если не указано иное, следующие реагенты использовали в том виде, в каком они были получены.

Лигнин UPM BioPiva 100: крафт-лигнин, предоставляемый UPM как BioPiva100™ в виде сухого порошка.

ПЭГ 200: предоставляемый Sigma-Aldrich, для упрощения считался безводным и использовался как таковой.

Primid XL552: гидроксиалкиламидный сшивающий агент, предоставленный EMS-CHEMIE AG.

Получение смолы, содержащей окисленный аммиаком лигнин (AOL).

В реактор объемом 6000 л загружали 3267 кг воды, а затем 287 кг аммиачной воды (24,7%). Затем медленно добавляли 1531 кг лигнина UPM BioPiva 100 в течение периода времени от 30 до 45 мин. Смесь нагревали до 40°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Через 1 ч проверяли на нерастворимый лигнин. Это можно сделать, проверив раствор на стеклянной пластине или на приборе Хеммана. Нерастворимый лигнин виден в виде мелких частиц в коричневом связующем. На стадии растворения раствор лигнина изменит цвет с коричневого на блестящий черный.

После полного растворения лигнина добавляли 1 литр пеногасящего агента (Skumdaemper 11-10 от NCA-Verodan). Температуру партии поддерживали на уровне 40°C.

Затем начинали добавление 307,5 кг 35% пероксида водорода. Пероксид водорода дозировали со скоростью 200-300 л/ч. Первую половину пероксида водорода добавляли со скоростью 200 л/ч, после чего скорость дозирования увеличивали до 300 л/ч.

Во время добавления пероксида водорода температуру в реакционной смеси контролировали путем нагревания или охлаждения таким образом, чтобы была достигнута конечная температура реакции 65°C.

После 15 мин реакции при 65°C реакционную смесь охлаждали до температуры ниже 50°C. Таким образом получали смолу, имеющую значение  $\text{COOH}$  1,2 ммоль/г твердых веществ.

Окончательное изготовление связующего (неотвержденная композиция связующего, пригодная для изготовления изделия из минерального волокна по изобретению).

Из вышеупомянутой смолы AOL получали связующее путем добавления 270 кг полиэтиленгликоля 200 (ПЭГ 200) и 433 кг 31%-ного раствора Primid XL-552 в воде.

Анализ конечного связующего показал следующие результаты.

Содержание твердых веществ: 18,9%.

pH: 9,7.

Вязкость: 25,5 мПа·с.

Плотность: 1,066 кг/л.

Пример связующего, эталонное связующее A1, A2 и A5 (фенолформальдегидная смола, модифицированная мочевиной и декстрозой, PUF-резол)

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

Фенолформальдегидную смолу получали путем реакции 37%-ного водного раствора формальдегида (606 кг) и фенола (189 кг) в присутствии 46%-ного водного раствора гидроксида калия (25,5 кг) при температуре реакции 84°C с предшествующей скоростью нагрева примерно 1°C в минуту. Реакцию продолжали при 84°C до достижения кислотоустойчивости смолы, равной 4, и превращения большей части фенола. Затем добавляли мочевины (241 кг) и смесь охлаждали.

Кислотоустойчивость (АТ) выражает количество раз, на которое данный объем связующего может быть разбавлен кислотой без помутнения смеси (связующее осаждается). Серную кислоту использовали для определения критерия останова при производстве связующего, и кислотоустойчивость ниже 4 указывает на завершение реакции связующего.

Для измерения АТ готовили титрующий раствор путем разбавления 2,5 мл конц. серной кислоты (>99%) 1 л ионообменной воды. Затем 5 мл исследуемого связующего титровали при комнатной температуре этим титрующим раствором, поддерживая при этом связующее в движении путем встряхивания его вручную; при желании можно использовать магнитную мешалку и магнитную палочку. Титрование продолжали до появления в связующем легкого помутнения, которое не исчезало при встряхивании связующего.

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

$$АТ = (\text{используемый объем титранта (мл)}) / (\text{объем пробы (мл)})$$

Используя полученную модифицированную мочевиной фенолформальдегидную смолу, связующее получали путем добавления 25%-ного водного раствора аммиака (90 мл) и сульфата аммония (13,2 г) с последующей водой (1,30 кг).

К вышеуказанной смеси добавляли 18% декстрозы (127,5 г) в пересчете на сухое вещество вышеупомянутого связующего и декстрозы. Затем измеряли содержание твердых веществ связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силан твердых веществ связующего) для изготовления изоляционного изделия.

В зависимости от типа используемой разбавляющей воды получали эталонное связующее A1 (дождевая вода), A2 (технологическая вода), A5 (осмотическая вода).

Пример связующего A3 и A4.

Изготавливали, как описано в примере A1, но без добавления декстрозы. Для примера связующего A3 использовали технологическую воду, а для A4 осмотическую воду.

Пример связующего, эталонное связующее B.

Смесь 75,1%-ного водн. глюкозного сиропа (19,98 кг; таким образом, фактически 15,0 кг глюкозного сиропа), 50%-ной водн. гипофосфористой кислоты (0,60 кг; таким образом, фактически 0,30 кг, 4,55 моль гипофосфористой кислоты) и сульфаминовой кислоты (0,45 кг, 4,63 моль) в воде (30,0 кг) перемешивали при комнатной температуре до получения прозрачного раствора. Затем по каплям добавляли 28%-ный водн. аммиак (0,80 кг; таким образом, фактически 0,22 кг, 13,15 моль аммиака) до pH=7,9. Затем измеряли содержание твердых веществ связующего (21,2%). Для исследования механической прочности (15%-ный раствор твердых веществ связующего, 0,5% силан твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,403 кг/кг смеси связующего) и 10% водн. силаном (0,011 кг/кг смеси связующего, Momentive VS-142). Готовая смесь связующего имела pH = 7,9 и использовалась для изготовления изоляционного изделия.

Примеры связующего 1-6.

В реактор объемом 6000 л загружали 3267 кг воды, а затем 287 кг аммиачной воды (24,7%). Затем

медленно добавляли 1531 кг лигнина UPM BioPiva 100 в течение периода времени от 30 до 45 мин. Смесь нагревали до 40°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Через 1 ч проверяли на нерастворимый лигнин. Это можно сделать, проверив раствор на стеклянной пластине или на приборе Хеммана. Нерастворимый лигнин виден в виде мелких частиц в коричневом связующем. На стадии растворения раствор лигнина изменит цвет с коричневого на блестящий черный.

После полного растворения лигнина добавляли 1 литр пеногасящего агента (Skumdaemper 11-10 от NSÄ-Verodan). Температуру партии поддерживали на уровне 40°C.

Затем начинали добавление 307,5 кг 35% пероксида водорода. Пероксид водорода дозировали со скоростью 200-300 л/ч. Первую половину пероксида водорода добавляли со скоростью 200 л/ч, после чего скорость дозирования увеличивали до 300 л/ч.

Во время добавления пероксида водорода температуру в реакционной смеси контролировали путем нагревания или охлаждения таким образом, чтобы была достигнута конечная температура реакции 65°C.

После 15 мин реакции при 65°C реакционную смесь охлаждали до температуры ниже 50°C. Таким образом получали смолу, имеющую значение  $\text{COOH}$  1,2 ммоль/г твердых веществ.

Используемый AOL получали, как описано в параграфе выше, с использованием сырьевых материалов в количестве, указанном в табл. 1. Смолу AOL смешивали со связующими с использованием сырьевых материалов, указанного в табл. 1.

Изделия из каменной ваты с эталонными связующими A1-A5, B (эталонные изделия) и связующими 1-6 (изделия по изобретению) изготавливали на обычном заводе по производству каменной ваты с использованием указанного в табл. 1 типа воды.

Полученные изделия из каменной ваты испытывали на сухое твердое вещество связующего, потерю при прокаливании и содержание хлоридов в соответствии со способами, описанными выше, а также значение pH. Результаты также представлены в табл. 1.

Таблица 1

| Материал  | Этал А1                 | Этал А2    | Этал А3    | Этал А4   | Этал А5                 | Этал В     | 1          | 2          | 3          | 4          | 5           | 6            |
|---|-------------------------|------------|------------|-----------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|--------------|
| <b>Получение AOL:</b>                             |                         |            |            |           |                         |            |            |            |            |            |             |              |
| UPM BioPiva 100 (кг), 67%                         | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 284        | 284        | 284        | 284        | 284         | 284          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 35% (кг)          | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 57         | 57         | 57         | 57         | 57          | 57           |
| NH <sub>4</sub> OH, 24,7% (кг)                    | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 162        | 53         | 53         | 53         | 53          | 53           |
| вода (кг)<br>(водопров. вода)                     | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 497        | 605        | 605        | 605        | 605         | 605          |
| Всего AOL   | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 1000       | 1000       | 1000       | 1000       | 1000        | 1000         |
| <b>Изготовление связующего:</b>                   |                         |            |            |           |                         |            |            |            |            |            |             |              |
| AOL (кг), 18,6%                                   | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 883        | 883        | 883        | 883        | 883         | 883          |
| ПЭГ (кг) 100%                                     | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 44         | 44         | 22         | 11         | 22          | 22           |
| Primid XL-552 (кг), 100%                          | -                       | -          | -          | -         | -                       | -          | 22         | 22         | 22         | 22         | 22          | 22           |
| Вода для получения каменной ваты                  | Дожд. вода <sup>o</sup> | Техн. вода | Техн. вода | Осм. вода | Осм. вода <sup>oo</sup> | Дожд. вода | Дожд. вода | Дожд. вода | Дожд. вода | Дожд. вода | Техн. вода* | Техн. вода** |
| <b>Результаты:</b>                                |                         |            |            |           |                         |            |            |            |            |            |             |              |
| Сухое твердое вещество связующего, 200С, 1ч       | 42,5                    | 42,5       | 42,5       | 42,5      | 42,5                    | 20,0       | 19,0       | 19,0       | 19,0       | 19,0       | 19,0        | 19,0         |
| Потеря при прокаливании, изделие из каменной ваты | 2,7                     | 3,8        | 3,4        | 3,5       | 3,2                     | 3,8        | 3,1        | 3,2        | 3,1        | 3,3        | 4,0         | 4,0          |
| Cl, мг/кг (EN 13468)                              | 19                      | 42,3       | 30,0       | 5,2       | 6,8                     | 16         | 9,1        | 5,7        | 4,7        | 5,3        | 8,7         | 1,5          |
| pH  | 9,7                     | 9,5        | 9,8        | 9,9       | 9,6                     | 6,8        | 8,6        | 8,7        | 8,9        | 9          | 8,5         | 8,5          |

<sup>o</sup> содержание хлоридов в этой дождевой воде составляет 43 мг/л

<sup>oo</sup> содержание хлоридов в осмотической воде <3 мг/л

\* технологическая вода с повышенным содержанием хлоридов (108 мг/л)

\*\* технологическая вода с пониженным содержанием хлоридов (50 мг/л)

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, полученной в результате отверждения неотвержденной композиции связующего, содержащей один или более окисленных лигнинов, при этом изделие из минерального волокна имеет содержание выщелачиваемых водой хлоридов менее 10 мг/кг в соответствии с EN 13468:2001.

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

3. Изделие из минерального волокна по п.1 или 2, которое представляет собой тепло- и/или звуко-изоляционный продукт.

4. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, причем указанное изделие из минерального волокна представляет собой тепло- и/или звукоизоляцию для трубы, резервуара для хранения, котла, сосуда или колонны, и/или

причем указанное изделие из минерального волокна представлено в форме предварительно сформированного отрезка трубы, прошивного мата или плиты, и/или

причем указанное изделие из минерального волокна имеет толщину в диапазоне от 20 до 500 мм, предпочтительно от 30 до 300 мм, такую как от 50 до 150 мм.

5. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором минеральные волокна представляют собой гидрофобно обработанные минеральные волокна, предпочтительно гидрофобно обработанную каменную вату, причем гидрофобная обработка предпочтительно осуществлена путем обработки минеральных волокон по меньшей мере одним гидрофобным агентом, выбранным из минеральных масел, силоксанов или силиконовых смол.

6. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором неотвержденная композиция связующего представляет собой водную композицию связующего, при этом предпочтительно по меньшей мере часть воды или вся вода, содержащаяся в водной композиции связующего, представляет собой неочищенную воду, при этом неочищенная вода предпочтительно выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.

7. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором неотвержденная композиция связующего содержит компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов; компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов; необязательно компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

8. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором один или более окисленных лигнинов представляют собой продукты окисления лигнина, выбранного из группы, состоящей из крафт-лигнинов, натронных лигнинов, лигносульфонатных лигнинов, органосольвентных лигнинов, лигнинов, образованных в процессах биологической переработки лигноцеллюлозного сырья, или любой их смеси.

9. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором один или более окисленных лигнинов находятся в форме одного или более лигнинов, которые были окислены окисляющим агентом в присутствии аммиака.

10. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором один или более окисленных лигнинов имеют содержание групп карбоновой кислоты от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу одного или более окисленных лигнинов.

11. Изделие из минерального волокна по любому из пп. 7-10, в котором компонент (ii) представлен в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из

а) бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов; и/или

б) многофункциональных органических аминов, таких как алканоламин, диаминов, таких как гексаметилдиамин, триаминов; и/или

в) эпоксициклического масла на основе триглицерида жирной кислоты или одного или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой  $T_g$ , таких как виниловый полимер 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 эпоксигруппы; и/или

д) молекулы, имеющей 3 или более эпоксигруппы; и/или

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

ф) одного или более сшивающих агентов в форме жирных амидов; и/или

г) одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из диметоксиэтаноля, гликолевого альдегида, глиоксалевого кислоты; и/или

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

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

ж) одного или более сшивающих агентов в форме алифатических многофункциональных карбодиимидов; и/или

з) одного или более сшивающих агентов, выбранных из сшивающих агентов на основе меламина, таких как сшивающие агенты на основе гексакис(метилметокси)меламина (НМММ),

причем один или более сшивающих агентов предпочтительно выбраны из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов.

12. Изделие из минерального волокна по любому из пп. 7-11, в котором компонент (iii) содержится в неотвержденной композиции связующего в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, гидрогенизированных сахаров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, акриловых полимеров со свободными карбоксигруппами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксигруппами, и/или

одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из жирных спиртов, одно-



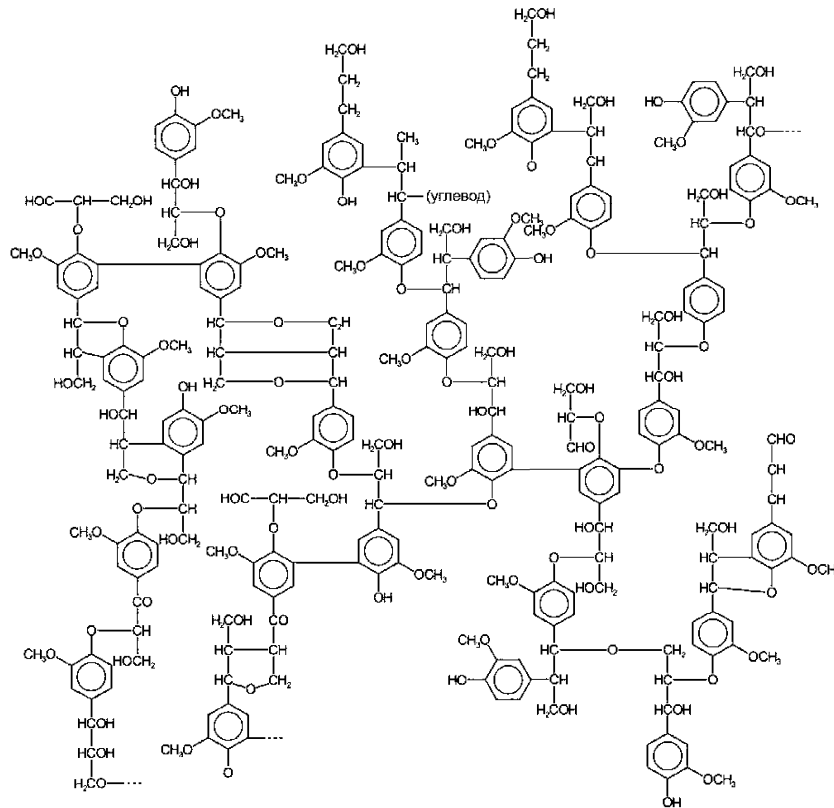
- атомных спиртов, таких как пентанол, стеариловый спирт; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, такие как этоксилаты бутанола, такие как бутокситриглицоль; и/или  
 одного или более пластификаторов в форме пропиленгликолей; и/или  
 одного или более пластификаторов в форме гликолевых эфиров; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из адипинатов, ацетатов, бензоатов, циклобензоатов, цитратов, стеаратов, сорбатов, себацинатов, азелатов, бутиратов, валератов; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из производных фенола, таких как алкил- или арилзамещенные фенолы; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из силанолов, силоксанов; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, сульфонов, таких как алкиларилсульфонаты, такие как алкил и/или сульфонов, фосфатов, таких как триполифосфаты; и/или  
 одного или более пластификаторов в форме гидроксикислот; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из мономерных амидов, таких как ацетамиды, бензамиды, амиды жирных кислот, такие как амиды таллового масла; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из соединений четвертичного аммония, таких как триметилглицин, дистеарилдиметиламмония хлорид; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из растительных масел, таких как касторовое масло, пальмовое масло, льняное масло, соевое масло; и/или таллового масла; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из гидрогенизированных масел, ацетилованных масел; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из метиловых эфиров кислот; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкилполиглюкозидов, глюконамидов, аминоглюкозамидов, сложных эфиров сахарозы, сложных эфиров сорбитана; и/или  
 одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, простых эфиров полиэтиленгликолей.
13. Применение изделия из минерального волокна по любому из пп.1-12 в качестве тепло- и/или звукоизоляции.
14. Применение по п.13, в котором изделие из минерального волокна используется в качестве некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции.
15. Применение по п.13 или 14, в котором изделие из минерального волокна используют в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, для объекта, выбранного из трубы, резервуара для хранения, котла, сосуда или колонны, предпочтительно трубы.
16. Применение по любому из пп.13-15 при температурах в диапазоне от -20 до 320°C, предпочтительно от 0 до 200°C, таком как от 50 до 175°C.
17. Применение по любому из пп.13-16, в котором изделие из минерального волокна используют в качестве тепло- и/или звукоизоляции, в частности некоррозионной тепло- и/или звукоизоляции, для объекта, изготовленного из металла, при этом металл предпочтительно выбран из меди или стали, в частности из углеродистой стали, нержавеющей стали, аустенитной нержавеющей стали, нелегированной стали или низколегированной стали.
18. Способ изготовления изделия из минерального волокна по любому из пп.1-12, при этом способ включает стадии, на которых
- обеспечивают неотвержденную водную композицию связующего, содержащую один или более окисленных лигнинов и воду,
  - приводят в контакт минеральные волокна с неотвержденной водной композицией связующего,
  - осуществляют отверждение композиции связующего, находящейся в контакте с минеральными волокнами,
- при этом по меньшей мере часть воды или вся вода, содержащаяся в неотвержденной водной композиции связующего, представляет собой добавленную неочищенную воду.
19. Способ по п.18, в котором неочищенная вода выбрана из водопроводной воды, дождевой воды, технологической воды или их комбинации.
20. Способ по п.18 или 19, в котором  
 доля добавленной неочищенной воды находится в диапазоне от 30 до 100 мас.%, предпочтительно от 50 до 100 мас.%, в расчете на общую массу воды, содержащейся в неотвержденной композиции связующего, и/или  
 содержание воды в неотвержденной водной композиции связующего находится в диапазоне от 40 до 90 мас.%, предпочтительно от 60 до 85 мас.%, в расчете на общую массу неотвержденной водной композиции связующего.

21. Полый объект, покрытый изделием из минерального волокна по любому из пп.1-12 в качестве тепло- и/или звукоизоляции, при этом полый объект выбран из трубы, резервуара для хранения, котла, сосуда или колонны.

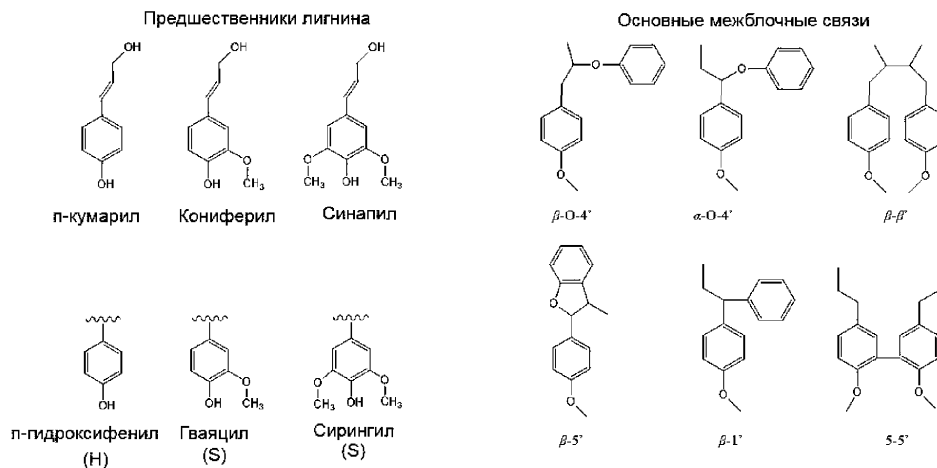
22. Полый объект по п.21,

причем указанный полый объект представляет собой трубу, и/или

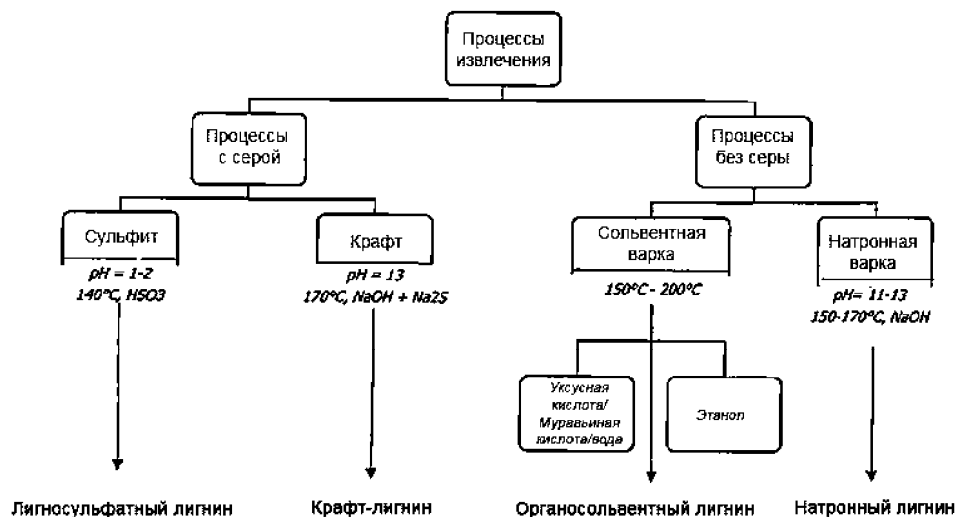
причем указанный полый объект выполнен из металла, при этом металл предпочтительно выбран из меди или стали, в частности из углеродистой стали, нержавеющей стали, аустенитной нержавеющей стали, нелегированной стали или низколегированной стали.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

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

Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2