

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047624**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.08.15**

(21) Номер заявки  
**202292841**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.12.30**

(51) Int. Cl. **C07G 1/00** (2011.01)  
**C07B 33/00** (2006.01)  
**C03C 13/06** (2006.01)  
**C08H 7/00** (2011.01)

---

(54) **ИЗДЕЛИЕ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО ВОЛОКНА**

---

(31) **PCT/EP2020/059651**

(32) **2020.04.03**

(33) **EP**

(43) **2022.12.15**

(86) **PCT/EP2020/088061**

(87) **WO 2021/197661 2021.10.07**

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

(72) Изобретатель:  
**Бартник Йоханссон Дорте, Николич  
Мирослав (DK), Гаргулак Джерри  
Дэниел (US), Гомес Дэниел (ES)**

(74) Представитель:  
**Фелицына С.Б. (RU)**

(56) EP-A1-3632866  
WO-A1-2016120575  
US-A1-2018009708  
WO-A1-2012172262

---

(57) Изобретение относится к изделию из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида.

**B1**

**047624**

**047624**

**B1**

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

Настоящее изобретение относится к изделию из минерального волокна, содержащему минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, и к применению лигнинового компонента в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов для получения композиции связующего.

### **Уровень техники**

Изделия из минерального волокна обычно содержат искусственные стекловидные волокна (MMVF), такие как, например, стеклянные волокна, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковую вату, минеральную вату и каменную вату, которые связаны вместе отвержденным термореактивным полимерным материалом связующего. Для использования в качестве тепло- или звукоизоляционных изделий маты из связанного минерального волокна обычно производят путем превращения расплава, полученного из подходящих сырьевых материалов, в волокна традиционным способом, например, с помощью способа вращающейся чаши или с помощью способа каскадного ротора. Волокна выдувают в камеру 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 свойствами с точки зрения скорости отверждения и плотности при отверждении. В WO 2008/023032 раскрыты модифицированные мочевиной связующие такого типа, которые обеспечивают изделия из минеральной ваты, имеющие уменьшенное поглощение влаги.

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

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

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

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

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

Тем временем были предложены связующие для минеральных волокон, которые основаны на лигниновых компонентах, которые были окислены, чтобы сделать их подходящими в качестве компонентов композиции связующего для минеральной ваты.

Несмотря на то что очень хорошие связующие свойства достигаются этими связующими для минеральной ваты на основе предварительно окисленных лигнинов, получение таких связующих все еще требует дополнительной стадии окисления лигниновых компонентов, прежде чем их можно будет использовать в качестве компонентов композиций связующих. Эта стадия предварительного окисления, необходимая для использования лигниновых компонентов, в определенной степени усложняет процесс полу-

чения таких связующих из-за увеличения времени реакции, снижения выхода, и увеличивает затраты на такие связующие из-за дополнительных затрат на сырье, технологическое оборудование и персонал.

### Раскрытие изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение изделия из минеральной ваты, содержащего минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего, пригодной для связывания минеральных волокон, в которой в качестве исходных материалов используются возобновляемые материалы, уменьшается или устраняется использование коррозионных и/или вредных материалов, и которая является недорогостоящей для получения.

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение изделия из минеральной ваты, содержащего минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего, пригодной для связывания минеральных волокон, которая обеспечивает повышенное содержание твердых веществ (и тем самым снижает транспортные расходы и уменьшает воздействие на окружающую среду), пониженную вязкость (что облегчает переработку в больших масштабах) и длительный срок хранения.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает применение лигнинового компонента для получения композиции связующего для минеральной ваты.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов;

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей,

причем компонент (i) находится в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее менее 1,4 групп на макромолекулу с учетом среднечисленной молекулярной массы компонента (i),

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из эпоксисоединений с молекулярной массой  $M_w$ , составляющей 500 или менее;

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

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода, и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,

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

x варьируется от 1 до 10,

полиаминов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, предпочтительно свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов;

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей,

причем компонент (i) находится в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее менее 1,4 групп на макромолекулу с учетом среднечисленной молекулярной массы компонента (i),

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

эпоксисоединений, имеющих молекулярную массу  $M_w$ , составляющую 500 или менее;

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

в которой R представляет собой насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или

циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,

R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал, и  
x варьируется от 1 до 10,  
полиаминов;  
моно- и олигосахаридов.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предлагается применение лигнинового компонента в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, для изготовления композиции связующего для минеральной ваты.

В частности, в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения обеспечено применение лигнинового компонента в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов и имеющего содержание групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, такое как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов для изготовления композиции связующего для минеральной ваты, при условии, что композиция не содержит:

эпоксисоединения с молекулярной массой Mw, составляющей 500 или менее;

карбонильные соединения, выбранные из альдегидов, карбонильных соединений формулы R—[C(O)R<sub>1</sub>]<sub>x</sub>,

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,

R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал, и  
x варьируется от 1 до 10,  
полиамины;  
моно- и олигосахариды.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно обеспечить изделие из минеральной ваты, содержащее минеральные волокна, связанные связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего, при этом композиция связующего может быть получена из недорогих возобновляемых материалов, в форме лигнинового компонента, который не требует стадии окисления перед использованием в композиции связующего и в значительной степени не содержит или содержит лишь в незначительной степени какие-либо коррозионно-активные и/или вредные вещества.

#### **Предпочтительные варианты осуществления изобретения**

Изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

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

эпоксисоединений с молекулярной массой Mw, составляющей 500 или менее.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбо-

новой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

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

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

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,

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

x варьируется от 1 до 10.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

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

полиаминов.

В частности, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления обеспечено изделие из минеральной ваты в соответствии с настоящим изобретением, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов,

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

бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или

эпоксисоединений с молекулярной массой более 500, таких как эпоксириновое масло на основе триглицеридов жирных кислот, 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  $T_g$ , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминокгруппы, такие как эпоксигруппы, и/или

одного или более сшивающих агентов в форме многофункциональных карбодиимидов, таких как алифатические многофункциональные карбодиимиды; и/или

Primid XL-552;

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов,

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

эпоксисоединений с молекулярной массой  $M_w$ , составляющей 500 или менее;

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

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содер-

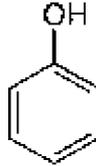
жащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,

R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал, и x варьируется от 1 до 10, полиаминов.

В предпочтительном варианте осуществления связующие свободны от формальдегида.

Для целей настоящей заявки термин "свободный от формальдегида" определяется для характеристики изделия из минеральной ваты, в котором эмиссия 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.

В предпочтительном варианте связующие свободны от фенола. Для целей настоящей заявки термин "свободны от фенола" определяется таким образом, что водная композиция связующего содержит фенол



в количестве  $\leq 0,25$  мас.%, таком как  $\leq 0,1$  мас.%, таком как  $\leq 0,05$  мас.%, в расчете на общую массу водной композиции, имеющей содержание сухих твердых веществ связующего 15 мас.%.  
 В одном варианте осуществления композиция связующего не содержит добавленный формальдегид.

В одном варианте осуществления композиция связующего не содержит добавленный фенол.

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

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

Компонент (i).

Компонент (i) находится в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

Лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза являются тремя основными органическими соединениями в клеточной стенке растений. Лигнин можно рассматривать как клей, 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.

Лигносульфонатный процесс вводит большое количество сульфонатных групп, делающих лигнин растворимым в воде, а также в кислых водных растворах. Лигносульфонаты содержат до 8% серы в виде сульфоната, тогда как крафт-лигнин содержит 1-2% серы, в основном связанной с лигнином. Молекулярная масса лигносульфоната составляет 15000-50000 г/моль. Типичное гидрофобное ядро лигнина вместе с большим количеством ионизированных сульфонатных групп делает этот лигнин привлекательным в качестве поверхностно-активного вещества, и он часто находит применение в диспергировании цемента и т.д.

Для производства продуктов с добавленной стоимостью на основе лигнина сначала лигнин следует отделить от биомассы, для чего можно использовать несколько способов. Процессы крафт- и сульфитной варки известны благодаря эффективному отделению лигнина от древесины и поэтому используются во всем мире. Крафт-лигнин отделяют от древесины с помощью NaOH и Na<sub>2</sub>S. Лигнины, образующиеся в процессах сульфитной варки, называют лигносульфонатами и получают с использованием сернистой кислоты и/или сульфитной соли, содержащей магний, кальций, натрий или аммоний при различных уровнях pH. В настоящее время на лигносульфонаты приходится 90% всего рынка коммерческого лигнина, а общее годовое мировое производство лигносульфонатов составляет примерно 1,8 млн тонн. Лигносульфонаты обычно имеют большое количество сульфоновых групп и, следовательно, более высокое содержание серы, чем крафт-лигнин. Благодаря присутствию сульфогруппы, лигносульфонаты обладают анионным зарядом и растворимы в воде. Молекулярная масса (Mw) лигносульфонатов может быть сходной с крафт-лигнином или больше, чем у крафт-лигнина. Благодаря своим уникальным свойствам лигносульфонаты находят широкое применение, например, в качестве кормов для животных, пестицидов, поверхностно-активных веществ, добавок для бурения нефтяных скважин, стабилизаторов в коллоидных суспензиях и в качестве пластификаторов в добавках к бетону. Однако большинство новых целлюлозных заводов используют крафт-технологии для производства целлюлозы, и, таким образом, крафт-лигнин более доступен для производства с добавленной стоимостью.

Однако лигносульфонаты и крафт-лигнин имеют разные свойства, обусловленные разными процес-

сами выделения и, следовательно, распределением функциональных групп. Высокий уровень сульфоновых групп в лигносульфонатах, как правило, по меньшей мере одна на каждые четыре звена C9, делает лигносульфонаты сильно заряженными при всех уровнях pH в воде. Это обилие ионизируемых функциональных групп может объяснить большую часть различий по сравнению с другими техническими лигнинами. Более высокая плотность заряда обеспечивает более легкую растворимость в воде и более высокое содержание твердых веществ в растворе по сравнению с крафт-лигнином. Кроме того, по той же причине лигносульфонаты будут иметь более низкую вязкость раствора по сравнению с крафт-лигнином при том же содержании твердых веществ, что может облегчить обращение и переработку. Обычно используемая модельная структура лигносульфонатов показана на чертеже.

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

В одном варианте осуществления компонент (i) находится в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее менее 1,8 групп на макромолекулу, учитывая среднемассовое содержание компонента (i), такое как менее 1,4, такое как менее 1,1, такое как менее 0,7, такое как менее 0,4.

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

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

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

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

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

В одном варианте компонент (i) представляет собой сульфированные крафт-лигнины.

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

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

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

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

Подготовку образцов для  $^{31}\text{P}$  ЯМР выполняют с использованием 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолана (TMDF) в качестве реагента фосфитилирования и холестерина в качестве внутреннего стандарта. Интеграция соответствует работе Granata и Argypopoulos (J. Agric. Food Chem. 43:1538-1544).

Компонент (ii).

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. Он образует твердую, прочную, коррозионно-стойкую и стойкую к растворителям шитую полимерную сеть. Считается, что бета-гидроксиалкиламидные сшивающие агенты отверждают в результате реакции этерификации с образованием множества сложноэфирных связей. Гидроксильная функциональность бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов должна составлять в среднем по меньшей мере 2, предпочтительно больше 2 и более предпочтительно 2-4, чтобы получить оптимальную реакцию отверждения.

Сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, представляют собой полимеры, содержащие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и, как правило, сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, могут быть легко получены путем полимеризации производного оксазолина. Патент US 6818699 B2 раскрывает такой способ.

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой одно или более эпокси соединений с молекулярной массой более 500, таких как эпоксицированное масло на основе триглицеридов

жирных кислот, или один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловые полимеры с низкой  $T_g$ , таких как виниловые полимер с низкой  $T_g$ , таких как полиэфир с низкой  $T_g$ , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминокгруппы, такие как эпоксигруппы, такие как бета-гидроксиалкиламидные группы.

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

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

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

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

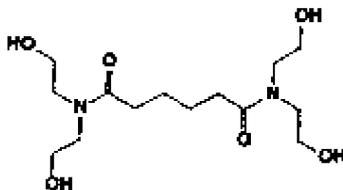
В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в форме многофункциональных карбодиимидов, таких как алифатические многофункциональные карбодиимиды.

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из 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 50 мас.%, такое как от 4 до 20 мас.%, такое как от 6 до 12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

Компонент (iii) композиции связующего.

Необязательно и предпочтительно композиция связующего может содержать компонент (iii). Компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов.

В одном варианте осуществления компонент (iii) представлен в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиолов, таких как углеводы, гидрогенизированных сахаров, 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 неакционноспособных 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 и/или одного или более пластификаторов в форме полиолов, таких как 1,1,1-трис-(гидроксиэтил)пропан и/или триэтанолламин.

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 от 100 до 380°C, такую как от 110 до 350°C, более предпочтительно от 120 до 300°C, более предпочтительно от 140 до 250°C.

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

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

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

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

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, сульфонов, 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, диэтилдиметиламмония 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, ацетилованных масел.

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

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

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

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

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

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

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).

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 компонентов (i), (ii) и (iii).

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

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего для минеральных волокон, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием карбоксильных групп от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

компонент (iia) в форме одного или более модификаторов, предпочтительно при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающего агента, выбранного из эпоксисоединений с молекулярной массой  $M_w$ , составляющей 500 или менее, и/или при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $R-[C(O)R_1]_x$ ,

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,  $R_1$  представляет собой атом водорода или  $C_1-C_{10}$  алкильный радикал, и x варьируется от 1 до 10,

и/или при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из полиаминов,

и/или при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из моно- и олигосахаридов.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что отличные связывающие свойства также могут быть достигнуты с помощью двухкомпонентной системы, которая содержит компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, и компонент (iia) в форме одного или

более модификаторов, и необязательно любой из других компонентов, упомянутых выше и ниже.

В одном варианте осуществления компонент (iia) представляет собой модификатор в форме одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из эпоксисоединений с молекулярной массой более 500, таких как эпоксицированное масло на основе триглицерида жирной кислоты, или одно или несколько соединений гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой  $T_g$ , такой как виниловый полимер с низкой  $T_g$ , такой как полиэфир с низкой  $T_g$ , который содержит реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы, такие как бета-гидроксиалкиламидные группы.

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

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

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

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

В одном варианте осуществления композиция связующего содержит компонент (iia) 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 изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения композиции связующего, которая содержит дополнительные компоненты.

В одном варианте осуществления композиция связующего 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 композиций связующего в соответствии с настоящим изобретением.

В одном варианте осуществления композиция связующего 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 в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из хлоридов металлов, таких как  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  и  $SnCl_2$ , или их аддуктов, таких как аддукты  $AlCl_3$ , такие как аддукты  $BF_3$ , такие как комплекс  $BF_3$  с этиламином.

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

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из хелатирующих агентов, таких как переходные металлы, такие как ионы железа, ионы хрома, ионы марганца, ионы меди, и/или из пероксидов, таких как органические пероксиды, такие как пероксид дикумила.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из фосфитов, таких как алкилфосфиты, таких как арилфосфиты, таких как трифенилфосфит.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит катализатор, выбранный из группы третичных аминов, таких как трис-2,4,6-диметиламинометилфенол.

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) находится 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 первичные или вторичные аминифункционализованные силаны, эпоксифункционализованные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпоксифункционализованные

ные силаны, метакрилатфункционализованные силаны, алкил- и арилфункционализованные силаны, мочевино-функционализованные силаны или винилфункционализованные силаны.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, таких как KOH, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, таких как Ca(OH)<sub>2</sub>, таких как Mg(OH)<sub>2</sub>, таких как амины или любые их соли.

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

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит дополнительный компонент в форме одного или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из сахарозы и восстанавливающих сахаров, в количестве от 5 до 50 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 одном варианте осуществления изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте с композицией связующего, содержащей дополнительный компонент в форме одной или более силиконовых смол.

В одном варианте осуществления композиция связующего в соответствии с настоящим изобретением содержит дополнительный компонент (vi) в форме одного или более реакционноспособных или нерекционноспособных силиконов.

В одном варианте осуществления компонент (vi) выбран из группы, состоящей из силикона, образованного из основной цепи, образованной из органосилоксановых остатков, в частности, дифенилсилоксановых остатков, алкилсилоксановых остатков, предпочтительно диметилсилоксановых остатков, несущих по меньшей мере одну гидроксильную, карбоксильную или ангидридную, аминную, эпоксидную или винильную функциональную группу, способную реагировать с по меньшей мере одним из компонентов композиции связующего и предпочтительно присутствует в количестве от 0,025 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 0,3 до 8 мас.% в расчете на твердые вещества связующего.

В одном варианте осуществления изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит минеральные волокна, находящиеся в контакте с композицией связующего, содержащей дополнительный компонент в форме одного или более минеральных масел.

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, 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, такие как соевый лецитин, такие как додецилсульфат натрия.

Использование сульфированных продуктов на основе лигнина в связующих может привести к увеличению гидрофильности некоторых связующих и конечных продуктов, что означает необходимость добавления одного или более гидрофобных агентов, таких как одно или более минеральных масел, таких как одно или более силиконовых масел, такое как одно или более силиконовых смол.

В одном варианте осуществления водная композиция связующего состоит по существу из:  
компонента (i) в форме одного или более лигнинов, выбранных из группы, состоящей из лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов, и/или  
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 органofункциональные силаны;

необязательно компонента в форме одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей

из оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как КОН, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , такие как  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , таких как амины или любые их соли;

необязательно компонента в форме мочевины;

необязательно компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;

необязательно углеводородного масла;

необязательно одного или более поверхностно-активных агентов;

воды.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что изделия из минерального волокна, содержащие минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, как описано выше, обладают очень высокой стабильностью как сразу же после изготовления, так и после подвергания условиям старения.

Кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что еще более высокая стабильность изделия может быть достигнута при использовании температуры отверждения  $>230^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, как описано выше, где используется температура отверждения  $>230^\circ\text{C}$ .

Кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что стабильность изделия из минерального волокна может быть дополнительно повышена с помощью следующих мер:

более низкая производительность линии, что означает более длительное время отверждения;

добавление силиконовых смол;

добавление большого количества сшивающего агента;

добавление комбинации двух или более различных сшивающих агентов;

добавление небольших количеств катионных активных центров, таких как ионы поливалентных металлов, таких как кальций, и/или органических катионных центров, таких как амины, и/или органически модифицированных неорганических соединений, таких как модифицированные амином монтмориллитовые глины.

Способ изготовления изделия из минерального волокна.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления изделия из минерального волокна путем связывания минеральных волокон с помощью композиции связующего.

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

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,03 до 1,4 ммоль/г, таким как от 0,075 до 2,0 ммоль/г, таким как от 0,075 до 1,4 ммоль/г, в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

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

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов, предпочтительно при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из:

эпоксисоединений с молекулярной массой  $M_w$ , составляющей 500 или менее и/или

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

карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы  $\text{R}-[\text{C}(\text{O})\text{R}_1]_x$ ,

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,  $\text{R}_1$  представляет собой атом водорода или  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  алкильный радикал, и x варьируется от 1 до 10 и/или

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из: полиаминов и/или

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из моно- и олигосахаридов.

Отверждение.

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в устройстве для отверждения.

В одном варианте осуществления отверждение проводят при температуре от 100 до  $300^\circ\text{C}$ , такой как от 170 до  $270^\circ\text{C}$ , такой как от 180 до  $250^\circ\text{C}$ , такой как от 190 до  $230^\circ\text{C}$ .

В одном варианте осуществления отверждение происходит в обычной печи отверждения для производства минеральной ваты, работающей при температуре от 150 до  $300^\circ\text{C}$ , такой как от 170 до  $270^\circ\text{C}$ ,

такой как от 180 до 250°C, такой как от 190 до 230°C.

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

В типичном варианте осуществления отверждение происходит при температуре от 150 до 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 отверждение связующего, находящегося в контакте с минеральными волокнами, происходит в тепловом прессе.

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

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.

Настоящее изобретение направлено на изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденной композицией связующего, полученной в результате отверждения водной композиции связующего.

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

Композиция волокна/расплава.

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

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

Каменные волокна обычно содержат следующие оксиды, мас. %:

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 ММВФ имеют следующие уровни содержания элементов, рассчитанные как оксиды, 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<sub>2</sub>: ноль или по меньшей мере 1; не более 6, 4 или 2,

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

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

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

MMVF, изготовленные с помощью способа по изобретению, предпочтительно имеют состав, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	от 35 до 50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 12 до 30
TiO <sub>2</sub>	до 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 3 до 12
CaO	от 5 до 30
MgO	до 15
Na <sub>2</sub> O	от 0 до 15
K <sub>2</sub> O	от 0 до 15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	до 3
MnO	до 3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	до 3

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

SiO<sub>2</sub> от 39 до 55%, предпочтительно от 39 до 52%,  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O от 0 до 15%, предпочтительно от 2 до 12%,  
 K<sub>2</sub>O от 0 до 15%, предпочтительно от 2 до 12%,  
 R<sub>2</sub>O (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) от 10 до 14,7%, предпочтительно от 10 до 13,5%,  
 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 0 до 3%, предпочтительно от 0 до 2%,  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (всего железа) от 3 до 15%, предпочтительно от 3,2 до 8%,  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0 до 2%, предпочтительно от 0 до 1%,  
 TiO<sub>2</sub> от 0 до 2%, предпочтительно от 0,4 до 1%,  
 другие от 0 до 2,0%.

Стекланные волокна обычно содержат следующие оксиды, мас. %:

SiO<sub>2</sub>: от 50 до 70

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

CaO: не более 27

MgO: не более 12

Стекланные волокна также могут содержать следующие оксиды, мас. %:

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

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

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

жет быть разрезано до желаемого размера, например, в форме мата. Таким образом, изготовленные изделия из минерального волокна могут быть в форме, например, тканых и нетканых материалов, матов, холстов, плит, листов, пластин, полос, рулонов, гранулятов и других формованных изделий, которые находят применение, например, в виде теплоизоляционных или звукоизоляционных материалов, материалов для гашения вибрации, строительных материалов, изоляции фасадов, армирующих материалов для кровельных и напольных покрытий, в качестве фильтрующего материала и в других применениях.

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

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

Применение лигнинового компонента для изготовления композиции связующего.

Настоящее изобретение также направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, обладающих свойствами, описанными выше для компонента (i), для изготовления композиции связующего для минеральной ваты.

В одном варианте осуществления композиция связующего свободна от фенола и формальдегида.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, обладающих свойствами компонента (i), описанного выше, для изготовления композиции связующего, предпочтительно свободной от фенола и формальдегида, для минеральной ваты, при этом эта композиция связующего дополнительно содержит компоненты (ii) и (iii), как определено выше, предпочтительно при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из эпоксисоединений с молекулярной массой Mw, составляющей 500 или менее, и/или

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы R-[C(O)R<sub>1</sub>]<sub>x</sub>,

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы, R<sub>1</sub> представляет собой атом водорода или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкильный радикал, и x варьируется от 1 до 10, и/или

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из: полиаминов, и/или

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из моно- и олигосахаридов.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на применение лигнинового компонента в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, обладающих свойствами компонента (i), описанного выше, для изготовления композиции связующего, предпочтительно свободной от фенола и формальдегида, где композиция связующего дополнительно содержит компонент (iia), как определено выше.

### Примеры

В следующих примерах несколько связующих, подпадающих под определение по настоящему изобретению, изготавливали и сравнивали со связующими предшествующего уровня техники.

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

Содержание твердых веществ компонентов связующего.

Содержание каждого из компонентов в заданном растворе связующего до отверждения основано на безводной массе компонентов.

Лигносульфонаты предоставлялись компаниями Borregaard, Norway и LignoTech, Florida в виде жидкостей с примерно 50% содержанием твердых веществ. Primid XL552 предоставлялся компанией EMS-CHEMIE AG, Silane (Momentive VS-142 40% активность) предоставлялся компанией Momentive и для упрощения считался 100%. NH<sub>4</sub>OH 24,7% предоставлялся компанией Univar и использовался в поставляемой форме. PEG 200, мочевины, гранулы KOH, 1,1,1-трис-(гидроксиэтил)пропан предоставлялись компанией Sigma-Aldrich и для упрощения считались безводными.

Твердые вещества 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 мин для удаления всех органических веществ. Содержание твердых веществ в смеси связующего измеряли, распределяя образец смеси связующего (около 2 г) по прошедшему термообработке диске из каменной ваты в контейнере из оло-

вянной 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 веществ связующего как среднее двух результатов.

После этого связующее с нужным содержанием твердых веществ может быть получено путем разведения с использованием необходимого количества воды и 10% водного раствора силана (Momentive VS-142).

Исследования механической прочности.

Испытания брусков.

Механическую прочность связующего исследовали в испытаниях 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 силиконовой форме для получения небольших брусков (4×5 отсеков на форму; размер верхней части отсека: длина=5,6 см, ширина=2,5 см; размер нижней части отсека: длина=5,3 см, ширина=2,2 см, высота отсека=1,1 см). Смеси, помещенные в отсеки, далее плотно прижимали плоским металлическим бруском подходящего размера для создания ровных поверхностей брусков. Таким образом из каждого связующего получали 16 брусков. Полученные бруски затем отверждали, как правило, при 225°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. Этот способ отверждения готовых брусков применяли для примеров в табл. 1.1, 1.2, 1.4, 1.5, 1.6. Результаты в табл. 1.3 основаны на немного отличающемся методе, который включает стадию предварительного кондиционирования в течение 2 ч при 90°C с последующим отверждением в течение 1 ч при 225°C, в то время как остальная часть процедуры является такой же.

После сушки в течение 3 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).

Пример связующего, эталонное связующее (фенолформальдегидная смола, модифицированная мочевиной, PUF-резол).

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

Фенолформальдегидную смолу получали путем реакции 37% водного раствора формальдегида (606 г) и фенола (189 г) в присутствии 46% водного раствора гидроксида калия (25,5 г) при температуре реакции 84°C, которой предшествовало нагревание со скоростью примерно 1°C/мин. Реакцию продолжали при 84°C до тех пор, пока кислотостойкость смолы не достигла 4 и большая часть фенола не израсходовалась. Затем добавляли мочевины (241 г) и смесь охлаждали.

Кислотостойкость (АТ) показывает, во сколько раз данный объем связующего можно разводить кислотой без помутнения смеси (осаждение связующего). Для определения критерия останова при получении связующего использовали серную кислоту, и кислотостойкость ниже 4 означала завершение реакции связующего.

Для измерения АТ получали титрующий раствор путем разведения 2,5 мл концентрированной серной кислоты (>99%) 1 л ионообменной воды. Затем 5 мл исследуемого связующего титровали при комнатной температуре данным титрующим раствором, поддерживая связующее в движении путем встряхивания его вручную; при желании можно использовать магнитную мешалку и магнитный стержень. Титрование продолжали до появления в связующем легкого помутнения, не исчезающего при встряхивании связующего.

Кислотостойкость (АТ) рассчитывается путем деления количества кислоты, использованного для титрования (мл), на количество образца (мл):

$$АТ = \frac{\text{использованный объем титрующего раствора (мл)}}{\text{объем образца (мл)}}$$

С использованием полученной модифицированной мочевиной фенолформальдегидной смолы готовили связующее, добавляя 25% водный раствор аммиака (90 мл) и сульфата аммония (13,2 г), а затем воду (1,30 кг).

Далее измеряли твердые вещества связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана для исследования механической прочности (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силана из твердых веществ связующего).

Пример связующего, эталонное связующее (связующее на основе лигнина, окисленного щелочью).

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

медленно добавляли 1531 кг Lignin 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 наличие нерастворимого лигнина. Это может быть сделано путем проверки раствора на стеклянной пластине или на приборе Хегмана. Нерастворимый лигнин виден в виде мелких частиц в коричневом связующем. Во время стадии растворения раствор лигнина изменяет цвет с коричневого на блестящий черный. После полного растворения лигнина добавляли 1 л пеногасящего агента (Skumdaemper 11-10 от NCA-Verodan). Температуру партии поддерживали при 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.

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

60 г этого окисленного лигнина (18,2% твердых веществ) смешивали с 1,4 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 2,8 г PEG200 (100% твердых веществ). Добавляли 0,6 г силан (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 17,4 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для тестирования механических свойств в испытаниях брусков.

Композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением.

В дальнейшем входные номера примера связующего соответствуют входным номерам, используемым в табл. 1-1 - 1-6.

Содержание групп карбоновой кислоты во всех лигносульфонатах, используемых для связующих по настоящему изобретению, измеряли с помощью <sup>31</sup>P ЯМР и оно находилось в диапазоне от 0,05 до 0,6 ммоль/г в пересчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов для всех примеров.

Пример 2.

К 30,0 г раствора лигносульфоната (50% твердых веществ) добавляли 0,4 г NH<sub>4</sub>OH (24,7%) и смешивали с последующим добавлением 1,9 г Primid XL552 (100% твердых веществ), и смешивали. Наконец, добавляли 0,7 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 64,3 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для тестирования механических свойств в испытаниях брусков.

Пример 11.

К 30,0 г раствора лигносульфоната (50% твердых веществ) добавляли 0,4 г NH<sub>4</sub>OH (24,7%) и смешивали с последующим добавлением 2,1 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 3,4 г PEG 200 (100% твердых веществ), и смешивали. Наконец, добавляли 0,7 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 61,8 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для тестирования механических свойств в испытаниях брусков.

Пример 15.

К 30,0 г раствора лигносульфоната (50% твердых веществ) добавляли 0,4 г NH<sub>4</sub>OH (24,7%) и смешивали с последующим добавлением 2,9 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 3,4 г PEG 200 (100% твердых веществ), и смешивали. Наконец, добавляли 0,8 г силан (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 67 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для тестирования механических свойств в испытаниях брусков.

Пример 30.

К 30,0 г раствора лигносульфоната (50% твердых веществ) добавляли 0,4 г NH<sub>4</sub>OH (24,7%) и смешивали с последующим добавлением 2,9 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 3,4 г 1,1,1-трис-(гидроксиметил)пропана (100% твердых веществ), и смешивали. Наконец, добавляли 0,8 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 67 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для тестирования механических свойств в испытаниях брусков.

Пример 33.

К 100,0 г раствора лигносульфоната (50% твердых веществ) добавляли 0,3 г KOH в виде гранул и смешивали с последующим добавлением 10,8 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 11,3 г PEG 200 (100% твердых веществ), и смешивали. Наконец, добавляли 2,6 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 228 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для тестирования механических свойств в испытаниях брусков.

Пример 41.

К 30,0 г раствора лигносульфоната (50% твердых веществ) добавляли 0,4 г NH<sub>4</sub>OH (24,7%) и смешивали с последующим добавлением 1,9 г Primid XL552 (100% твердых веществ) и 1,7 г PEG 200 (100% твердых веществ) и 1,7 г мочевины (100% твердых веществ), и смешивали. Наконец, добавляли 0,7 г силана (Momentive VS-142, активность 40%, 10% в воде) и 60,5 г воды, и смешивали с получением 15% твердых веществ, а затем использовали для тестирования механических свойств в испытаниях брусков.

В табл. 1.1-1.6 представлены механические свойства. Для упрощения количества всех остальных компонентов пересчитаны на 100 г сухого лигнина.

Как видно из табл. 1.1, комбинация сшивающего агента (Primid XL 552) и пластификатора (PEG

200) требуется для достижения высоких механических свойств (прочность в не подвергнутом старению состоянии и после подвергания старению в испытаниях брусков), которые находятся на уровне, сравнимом с эталонным связующим (11 и 15 против 2 и 9 против эталонного связующего).

В табл. 1.2 и 1.3 показано, что можно использовать разные пластификаторы (13 и 15 против 30) или комбинацию пластификаторов (34 против 41), и что PEG 200 является предпочтительным пластификатором.

В табл. 1.4 показано, что добавление силана может помочь достичь прочности после старения, находящейся на том же уровне, что и эталонные связующие.

В табл. 1.5 показано, что связующее имеет высокую прочность без присутствия основания, но что непостоянное основание (NH<sub>4</sub>OH) или постоянное основание (KOH) может быть добавлено в состав для защиты производственного оборудования от коррозии без значительных изменений прочности.

В табл. 1.6 показано, что можно использовать различные лигносульфонаты.

В целом это означает, что мы можем производить продукт из минеральной ваты на основе композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, с высоким содержанием возобновляемого материала на основе лигнина, который имеет механические свойства, сравнимые с эталонными системами, и может быть получен более простым и менее затратным способом.

Таблица 1.1

Композиция связующего	Эталонное связующее (фенолформальдегидная смола, модифицированная мочевиной, PUF-резол)	Эталонное связующее (на основе окисленного щелочью лигнина)	1	2	8	9	10	11	15
Лигносульфонат аммония (г сухого лигнина)			100	100	100	100	100	100	100
Лигносульфонат аммония и кальция (г сухого лигнина)									
PEG 200 (г)			0	0	23	40	23	23	23
1,1,1 трис(гидроксиэтил)пропан (г)									
мочевина (г)									
NH <sub>4</sub> OH (г)			0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
KOH (г)									
Primid XL552 (г)			0	14	0	0	7	14	20
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе активности 40%			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Свойства связующего									
Механическая прочность, не подвергнутые старению (Н, испытания брусков)	350	270	60	280	70	150	110	230	320
Механическая прочность, подвергнутые старению (Н, испытания брусков)	150	130	0	50	20	40	50	140	130
Температура отверждения, °C	200	225	225	225	225	225	225	225	225

Таблица 1.2

Композиция связующего	12	13	15	26	27	28	29	30
Лигносульфат аммония (г сухого лигнина)	100	100	100	100	100	100	100	100
Лигносульфат аммония и кальция (г сухого лигнина)								
PEG 200 (г)	23	23	23					
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)				23	23	40	23	23
мочевина (г)								
Primid XL552 (г)	13	13	20	0	0	0	20	20
NH <sub>4</sub> OH (г)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
KOH (г)								
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе активности 40%	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5
Свойства связующего								
Механическая прочность, не подвергнутые старению (Н), испытания брусков	250	250	320	80	90	90	200	210
Механическая прочность, подвергнутые старению (Н), испытания брусков	30	110	130	10	10	20	60	100
Температура отверждения, °С	225	225	225	225	225	225	225	225

Таблица 1.3

Композиция связующего	34	36	39	40	41
Лигносульфат аммония (г сухого лигнина)	100	100	100	100	100
Лигносульфат аммония и кальция (г сухого лигнина)					
PEG 200 (г)	23	12	4,5	0	12
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)					
мочевина (г)					12
Primid XL552 (г)	13	13	13	13	13
NH <sub>4</sub> OH (г)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
KOH (г)					
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе активности 40%	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Свойства связующего					
Механическая прочность, не подвергнутые старению (Н), испытания брусков	150	150	140	60	135
Механическая прочность, подвергнутые старению (Н), испытания брусков	60	50	40	20	40
Температура отверждения, °С	225	225	225	225	225

Таблица 1.4

Композиция связующего	12	13	14	15	29	30
Лигносulfонат аммония (г сухого лигнина)	100	100	100	100	100	100
Лигносulfонат аммония и кальция (г сухого лигнина)						
PEG 200 (г)	23	23	23	23		
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)					23	23
мочевина (г)						
Primid XL552 (г)	13	13	20	20	20	20
NH <sub>4</sub> OH (г)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
KOH (г)						
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе активности 40%	0	0,5	0	0,5	0	0,5
Свойства связующего						
Механическая прочность, не подвергнутые старению (Н), испытания брусков						
	250	250	380	320	200	210
Механическая прочность, подвергнутые старению (Н), испытания брусков						
	30	110	40	130	60	100
Температура отверждения, °С						
	225	225	225	225	225	225

Таблица 1.5

Композиция связующего	31	32	33
Лигносulfонат аммония (г сухого лигнина)	100	100	100
Лигносulfонат аммония и кальция (г сухого лигнина)			
PEG 200 (г)	23	23	23
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)			
мочевина (г)			
Primid XL552 (г)	22	22	22
NH <sub>4</sub> OH (г)	0	1,0	0
KOH (г)	0	0	0,6
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе активности 40%	0,5	0,5	0,5
Свойства связующего			
Механическая прочность, не подвергнутые старению (Н), испытания брусков			
	330	300	290
Механическая прочность, подвергнутые старению (Н), испытания брусков			
	160	120	130
Температура отверждения, °С			
	225	225	225

Таблица 1.6

Композиция связующего	11	15	45	46
Лигносulfонат аммония (г сухого лигнина)	100	100		
Лигносulfонат аммония и кальция (г сухого лигнина)			100	100
PEG 200 (г)	23	23	23	23
1,1,1 трис(гидроксиметил)пропан (г)				
мочевина (г)				
Primid XL552 (г)	13	20	13	20
NH <sub>4</sub> OH (г)	0,8	0,8	0,8	0,8
KOH (г)				
Momentive VS 142 (% твердых веществ связующего), на основе активности 40%	0,5	0,5	0,5	0,5
Свойства связующего				
Механическая прочность, не подвергнутые старению (Н), испытания брусков	230	320	210	300
Механическая прочность, подвергнутые старению (Н), испытания брусков	140	130	120	130
Температура отверждения, °С	225	225	225	225

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, находящиеся в контакте со связующим, полученным в результате отверждения водной композиции связующего, свободной от фенола и формальдегида, содержащей:

компонент (i) в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов с содержанием групп карбоновой кислоты от 0,03 до 1,4 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов;

компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов;

компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей,

причем компонент (i) находится в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее менее 1,4 групп на макромолекулу с учетом среднечисленной молекулярной массы компонента (i),

при условии, что водная композиция связующего не содержит сшивающий агент, выбранный из эпокси соединений с молекулярной массой Mw, составляющей 500 или менее;

карбонильных соединений, выбранных из альдегидов, карбонильных соединений формулы R-[C(O)R<sub>1</sub>]<sub>x</sub>,

в которой R представляет насыщенный или ненасыщенный и линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал, радикал, включающий одно или более ароматических ядер, состоящих из 5 или 6 атомов углерода, радикал, включающий один или более ароматических гетероциклов, содержащих 4 или 5 атомов углерода, и атом кислорода, азота или серы, при этом радикал R может содержать другие функциональные группы,

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

x варьируется от 1 до 10,

полиаминов.

2. Изделие из минерального волокна по п.1, в котором компонент (i) имеет содержание групп карбоновой кислоты от 0,05 до 0,6 ммоль/г в расчете на сухую массу лигносульфонатных лигнинов.

3. Изделие из минерального волокна по п.1 или 2, в котором компонент (i) находится в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, имеющих среднее содержание групп карбоновой кислоты, составляющее менее 1,1 групп на макромолекулу с учетом среднечисленной молекулярной массы компонента (i), например, менее 0,7, например менее 0,4.

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

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

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

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

8. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором водная композиция связующего содержит добавленный сахар в количестве от 0 до менее чем 5 мас.% в расчете на массу лигносульфоната и сахара.

9. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором водная композиция связующего содержит компонент (i) в количестве от 50 до 98 мас.%, таком как от 65 до 98 мас.%, таком как от 80 до 98 мас.%, в расчете на сухую массу компонентов (i) и (ii).

10. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, содержащее компонент (ii) в количестве от 1 до 50 мас.%, таком как от 4 до 20 мас.%, таком как от 6 до 12 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

11. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором компонент (iii) содержит один или более пластификаторов с температурой кипения 100-380°C, более предпочтительно 120-300°C, более предпочтительно 140-250°C.

12. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором компонент (iii) содержит один или более полиэтиленгликолей со средней молекулярной массой от 150 до 50000 г/моль, в частности от 150 до 4000 г/моль, более конкретно от 150 до 1000 г/моль, предпочтительно от 150 до 500 г/моль, более предпочтительно от 200 до 400 г/моль.

13. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором 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).

14. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, содержащее дополнительный компонент (iv) в форме одного или более агентов сочетания, таких как органофункциональные силаны.

15. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащее компонент (v) в форме одного или более компонентов, выбранных из группы оснований, таких как аммиак, таких как гидроксиды щелочных металлов, такие как KOH, таких как гидроксиды щелочноземельных металлов, такие как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , такие как  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , таких как амины или любые их соли.

16. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, содержащее дополнительный компонент в форме мочевины, в частности, в количестве от 5 до 40 мас.%, таком как от 10 до 30 мас.%, таком как от 15 до 25 мас.%, в расчете на сухую массу компонента (i).

17. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, содержащее дополнительный компонент (vi) в форме одного или более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов.

18. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, которое не содержит окисленный аммиаком лигнин (AOL).

19. Применение лигнинового компонента в форме одного или более лигносульфонатных лигнинов, обладающих свойствами компонента (i) в соответствии с любым из пп.1-7, для изготовления свободной от фенола и формальдегида композиции связующего для минеральной ваты.

