

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047923**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.09.27**

(21) Номер заявки  
**202292822**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.04.01**

(51) Int. Cl. **C03C 25/00** (2018.01)  
**C03C 25/28** (2018.01)  
**C03C 25/32** (2018.01)

---

(54) **ИЗДЕЛИЕ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ВАТЫ С НИЗКИМ УРОВНЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ  
ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

---

(31) **PCT/EP2020/059660**

(32) **2020.04.03**

(33) **EP**

(43) **2023.01.12**

(86) **PCT/EP2021/058725**

(87) **WO 2021/198474 2021.10.07**

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

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

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

(56) **WO-A1-2016120576  
FR-A1-2976584**

---

(57) Настоящее изобретение относится к изделию из минерального волокна с низким выделением при высокой температуре, которое является пригодным для термоизоляции.

**047923**  
**B1**

**047923**  
**B1**

**047923**

**B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

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

### Уровень техники

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

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

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

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

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

При высокотемпературных применениях изделие из минерального волокна может выделять органические компоненты, происходящие из связующего, в случае использования при таких высоких температурах, особенно в случае первого использования при таких температурах и/или при использовании в течение коротких интервалов времени при таких температурах. Высокотемпературное применение встречается, например, когда изделие из минерального волокна применяют в качестве теплоизоляции для труб и оборудования на электростанциях, где температуры от 400°C до 500°C не являются чем-то необычным. Другим высокотемпературным применением является использование изделия из минерального волокна в качестве теплоизоляции печей, при этом изделие может быть использовано до его максимальной рабочей температуры, например, 600°C или 650°C, или даже 700°C.

Особой проблемой в этом отношении является выделение вредной изоциановой кислоты (ICA) из изделий из минерального волокна, в частности, из изделий, содержащих наполненную мочевиной фенольную смолу или другие смолы, или связующие, содержащие мочевины. Добавление мочевины или других содержащих азот соединений является общепринятым способом достижения лучшей огнестойкости и термической стабильности при высоких температурах в изделиях из минеральной ваты.

Химическая формула изоциановой кислоты представляет собой HNCO.

Значительная часть выделения ICA из изделий из минерального волокна может быть обусловлена использованием мочевины или производных мочевины в композиции связующего. Выделение ICA может привести к проблемам, связанным со здоровьем, и имеется существующее и предлагаемое законодательство, направленное на снижение или устранение выделений ICA, исходящих от изделий из минерального волокна во время установки и использования, а также при производстве изделий из минерального волокна.

Другими химическими компонентами, представляющими интерес с точки зрения термического выделения, могут быть цианистый водород (HCN), аммиак (NH<sub>3</sub>) и NO<sub>x</sub>, а также другие содержащие азот соединения.

Далее изобретение будет описано с помощью двух альтернативных вариантов, а именно альтернативного варианта А и альтернативного варианта В.

#### **Альтернативный вариант А (с первого по четвертый аспект изобретения)**

##### **Раскрытие изобретения**

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение изделия из минерального волокна, которое лучше подходит для высокотемпературного применения, экономично производится и использует возобновляемые материалы в качестве исходных продуктов для изготовления водной композиции связующего.

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

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение способа транспортировки среды по трубе при высоких температурах.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1500 частей на миллион (ppm) изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения обеспечено применение изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при температуре по меньшей мере 300°C, предпочтительно в качестве теплоизоляционного изделия, при этом необязательно при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1500 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения обеспечен способ транспортировки среды, включающий стадии, на которых

- a) покрывают трубу изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции трубы, и
- b) осуществляют транспортировку среды по трубе,

при этом изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, используют в качестве теплоизоляции трубы, причем необязательно при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1500 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения обеспечена труба, покрытая изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом необязательно при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1500 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно использовать изделие из минерального волокна в высокотемпературных применениях с низкими выделениями ICA или даже без выделений ICA, когда для изделия из минерального волокна используют композицию связующего на основе окисленного лигнина.

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

Изделие из минерального волокна по изобретению содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1500 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, предпочтительно менее 1000 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, более предпочтительно менее 750 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду.

Нагретое изделие из минерального волокна содержит отвержденную композицию связующего. Что касается "грамм твердого содержимого", то твердое содержимое (LOI) относится к количеству органического материала (потеря при прокаливании) в изделии из минерального волокна. Это твердое содержимое обычно относится к отвержденной композиции связующего и необязательно гидрофобным агентам и/или пропитывающим маслам, содержащимся в изделии из минерального волокна.

Когда изделие из минерального волокна, которое содержит отвержденную композицию связующего, подвергают нагреванию при определенной температуре и проводят количественный анализ отходя-

щих газов на содержание изоциановой кислоты (ICA) с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), результатом является показатель количества выделившейся ICA. Этот показатель означает количество выделившейся ICA по отношению к количеству отвержденной композиции связующего в подвергнутом испытанию изделии из минерального волокна.

Скорости выделения ICA и других заданных отходящих газов определяют в соответствии с Протоколом I, как описано ниже, для стандартизации, чтобы получить сопоставимые данные для различных изделий, испытанных при разных температурах. Следует отметить, что полученные данные напрямую не сопоставимы по количеству со скоростями выделения, определяемыми для этих изделий при реализации в системе технической изоляции у конечного потребителя с конкретными условиями на месте. Например, в реальной установке у конечного потребителя изделие не будет разрушено, и связующее в изделии из минерального волокна не будет сгорать полностью, как в Протоколе I, описанном ниже. Фактически значения, полученные с помощью этого Протокола I, соответствуют наихудшему случаю как в отношении количества, так и в отношении времени выделения. Таким образом, ожидается, что выделения из изделий будут ниже и выделяться с более низкой скоростью (2-48 ч для достижения устойчивого состояния), тогда как этот Протокол I имеет устойчивое состояние менее чем через 2 ч в реальной установке по сравнению со значениями, полученными в этом исследовании. Однако можно легко предположить, что изделия из минерального волокна, демонстрирующие более низкую скорость выделения по сравнению с другими изделиями в соответствии с описанным Протоколом I, также будут иметь более низкую скорость выделения в реальной установке у конечного потребителя.

Измерения выделений из различных изделий из минеральной ваты обычно проводят путем тщательных испытаний в сторонних институтах, таких как RISE в Швеции, с использованием комбинации испытания различных материалов разной толщины для определения зависимости толщины изоляции от кривых выделения путем количественного определения по сигналам пламенно-ионизационного детектора (FID) и измерений инфракрасной (IR) спектроскопии выделяемых газов, таких как CO, NH<sub>3</sub>, HCN, NO<sub>x</sub> и ICA.

Для целей настоящего изобретения, альтернативный вариант A, количество выделяющейся ICA измеряют в соответствии с Протоколом I, описанным ниже. Внутренние измерения в соответствии с указанным Протоколом I выполняли на различных измельченных изделиях из минеральной ваты, чтобы исключить обсуждение толщины и пористости. Эти эксперименты проводили в изготовленной на заказ эмиссионной камере (трубчатой печи), в которой материалы нагревались до определенных температурных точек в течение определенного времени. Во время этих экспериментов воздух пропускали через камеру с определенным расходом и отбирали пробы для количественного определения различных соединений. Было протестировано четыре разных температуры (250°C, 350°C, 450°C и 600°C), и количество выделившихся газов определяли с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Подробная информация о Протоколе I приведена ниже в экспериментальной части.

Предпочтительно, чтобы изделие из минерального волокна по изобретению также демонстрировало низкие выделения других отходящих газов, таких как NH<sub>3</sub>, HCN и/или NO<sub>x</sub>, когда изделие из минерального волокна, содержащее отвержденную композицию связующего, подвергают нагреванию.

В предпочтительном варианте осуществления при нагревании изделия из минерального волокна по изобретению до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 2500 ppm, такое как менее 2000 ppm, такое как менее 1500 ppm NH<sub>3</sub> на грамм твердого содержимого в секунду, и/или при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 2000 ppm, такое как менее 1500 ppm, такое как менее 1000 ppm HCN на грамм твердого содержимого в секунду.

Для целей настоящего изобретения количество отходящих газов NH<sub>3</sub>, HCN и/или NO<sub>x</sub> может быть измерено в соответствии с тем же Протоколом I, описанным ниже. Конечно, анализ газа с помощью FTIR в этом случае направлен на соединение, подлежащее определению.

Изделия из минерального волокна по изобретению являются пригодными для высокотемпературных применений, а также в отношении термостойкости. В частности, изделия из минерального волокна по изобретению могут быть использованы для применений с максимальными рабочими температурами по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C. Таким образом, изделие из минерального волокна по изобретению обычно удовлетворяет условиям максимальной рабочей температуры (Maximum Service Temperature, MST), составляющей по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C в соответствии с испытанием плиты на максимальную рабочую температуру согласно EN 14706:2012. MST не связана с термическим разложением и отходящими газами, а относится к механической прочности.

Как правило, неотвержденная композиция связующего представляет собой водную композицию связующего. В предпочтительном варианте осуществления связующие в соответствии с настоящим изобретением свободны от формальдегида.

Для целей настоящего изобретения термин "свободны от формальдегида" определяется для характеристики изделия из минеральной ваты, в котором выделение формальдегида из изделия из минеральной ваты составляет менее 5 мкг/м<sup>2</sup>/ч, предпочтительно ниже 3 мкг/м<sup>2</sup>/ч. Предпочтительно испытание

проводят в соответствии с ISO 16000 для испытаний на выделение альдегидов.

Неотвержденная композиция связующего для изготовления изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит один или более окисленных лигнинов в качестве компонента (i).

Компонент (i).

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

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

На фиг. 1 показан участок возможной структуры лигнина.

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

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

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

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

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

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

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

Еще одной группой лигнинов, которые становятся доступными, являются лигнины, полученные в процессах биологической переработки, в которых углеводы отделяются от лигнина с помощью химических или биохимических процессов с получением фракции, богатой углеводами. Этот оставшийся лигнин называют лигнином биологической переработки. Биоперерабатывающие заводы нацелены на производство энергии и заменителей для продуктов, получаемых из ископаемого топлива и нефтехимических

продуктов, а также лигнина. Лигнин, полученный в результате этого процесса, обычно считается малоценным продуктом или даже отходом, который в основном используется для термического сжигания или в качестве низкокачественного корма, или утилизируется иным образом.

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

Преыдушие попытки использовать лигнин в качестве основного соединения для композиций связующего для минеральных волокон не увенчались успехом, поскольку оказалось трудно найти подходящие сшивающие агенты, которые позволили бы достичь желаемых механических свойств отвержденного изделия из минеральной ваты и в то же время избежать вредных и/или вызывающих коррозию компонентов. В настоящее время лигнин используется для замены химических веществ, полученных из нефти, таких как фенол в фенольных смолах, в связующих или в битуме. Он также используется в качестве добавки к цементу и бетону, а в некоторых аспектах в качестве диспергаторов.

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

Было обнаружено, что путем использования окисленных лигнинов могут быть изготовлены композиции связующего для минеральных волокон, которые обеспечивают превосходные свойства изделия из минерального волокна и в то же время не требуют включения в композиции связующего компонентов для того, чтобы изделие из минерального волокна по изобретению можно было использовать в высокотемпературных применениях с низкими уровнями выделения ИСА или даже без выделения ИСА.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная композиция связующего, которая предпочтительно представляет собой водную композицию связующего, для получения изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов; компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов; необязательно компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

Компонент (ii).

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

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

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

Сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, представляют собой полимеры, содержащие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и, как правило, сшивающие агенты, 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 эпоксицированное масло на основе триглицерида жирной кислоты.

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

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловые полимеры с низкой  $T_g$ , таких как виниловые полимеры с низкой  $T_g$ , таких как полиэфир с низкой  $T_g$ , которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы.

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

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

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

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

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

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

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

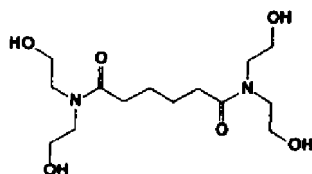
В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из крахмала, модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы (СМС).

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

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

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

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



Primid XL-552

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

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

Компонент (iii).

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

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

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

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

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

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

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

Считается, что эффективность этих пластификаторов в композиции связующего, предпочтительно в водной композиции связующего, в соответствии с настоящим изобретением связана с эффектом повышения подвижности окисленных лигнинов в процессе отверждения. Считается, что повышенная подвижность лигнинов или окисленных в процессе отверждения способствует эффективному 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 капролактон и полимеры на основе акрила со свободными карбоксильными группами.

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, такие как этоксилаты бутанола, такие как бутокситриглицоль.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что превосходные связующие свойства также могут быть достигнуты с помощью двухкомпонентной системы, которая содержит компонент (i) в форме одно-

го или более окисленных 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 эпоксицированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

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

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

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

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

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что превосходные связующие свойства, достигаемые 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, предпочтительно водная 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 композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит дополнительные компоненты.

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

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

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

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

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из группы, состоящей из органофункциональных силанов, таких как первичный или вторичный аминифункционализованные силаны, эпокси-

функционализованные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпоксифункционализованные силаны, метакрилатфункционализованные силаны, алкил- и арилфункционализованные силаны, мочевино-функционализованные силаны или винилфункционализованные силаны.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В одном варианте осуществления композиция связующего, предпочтительно водная композиция

связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит

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

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

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

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

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

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

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

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

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

компонента (iii) в форме одного или более пластификаторов;

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

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

необязательно компонента в форме мочевины;

необязательно компонента в форме более реакционноспособных или

нереакционноспособных силиконов;

необязательно углеводородного масла;

необязательно одного или более поверхностно-активных веществ;

воды.

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

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

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

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

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

необязательно компонента в форме мочевины;

необязательно компонента в форме более реакционноспособных или нерреакционноспособных силиконов;

необязательно углеводородного масла;

необязательно одного или более поверхностно-активных веществ;

воды.

Способ изготовления изделия из минерального волокна.

Изделие из минерального волокна по настоящему изобретению получают с помощью общепринятого способа изготовления изделия из минерального волокна путем связывания минеральных волокон композицией связующего. Соответственно, изделие из минерального волокна по настоящему изобретению предпочтительно получают с помощью способа, который включает стадии контактирования минеральных волокон с неотвержденной и предпочтительно водной композицией связующего, содержащей один или более окисленных лигнинов. В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная и предпочтительно водная композиция связующего содержит

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

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

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

Отверждение.

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в устройстве для отверждения.

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

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в течение времени от 30 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 процесс отверждения включает сушку под давлением. Давление может быть приложено путем продувки воздухом или газом смеси минеральных волокон и связующего.

Изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением

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

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

Композиция волокна/расплава.

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

Каменные волокна обычно содержат следующие оксиды в массовых процентах:

SiO<sub>2</sub>: от 30 до 51,

CaO: от 8 до 30,

MgO: от 2 до 25,

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

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

CaO+MgO: от 10 до 30.

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

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

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: по меньшей мере 12, 16 или 17; не более 30, 27 или 25,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SiO<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 ММVF представляет собой следующий, в 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 в массовых процентах:

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 в массовых процентах:

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% по массе изделия из связанного минерального волокна в расчете на сухое вещество.

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

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

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

При необходимости полотно из минерального волокна может быть подвергнуто приданию формы перед отверждением. Изделие из связанного минерального волокна, выходящее из печи для отверждения, может быть разрезано до желаемого размера, например, в форме мата.

В предпочтительном варианте осуществления изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением представляет собой теплоизоляционное изделие. Изделие из минерального волокна предпочтительно имеет форму предварительно сформированной секции трубы, прошивного мата или плиты.

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

Изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением обычно имеют плотность в диапазоне от 6 до 250 кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно от 20 до 200 кг/м<sup>3</sup>. Изделия из минерального во-

локна обычно имеют потери при прокаливании (LOI) в диапазоне от 0,25 до 18,0% или от 0,3 до 18,0%, предпочтительно от 0,5 до 8,0%. В предпочтительном варианте осуществления изделие из минерального волокна имеет потери при прокаливании (LOI) от 0,25 до 8,0% или от 0,3 до 8,0%, более предпочтительно от 0,25 до 6,0%.

Применение изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением.

Применение в соответствии с настоящим изобретением изделия из минерального волокна направлено на высокотемпературное применение. Высокотемпературное применение в настоящем документе означает применение изделия из минерального волокна при температуре по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, такой как по меньшей мере 450°C и/или до 700°C.

Соответственно, изобретение также относится к применению изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, причем неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при температуре по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, такой как по меньшей мере 450°C. Как правило, применение по изобретению осуществляется при температуре не выше 700°C, предпочтительно не выше 650°C.

В целом, предпочтительно, чтобы при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделялось менее 1500 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, более предпочтительно менее 1000 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, еще более предпочтительно менее 750 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду. Способ определения скорости выделения ICA описан ниже.

В предпочтительном варианте осуществления применения в соответствии с изобретением изделие из минерального волокна применяют в качестве теплоизоляционного изделия, более предпочтительно в качестве теплоизоляции труб.

Что касается применения по изобретению, предпочтительно, чтобы труба эксплуатировалась при высоких рабочих температурах, составляющих по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, например, по меньшей мере 450°C. Обычно температура составляет не более 700°C, предпочтительно не более 650°C.

Труба предпочтительно представляет собой металлическую трубу. В частности, трубу используют для транспортировки среды, такой как газ, пар или жидкость. Среда, транспортируемая по трубе, обычно представляет собой высокотемпературную среду, имеющую минимальную рабочую температуру, описанную выше.

Изделие из минерального волокна для применения в соответствии с изобретением может обладать всеми признаками, описанными выше для изделия из минерального волокна по изобретению, поэтому на него делается ссылка.

Способ транспортировки среды в соответствии с настоящим изобретением.

Изобретение также относится к способу транспортировки среды, включающему стадии, на которых

- a) покрывают трубу изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции трубы, и
- b) осуществляют транспортировку среды по трубе, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов.

В целом, предпочтительно, чтобы при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделялось менее 1500 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, такое как менее 1000 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, предпочтительно менее 750 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду. Способ определения скорости выделения ICA описан ниже.

В предпочтительном варианте осуществления транспортируемая среда имеет температуру по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, такую как по меньшей мере 450°C. Предпочтительно температура составляет не более 700°C, предпочтительно не более 650°C.

Среда, транспортируемая по трубе, может представлять собой, например, газ, пар или жидкость.

Изделие из минерального волокна, используемое в способе в соответствии с изобретением, может обладать всеми признаками, описанными выше для изделия из минерального волокна по изобретению, поэтому на него делается ссылка.

Труба с теплоизоляцией по настоящему изобретению.

Изобретение также относится к трубе, покрытой или обернутой изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов.

В целом, предпочтительно, чтобы при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделялось менее 1500 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, предпочтительно менее 1000 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, более предпочтительно менее 750 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм

твердого содержимого в секунду. Способ определения скорости выделения ИСА описан ниже.

Изделие из минерального волокна для покрытия трубы в соответствии с изобретением может обладать всеми признаками, которые были описаны выше для изделия из минерального волокна по изобретению, поэтому на него делается ссылка.

#### **Альтернативный вариант В (с пятого по восьмой аспект изобретения)**

##### **Раскрытие, изобретения**

Как указано выше, целью настоящего изобретения является обеспечение изделия из минерального волокна, которое лучше подходит для применения при высоких температурах, производится экономично и использует возобновляемые материалы в качестве исходных продуктов для изготовления водной композиции связующего.

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

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение способа транспортировки среды по трубе при высоких температурах.

В соответствии с пятым аспектом настоящего изобретения обеспечено изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 750 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца.

В соответствии с шестым аспектом настоящего изобретения обеспечено применение изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при температуре по меньшей мере 300°C, предпочтительно в качестве теплоизоляционного материала, при этом необязательно при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 750 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца.

В соответствии с седьмым аспектом настоящего изобретения обеспечен способ транспортировки среды, включающий стадии, на которых

- a) покрывают трубу изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции трубы, и
- b) осуществляют транспортировку среды по трубе, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов в качестве теплоизоляции трубы, при этом необязательно при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 750 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца.

В соответствии с восьмым аспектом настоящего изобретения обеспечена труба, покрытая изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом необязательно при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 750 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что можно применять изделие из минерального волокна в высокотемпературных применениях с низкими выбросами ИСА или даже без выбросов ИСА, когда для изделия из минерального волокна используется композиция связующего на основе окисленного лигнина.

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

Изделие из минерального волокна по изобретению содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при этом при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, предпочтительно менее 750 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее



500 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца.

Нагретое изделие из минерального волокна содержит отвержденную композицию связующего. Что касается "грамма образца", то грамм образца относится к массе образца, как определено в соответствии с Протоколом II, приведенным ниже.

Когда изделие из минерального волокна, которое содержит отвержденную композицию связующего, подвергают нагреванию при определенной температуре и проводят количественный анализ отходящих газов на содержание изоциановой кислоты (ICA) с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), результатом является показатель количества выделившейся ICA. Этот показатель принимается за количество выделившейся ICA по отношению к количеству отвержденной композиции связующего в тестируемом изделии из минерального волокна.

Общее выделение ICA и других указанных отходящих газов определяли в соответствии с Протоколом II, как описано ниже, для стандартизации, чтобы получить сопоставимые данные для различных продуктов, испытанных при разных температурах. Следует отметить, что полученные данные не сопоставимы напрямую по количеству с выделением, определенным для этих продуктов при реализации в системе технической изоляции у конечного потребителя с конкретными условиями на месте. Например, в реальной установке у конечного потребителя изделие не будет разрушено, и связующее в изделии из минерального волокна не сгорит полностью, как в Протоколе II, описанном ниже. В действительности значения, полученные с помощью этого Протокола II, соответствуют наихудшему случаю, как в отношении количества, так и в отношении времени выделения. Таким образом, ожидается, что выделения из изделий будут ниже и высвобожаться с более медленной скоростью (2-48 ч для достижения устойчивого состояния), тогда как этот Протокол II имеет устойчивое состояние менее чем через 2 ч на реальной установке по сравнению со значениями, полученными в этом исследовании. Однако можно легко предположить, что изделия из минерального волокна, показывающие более низкое общее выделение по сравнению с другими изделиями в соответствии с описанным Протоколом II, также будут иметь более низкое общее выделение в реальной установке у конечного пользователя.

Измерения выделений из различных изделий из минеральной ваты обычно выполняют путем тщательных испытаний в сторонних институтах, таких как RISE в Швеции, с использованием комбинации испытания различных материалов при различной толщине для определения зависимости толщины изоляции от кривых выделения путем количественного определения по сигналам FID и IR-измерений выделяемых газов, таких как CO, NH<sub>3</sub>, HCN, NO<sub>x</sub> и ICA.

Для целей настоящего изобретения, альтернативный вариант В, общее количество выделяемого газа ICA измеряют в соответствии с Протоколом II, описанным ниже. Внутренние измерения в соответствии с указанным Протоколом II выполняли на различных измельченных изделиях из минеральной ваты, чтобы исключить обсуждение толщины и пористости. Эти эксперименты проводили в изготовленной на заказ эмиссионной камере (трубчатой печи), в которой материалы нагревали до определенных температурных точек в течение определенного времени. Во время этих экспериментов воздух пропускали через камеру с определенной скоростью и отбирали пробы для количественного определения различных соединений. Были протестированы четыре различных температуры (250°C, 350°C, 450°C и 600°C), и количество выделившихся газов определяли с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Подробное описание Протокола II приведено ниже в экспериментальной части.

Предпочтительно, чтобы изделие из минерального волокна по изобретению также демонстрировало низкие выделения других отходящих газов, таких как NH<sub>3</sub>, HCN и/или NO<sub>x</sub>, когда изделие из минерального волокна, содержащее отвержденную композицию связующего, подвергают нагреванию.

В предпочтительном варианте осуществления при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 500 мкг HCN на грамм образца, такое как менее 250 мкг HCN на грамм образца, такое как менее 100 мкг HCN на грамм образца, такое как менее 50 мкг HCN на грамм образца.

Для целей настоящего изобретения общее количество выделившейся HCN может быть измерено в соответствии с тем же Протоколом II, описанным ниже. Конечно, анализ газа с помощью FTIR в этом случае направлен на соединение, подлежащее определению.

Изделия из минерального волокна по изобретению являются пригодными для высокотемпературных применений, также в отношении термостойкости. В частности, изделия из минерального волокна по изобретению можно использовать для применений с максимальными рабочими температурами по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C. Таким образом, изделие из минерального волокна по изобретению обычно удовлетворяет условиям максимальной рабочей температуры (MST), составляющей по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C в соответствии с испытанием плиты на максимальную рабочую температуру согласно EN 14706:2012. MST не связана с термическим разложением и отходящими газами, а относится к механической прочности.

Как правило, неотвержденная композиция связующего представляет собой водную композицию связующего. В предпочтительном варианте осуществления связующие в соответствии с настоящим изо-

бретением свободны от формальдегида.

Для целей настоящего изобретения термин "свободно от формальдегида" определяется для характеристики изделия из минеральной ваты, в котором выделение формальдегида из изделия из минеральной ваты составляет менее 5 мкг/м<sup>2</sup>/ч, предпочтительно менее 3 мкг/м<sup>2</sup>/ч. Предпочтительно испытание проводят в соответствии с ISO 16000 для испытаний на выделение альдегидов.

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

Компонент (i).

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

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

На фиг. 1 показан участок возможной структуры лигнина.

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

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

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

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

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

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

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

Еще одной группой лигнинов, которые становятся доступными, являются лигнины, полученные в

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

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

Преыдушие попытки использовать лигнин в качестве основного соединения для композиций связующего для минеральных волокон не увенчались успехом, поскольку оказалось трудно найти подходящие сшивающие агенты, которые позволили бы достичь желаемых механических свойств отвержденного изделия из минеральной ваты и в то же время избежать вредных и/или вызывающих коррозию компонентов. В настоящее время лигнин используется для замены химических веществ, полученных из нефти, таких как фенол в фенольных смолах, в связующих или в битуме. Он также используется в качестве добавки к цементу и бетону, а в некоторых аспектах в качестве диспергатора.

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

Было обнаружено, что путем использования окисленных лигнинов могут быть изготовлены композиции связующего для минеральных волокон, которые обеспечивают превосходные свойства изделия из минерального волокна и в то же время не требуют включения компонентов в композиции связующего, чтобы изделие из минерального волокна по изобретению можно было использовать в высокотемпературных применениях с низкими уровнями выброса ICA или даже без выброса ICA.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная композиция связующего, которая предпочтительно представляет собой водную композицию связующего, для получения изделия из мине-

рального волокна в соответствии с настоящим изобретением содержит компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов; компонент (ii) в форме одного или более сшивающих агентов; необязательно компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов. Компонент (ii).

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

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

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

Сшивающие агенты, содержащие оксазолиновые группы, представляют собой полимеры, содержащие одну или более оксазолиновых групп в каждой молекуле, и, как правило, сшивающие агенты, 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 эпоксирированное масло на основе триглицерида жирной кислоты.

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

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

В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловые полимеры с низкой  $T_g$ , таких как виниловые полимеры с низкой  $T_g$ , таких как полиэфир с низкой  $T_g$ , которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы.

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

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

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

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

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

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

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

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

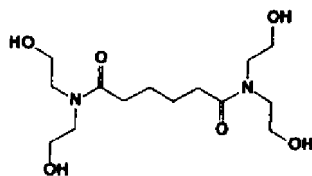
В одном варианте осуществления компонент (ii) представляет собой один или более сшивающих агентов в форме многофункциональных карбодиимидов.

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

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

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

следующую структуру:



Primid XL-552

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

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

Компонент (iii).

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

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

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

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

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

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

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

Считается, что эффективность этих пластификаторов в композиции связующего, предпочтительно в водной композиции связующего в соответствии с настоящим изобретением связана с эффектом повышения подвижности окисленных лигнинов в процессе отверждения. Считается, что повышенная подвижность лигнинов или окисленных в процессе отверждения способствует эффективному 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 капролактон и полимеры на основе акрила со свободными карбоксильными группами.

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из алкоксилатов, таких как этоксилаты, такие как этоксилаты бутанола, такие как бутокситриглицоль.

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

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

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iii) выбран из одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, 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, дистеарилдиметиламмония хлорид.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что превосходные связующие свойства также могут

быть достигнуты с помощью двухкомпонентной системы, которая содержит компонент (i) в форме одного или более окисленных лигнинов 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 эпоксирированных масел на основе триглицеридов жирных кислот.

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

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

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

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

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что превосходные связующие свойства, достигаемые 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, предпочтительно водная 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 композиция связующего, предпочтительно водная композиция связующего, используемая в соответствии с настоящим изобретением, содержит дополнительные компоненты.

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

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

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

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

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

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

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

В одном варианте осуществления компонент (iv) выбран из группы, состоящей из органофункциональных

нальных силанов, таких как первичные или вторичные аминифункционализованные силаны, эпокси-функционализованные силаны, такие как полимерные или олигомерные эпоксифункционализованные силаны, метакрилат-функционализованные силаны, алкил- и арилфункционализованные силаны, мочевино-функционализованные силаны или винилфункционализованные силаны.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

компонента (iii) в форме одного или более пластификаторов;

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

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

необязательно компонента в форме мочевины;

необязательно компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;

необязательно углеводородного масла;

необязательно одного или более поверхностно-активных веществ;

воды.

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

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

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

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

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

необязательно компонента в форме мочевины;

необязательно компонента в форме более реакционноспособных или нереакционноспособных силиконов;

необязательно углеводородного масла;

необязательно одного или более поверхностно-активных веществ;

воды.

Способ изготовления изделия из минерального волокна.

Изделие из минерального волокна по настоящему изобретению получают с помощью общепринятого способа изготовления изделия из минерального волокна путем связывания минеральных волокон композицией связующего. Соответственно, изделие из минерального волокна по настоящему изобретению предпочтительно получают с помощью способа, который включает стадии контактирования минеральных волокон с неотвержденной и предпочтительно водной композицией связующего, содержащей один или более окисленных лигнинов. В предпочтительном варианте осуществления неотвержденная и пред-

почтительно водная композиция связующего содержит

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

Отверждение.

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в устройстве для отверждения.

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

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

В одном варианте осуществления отверждение происходит в течение времени от 30 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 процесс отверждения включает сушку под давлением. Давление может быть приложено путем продувки воздухом или газом смеси минеральных волокон и связующего.

Изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением.

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

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

Каменные волокна обычно содержат следующие оксиды в массовых процентах:

SiO<sub>2</sub>: от 30 до 51,

CaO: от 8 до 30,

MgO: от 2 до 25,

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

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

CaO+MgO: от 10 до 30.

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

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

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: по меньшей мере 12, 16 или 17; не более 30, 27 или 25,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SiO<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, в 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 в массовых процентах:

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 в массовых процентах:

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 фибрилляции минерального расплава на находящиеся в воздухе минеральные волокна. Водную композицию связующего обычно наносят в количестве от 0,1 до 18%, предпочтительно от 0,2 до 8% по массе изделия из связанного минерального волокна в расчете на сухое вещество.

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

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

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

При необходимости полотно из минерального волокна может быть подвергнуто приданию формы перед отверждением. Изделие из связанного минерального волокна, выходящее из печи для отверждения, может быть разрезано до желаемого размера, например, в форме мата.

В предпочтительном варианте осуществления изделие из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением представляет собой теплоизоляционное изделие. Изделие из минерального волокна предпочтительно имеет форму предварительно сформированной секции трубы, прошивного мата или плиты.

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

форму листа.

Изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением обычно имеют плотность в диапазоне от 6 до 250 кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно от 20 до 200 кг/м<sup>3</sup>. Изделия из минерального волокна обычно имеют потери при прокаливании (LOI) в диапазоне от 0,25 до 18,0% или от 0,3 до 18,0%, предпочтительно от 0,5 до 8,0%. В предпочтительном варианте осуществления изделие из минерального волокна имеет потери при прокаливании (LOI) от 0,25 до 8,0% или от 0,3 до 8,0%, более предпочтительно от 0,25 до 6,0%.

Применение изделия из минерального волокна в соответствии с настоящим изобретением

Применение в соответствии с настоящим изобретением изделия из минерального волокна направлено на высокотемпературное применение. Высокотемпературное применение в настоящем документе означает применение изделия из минерального волокна при температуре по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, такой как по меньшей мере 450°C и/или до 700°C.

Соответственно, изобретение также относится к применению изделия из минерального волокна, содержащего минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, причем неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов, при температуре по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, такой как по меньшей мере 450°C. Как правило, применение по изобретению осуществляется при температуре не выше 700°C, предпочтительно не выше 650°C.

В целом, предпочтительно, чтобы при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделялось менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, предпочтительно менее 750 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца. Способ определения общего выделения ICA описан ниже.

В предпочтительном варианте осуществления применения в соответствии с изобретением изделие из минерального волокна применяют в качестве теплоизоляционного изделия, более предпочтительно в качестве теплоизоляции труб.

Что касается применения по изобретению, предпочтительно, чтобы труба эксплуатировалась при высоких рабочих температурах, составляющих по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, например, по меньшей мере 450°C. Обычно температура составляет не более 700°C, предпочтительно не более 650°C.

Труба предпочтительно представляет собой металлическую трубу. В частности, трубу используют для транспортировки среды, такой как газ, пар или жидкость. Среда, транспортируемая по трубе, обычно представляет собой высокотемпературную среду, имеющую минимальную рабочую температуру, описанную выше.

Изделие из минерального волокна для применения в соответствии с изобретением может обладать всеми признаками, описанными выше для изделия из минерального волокна по изобретению, поэтому на него делается ссылка.

Способ транспортировки среды в соответствии с настоящим изобретением

Изобретение также относится к способу транспортировки среды, включающему стадии, на которых

- a) покрывают трубу изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции трубы,
- b) осуществляют транспортировку среды по трубе, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего содержит один или более окисленных лигнинов.

В целом, предпочтительно, чтобы при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделялось менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, предпочтительно менее 750 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца. Способ определения общего выделения ICA описан ниже.

В предпочтительном варианте осуществления транспортируемая среда имеет температуру по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, такую как по меньшей мере 450°C. Предпочтительно температура составляет не более 700°C, предпочтительно не более 650°C.

Среда, транспортируемая по трубе, может представлять собой, например, газ, пар или жидкость.

Изделие из минерального волокна, используемое в способе в соответствии с изобретением, может обладать всеми признаками, описанными выше для изделия из минерального волокна по изобретению, поэтому на него делается ссылка.

Труба с теплоизоляцией по настоящему изобретению.

Изобретение также относится к трубе, покрытой или обернутой изделием из минерального волокна в качестве теплоизоляции, при этом изделие из минерального волокна содержит минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, при этом неотвержденная композиция связующего

содержит один или более окисленных лигнинов.

В целом, предпочтительно, чтобы при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделялось менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, предпочтительно менее 750 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ICA) на грамм образца. Способ определения общего выделения ICA описан ниже.

Изделие из минерального волокна для покрытия трубы в соответствии с изобретением может обладать всеми признаками, которые были описаны выше для изделия из минерального волокна по изобретению, поэтому на него делается ссылка.

Окисленные лигнины, которые можно использовать в качестве компонента композиции связующего, предпочтительно водной композиции связующего, для минеральных волокон в соответствии с настоящим изобретением, как для альтернативного варианта А, так и для альтернативного варианта В, описанных выше, и способ получения таких окисленных лигнинов.

Далее описаны окисленные лигнины, которые можно использовать в качестве компонента композиции связующего, и способы их получения.

#### Способ I получения окисленных лигнинов

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

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

Компонент (а).

Компонент (а) содержит один или более лигнинов.

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

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

Компонент (b).

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

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

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

Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшенные свойства стабильности дериватизированных лигнинов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, по меньшей мере частично обусловлены тем фактом, что аммиак является летучим соединением и, следовательно, испаряется из конечного изделия или может быть легко удален и использован повторно. В противоположность этому оказалось, что трудно удалить остаточные количества гидроксидов щелочных металлов, используемых в ранее известном способе окисления.

Тем не менее, в способе в соответствии с настоящим изобретением может быть выгодно, чтобы компонент (b), помимо аммиака, одного или более аминовых компонентов и/или любых их солей, также содержал сравнительно небольшое количество гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, такого как гидроксид натрия и/или гидроксид калия. В вариантах осуществления, в которых компонент (b) содержит гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов, такие как гидроксид натрия и/или гидроксид калия, в качестве компонента в дополнение к аммиаку, одному или более аминовым компонентам и/или любым их солям, количество гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов обычно является незначительным, таким как от 5 до 70 массовых частей, таким как от 10 до 20 массовых частей гидроксида щелочного и/или щелочноземельного металла, в расчете на аммиак.

Компонент (с).

В способе в соответствии с настоящим изобретением компонент (с) содержит один или более окис-

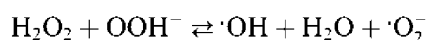
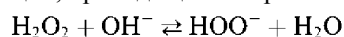
ляющих агентов.

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

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

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

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



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

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

Дополнительные компоненты.

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

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

Массовые соотношения компонентов.

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

В одном варианте осуществления

компонент (a) содержит один или более лигнинов; компонент (b) содержит аммиак;

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

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

Способ.

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

В одном варианте осуществления способ включает следующие стадии:

стадию обеспечения компонента (a) в форме водного раствора и/или дисперсии одного или более лигнина, при этом содержание лигнина в водном растворе составляет от 1 до 50 мас.%, такое как от 5 до 25 мас.%, такое как от 15 до 22 мас.%, такое как от 18 до 20 мас.%, в расчете на общую массу водного раствора;

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

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

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

В одном варианте осуществления стадию регулирования pH проводят таким образом, чтобы полу-

ченный водный раствор и/или дисперсия имели рН в диапазоне от 10,5 до 12.

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

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

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

#### Способ II получения окисленных лигнинов

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

компонента (а), содержащего один или более лигнинов;

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

Компонент (а).

Компонент (а) содержит один или более лигнинов.

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

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

Компонент (b).

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

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

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

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

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

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

Компонент (с).

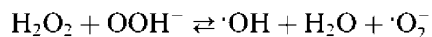
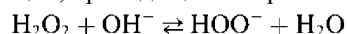
В способе в соответствии с настоящим изобретением компонент (с) содержит один или более окисляющих агентов.

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

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

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

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



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

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

Компонент (d).

Компонент (d) содержит один или более пластификаторов.

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

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

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

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

Дополнительные компоненты.

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

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

Массовые соотношения компонентов.

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

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

компонент (a) содержит один или более лигнинов; компонент (b) содержит аммиак;

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

компонент (d) содержит один или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликоля,

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



как от 0,15 до 0,30 массовых частей пероксида водорода, в расчете на сухую массу лигнина, и где количество полиэтиленгликоля составляет от 0,03 до 0,60 массовых частей, такое как от 0,07 до 0,50 массовых частей, такое как от 0,10 до 0,40 массовых частей полиэтиленгликоля, в расчете на сухую массу лигнина.

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

Способ.

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

В одном варианте осуществления способ включает следующие стадии:

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

стадию регулирования pH путем добавления компонента (b); стадию добавления компонента (d);

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Устройство для выполнения способа.

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

В одном варианте осуществления устройство для выполнения способа содержит: роторно-статорное устройство, устройство предварительного смешивания компонентов (a), (b), (d); одно или более впускных отверстий для воды, компонентов (a), (b), (c) и (d), одно или более выпускных отверстий для окисленного лигнина.

В одном варианте осуществления устройство сконструировано таким образом, что впускные отверстия для предварительной смеси компонентов (a), (b) и (d) находятся в роторно-статорном устройстве, и устройство, кроме того, содержит камеру, причем указанная камера имеет впускное отверстие для компонента (c), и указанная камера имеет выпускное отверстие для окисленного лигнина.

Роторно-статорное устройство представляет собой устройство для переработки материалов, содержащее статор, выполненный в виде внутреннего конуса, снабженного зубчатыми кольцами. Статор взаимодействует с ротором, имеющим плечи, выступающие из ступицы. Каждое из этих плеч имеет зубья, входящие в зацепление с зубьями зубчатых колец статора. С каждым оборотом ротора обрабатываемый

материал перемещается дальше наружу на одну ступень, подвергаясь при этом интенсивному сдвиговому воздействию, перемешиванию и перераспределению. Плечо ротора и расположенная ниже контейнерная камера вертикального устройства позволяют осуществлять постоянное перемещение материала изнутри наружу и обеспечивают многократную обработку сухих и/или высоковязких веществ, так что устройство отлично подходит для интенсивного перемешивания, замешивания, волокнообразования, дезинтеграции и подобных процессов, важных в промышленном производстве. Вертикальное расположение корпуса способствует падению материала от периферии к центру устройства.

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

Более подробная информация о роторно-статорном устройстве, используемом в одном варианте осуществления способа, содержится в заявке на патент US 2003/0042344 A1, которая включена в качестве ссылки.

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

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

Этот процесс можно разделить на две стадии.

1. Приготовление лигнинной массы (a)+(b)+(d).
2. Окисление лигнинной массы.

Обычно используются два разных типа роторно-статорных машин.

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

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

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

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

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

Продукт реакции.

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

Окисленный лигнин также проявляет улучшенную гидрофильность.

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

В одном варианте осуществления полученный окисленный лигнин имеет содержание групп карбо-

новой кислоты, составляющее от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 2,0 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г в расчете на сухую массу компонента (а).

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

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

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

#### Способ III получения окисленных лигнинов

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

компонента (а), содержащего один или более лигнинов,

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

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

компонента (d) в форме одного или более пластификаторов, и проведение стадии смешивания/окисления, на которой получают окисленную смесь, с последующей стадией окисления, на которой окисленная смесь продолжает реагировать в течение времени выдержки, составляющего от 1 с до 10 ч, таком как от 10 с до 6 ч, таком как от 30 с до 2 ч.

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

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

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

компонент (а) и компонент (b), или

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

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

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

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

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

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

Система I для выполнения способа III.

В одном варианте осуществления система для выполнения способа содержит: по меньшей мере одно роторно-статорное устройство, одно или более впускных отверстий для воды и компонентов (а) и (b), одно или более выпускных отверстий роторно-статорного устройства, по меньшей мере одно реакционное устройство, в частности, по меньшей мере одну реакционную трубу, которая расположена по ходу движения в направлении технологического потока по меньшей мере к одному или более выходным отверстиям.

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

В одном варианте осуществления система содержит устройство для предварительного смешивания.

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

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

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

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

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

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

Система II для выполнения способа III.

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

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

В одном варианте осуществления система содержит устройство для предварительного смешивания.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Примеры I.

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

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

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

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

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

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

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

После окисления количество функциональных групп лигнина на грамм образца увеличилось, как определено с помощью <sup>31</sup>P ЯМР и водного титрования. Подготовку образцов для <sup>31</sup>P ЯМР проводили с использованием 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолаана (TMDP) в качестве реагента фосфитирования и холестерина в качестве внутреннего стандарта. ЯМР-спектры крафт-лигнина получали до и после окисления, и результаты представлены в табл. IA3.

Изменение групп COOH определяли водным титрованием по следующей формуле:

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

где V<sub>2s</sub> и V<sub>1s</sub> представляют собой конечные объемы образца, а V<sub>2b</sub> и V<sub>1b</sub> представляют собой объем холостой пробы. В данном случае C<sub>кислота</sub> представляет собой 0,1M HCl и m<sub>s</sub> представляет собой массу образца. В табл. IA4 показаны значения, полученные при водном титровании до и после окисления.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица IA 1.1

Количество используемых материалов в поставляемой форме

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

Таблица IA 1.2

Количества используемого активного материала

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

Таблица IA 2

Элементный анализ крафт-лигнина до и после окисления

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

Таблица IA 3

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

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

Таблица IA 4

Содержание групп COOH в ммоль/г, определенное водным титрованием

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

Таблица IA 5

Среднечисленная (M<sub>n</sub>) и среднемассовая (M<sub>w</sub>) молярная масса, определенные эксклюзионной хроматографией, выраженные в г/моль, вместе со средним содержанием групп карбоновой кислоты на макромолекулу лигнина до и после окисления

образец	M <sub>n</sub> , г/моль	M <sub>w</sub> , г/моль	Средняя функциональность COOH
Крафт-лигнин	1968	21105	0,9
Окисленный аммиаком крафт-лигнин	2503	34503	2,0

## Примеры II.

В следующих примерах получали несколько окисленных лигнинов.

Для окисленных лигнинов были определены следующие свойства.

Содержание твердых компонентов.

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

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

церин (номер CAS 56-81-5) предоставлялся компанией Sigma-Aldrich, для простоты считался безводным и использовался как таковой.

Твердые вещества окисленного лигнина.

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

Содержание групп COOH.

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

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

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

Способ получения окисленного лигнина.

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

2) Аммиак добавляли при перемешивании 1 порцией.

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

4) Измеряли pH.

5) Добавляли пластификатор ПЭГ200 и перемешивали 10 мин.

6) После полного растворения лигнина примерно через 1 ч медленно добавляли 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> одной порцией.

7) Экзотермическая реакция при добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> повышала температуру в колбе со стеклянным дном - если температура реакции была ниже 60°C, температуру повышали до 60°C и образец оставляли при 60°C на 1 ч.

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

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

Композиции окисленного лигнина.

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

Пример IIА.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 149,0 г воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25% NH<sub>4</sub>OH и перемешивали в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки, после чего медленно добавляли 16,8 г 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и плотность.

Пример IIЕ.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 88,8 г воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25% NH<sub>4</sub>OH и перемешивали в течение 1 ч магнитной мешалкой. Добавляли 22,8 г ПЭГ 200 и перемешивали в течение 10 мин, после чего медленно добавляли 16,7 г 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и плотность.

Пример IIС.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 57,1 г воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25% NH<sub>4</sub>OH и перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой, после чего медленно добавляли 16,6 г 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при перемешивании. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на COOH, сухое твердое вещество, pH, вязкость и плотность.

Пример IIФ.

71,0 г лигнина UPM Biopiva 100 растворяли в 57,1 л воды при 20°C, добавляли 13,3 г 25% NH<sub>4</sub>OH и перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой. Добавляли 19,0 г ПЭГ 200 и перемешивали в течение



ние 10 мин, после чего медленно при перемешивании добавляли 16,6 г 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Температуру повышали до 60°C на водяной бане. После 1 ч окисления водяную баню охлаждали и тем самым реакцию останавливали. Полученный материал анализировали на СООН, сухое твердое вещество, рН, вязкость и плотность.

Таблица IIА

Пример	Пр. IА	Пр. IВ	Пр. IС	Пр. IД	Пр. IЕ	Пр. IФ	Пр. IГ	Пр. IН	Пр. III	Пр. III	Пр. III	Пр. III	Пр. III	Пр. III	Пр. III	Пр. III	Пр. III	Пр. III	
Материалы, масса грамм:																			
Лигнина	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	93,5	112,3	149,5
Вода	149,0	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	117	90,3	37,3
NH <sub>4</sub> OH (25 масс.% раствор в воде)	13,3	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	17,5	21	28,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 масс.% раствор в воде)	16,8	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	22	26,3	36,3
ПЭГ 200	0,0	0,0	0,0	0,0	22,8	19,0	14,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PVA	0	0	0	0	0	0	0	5	10	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Мочевина (25 масс.% раствор в воде)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2	3,8	5,0	0	0	0	0	0	0
Глицерол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16,0	21,0	30,0	0	0	0
Сорбит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16,0	21,0	30,0
Сухое твердое вещество в %, 200°C, 1ч	18,2	27,1	30,5	40,1	26,5	33	40,3	28,2	34,4	46,3	25,1	30,2	40,2	25,3	29,3	40,3	25,3	30,5	38,8
рН	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Вязкость, 20°C, сП	450,5	25000	выше 100000	выше 100000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000
Внешний вид	**	***	*	*	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
СООН, ммоль/г	1,1	0,9	0,9	0,8	0,8	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Пачальная конц. лигнина																			
Массовая фракция водн. р-ра	0,32	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80

[\*] неоднородный густой раствор черного цвета;

[\*\*] черный раствор;

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

Пример III.

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

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

Эту предварительную смесь затем перенесли в роторно-статорное устройство и реакционное устройство, где проводили окисление с использованием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (17,5 об.%). Используемое в этом случае реакционное устройство имеет по меньшей мере частично реакционную трубку и реакционный сосуд. Дозировка предварительной смеси составляла 150 л/ч и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дозировали при 18 л/ч.

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

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

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

Таблица III

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

Пример IV.

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

Затем эту предварительную смесь переносили в статический смеситель и смеситель/теплообменник,

где проводили окисление с использованием  $H_2O_2$  (35 об.%).

Дозировка предварительной смеси составляла 600 л/ч и  $H_2O_2$  дозировали при 17,2 л/ч. Время пребывания в смесителе/теплообменнике составляло 20 мин.

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

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

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

Испытания брусков.

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

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

После сушки в течение 1-2 дней подвергнутые старению бруски, а также пять не подвергнутых старению брусков переламинали 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 Bent Tram для исследования их механической прочности. Бруски помещали в прибор "верхней поверхностью" вверх (т.е. поверхностью с длиной=5,6 см, шириной=2,5 см).

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

Экспериментальная часть, направленная на альтернативный вариант А.

Примеры.

В следующих примерах несколько изделий из минеральной ваты, содержащих связующие, подпадающие под определение по настоящему изобретению, изготавливали и сравнивали с изделиями из минеральной ваты, содержащими связующие предшествующего уровня техники.

Указания в процентах (%) относятся к процентам по массе, если не указано иное.

Следующие свойства были определены для изделий из минеральной ваты, содержащих связующие в соответствии с настоящим изобретением, и изделий из минеральной ваты, содержащих связующие в соответствии с предшествующим уровнем техники, соответственно.

Определение выделения изоциановой кислоты (ICA).

Количество ICA, выделяющейся из изделия из минерального волокна, содержащего отвержденную композицию связующего, можно измерить в соответствии со следующим Протоколом I. Тот же Протокол I можно использовать для анализа количества выделяемого  $NH_3$  и/или HCN.

Протокол I.

Образцы изделий из минеральной ваты анализировали с помощью термических испытаний. Система термических испытаний состоит из трубчатой печи с регулируемой температурой, оснащенной трубкой из кварцевого стекла, соединенной с анализатором GASMET DX4000 FTIR (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) через транспортные трубки с подогревом. Трубка в трубчатой печи представляет собой кварцевую трубку (диаметр 23 мм, длина: 800 мм, толщина 2,0 мм) с коническими стеклянными муфтами на обоих концах: NS 24/29. Использовали трубчатую печь производства Nabertherm, модель R30/500/12-B170.

Анализатор GASMET оснащен внутренним насосом, который подает необходимое количество газа для проведения надлежащего анализа газа. Трубка из кварцевого стекла открыта для окружающей среды, чтобы подавать в анализатор надлежащее количество газа-носителя вместе с газами, выделяемыми из испытываемого образца.

Изделия из минеральной ваты гомогенизировали дроблением. Приблизительно 2 г образца взвешивали

вали и равномерно распределяли в фарфоровом тигле и загружали в кварцевую трубку при предварительно отрегулированных температурах. Текущая температура испытаний на образце контролировалась термопарой. В течение всего испытания через трубку пропускали воздух со скоростью 1 л/мин при температуре 25°C.

Систему проверяли на герметичность и чистоту кварцевой трубки перед любым пробным запуском путем анализа сжатого воздуха, проходящего через систему. Чистоту принимали только в том случае, если содержание испытанных газов составляло 0 ppm. При значениях выше 0 ppm проводили очистку кварцевой трубки.

Все точки отбора проб повторяли трижды для обеспечения высокой достоверности измеренных значений.

После загрузки образца инициировали съем данных GASMET. Частоту отбора проб устанавливали на 5 секунд, после чего следовали примерно 2 с обработки, в результате чего средняя продолжительность для каждой точки отбора проб составила 6,77 с.

Точность GASMET составляла 8 см<sup>-1</sup>.

Образцы контролировали во время сбора данных, чтобы наблюдать время сгорания индивидуальных выделяемых соединений. Сбор данных останавливали, когда выделение всех соединений значительно сократилось. Анализ образцов, отобранных при 250°C и 350°C, останавливали по истечении времени, указанного в таблице А (усредненное истекшее время), хотя не все выделение снизилось до нуля, хотя и очень близко, тогда как образцы, отобранные при 450°C и 600°C, сгорали до близких к нулю значений быстрее, иногда всего за несколько минут.

Спектры анализировали с использованием программного обеспечения Calcmeter, и система была предварительно откалибрована для соответствующих веществ.

Данные по выделению собирали для каждого образца и отсекались после приближения к нулевым значениям всех выделений соответствующих соединений (ICA или любых других измеряемых соединений). Интегрирование под кривой выполняли путем суммирования индивидуально измеренных вкладов (аппроксимация численного интегрирования).

Скорость выделения рассчитывали с учетом массы, содержания твердых веществ и продолжительности. Результат представлен в единицах "ppm изоциановой кислоты на твердое содержимое в граммах в секунду". Что касается "твердого содержимого в граммах", то содержание твердого вещества (LOI) относится к количеству органического материала (потеря при прокаливании) в изделии из минерального волокна.

Пример определения количества выделившегося ICA.

Образец изделия при 450°C, выделение ICA: Интегрирование под кривой дает 6134 ppm ICA, время отсечки 503 секунды, масса образца 2,215 г, содержание твердого вещества (по массе) 2,3%. Это дает:  $6134 \text{ ppm ICA} / (2,3\% \cdot 503 \text{ секунды} \cdot 2,215 \text{ г}) = 239 \text{ ppm ICA} / (\text{г твердого вещества} \cdot \text{секунду})$

Определение содержания твердых веществ (потеря при прокаливании (LOI)).

Количество органического материала (потери при прокаливании) определяют как потерю массы образца, полученного при выгорании органического материала, измеренную при 590°C. Обычно органический материал представляет собой связующее и пропитывающее масло. Это делается в соответствии со стандартом EN 13820. Содержание связующего принимается за LOI. Связующее включает масло и другие связующие добавки, если они присутствуют.

Определение максимальной рабочей температуры.

Максимальная рабочая температура изделий из минерального волокна была определена в соответствии с испытанием плиты на максимальную рабочую температуру по стандарту EN 14706:2012.

Определение твердых веществ связующего.

Содержание связующего после отверждения называется "твердыми веществами связующего".

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

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

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

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

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

Momentive VS142: Silquest® VS-142 представляет собой водный олигомерный аминокриан, предоставляемый компанией Momentive.

Приготовление смолы, содержащей окисленный аммиаком лигнин (AOL).

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

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

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

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

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

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

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

Анализ конечного связующего показал следующие результаты.

Содержание твердых веществ: 18,9%.

pH: 9,7.

Вязкость: 25,5 мПа·с.

Плотность: 1,066 кг/л.

Сравнительный пример 1.

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

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

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

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

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

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

Используя полученную модифицированную мочевиной фенолформальдегидную смолу, связующее получали путем добавления 25%-ного водного раствора аммиака (90 л) и сульфата аммония (13,2 кг) с последующей водой (1300 кг).

К вышеуказанной смеси добавляли 18% декстрозы (127,5 кг) в пересчете на сухое вещество вышеупомянутого связующего и декстрозы.

Затем измеряли содержание твердых веществ связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана для механических измерений.

Изделие из минерального волокна изготавливали из минеральной ваты толщиной 100 мм, связанной этой композицией связующего предшествующего уровня техники.

Плотность изделия из минерального волокна составила 145 кг/м<sup>3</sup>. Потери при прокаливании составили 2,4%. Доля отвержденной композиции связующего в изделии из минерального волокна составила 2,3% из-за 0,1% минерального масла.

Полученное изделие из минерального волокна испытывали, как описано в Протоколе I. Результаты приведены в табл. А ниже.

Сравнительный пример 2.

Смесь 75,1% водн. глюкозного сиропа (19,98 кг; таким образом, эффективно 15,0 кг глюкозного сиропа), 50%-ного водного раствора гипофосфористой кислоты (0,60 кг; таким образом, эффективно 0,30 кг, 4,55 моль гипофосфористой кислоты) и сульфаминовой кислоты (0,45 кг, 4,63 моль) в воде (30,0 кг) перемешивали при комнатной температуре до получения прозрачного раствора. Затем по каплям добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (0,80 кг; таким образом, эффективно 0,22 кг, 13,15 моль аммиака) до достижения pH=7,9. Затем измеряли содержание твердых веществ связующего (21,2%). Для получения подходящей композиции связующего (15% раствор твердых веществ связующего, 0,5% силана твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,403 кг/кг смеси связующего) и 10% водным раствором силана (0,011 кг/кг смеси связующего, Momentive VS-142). Конечная смесь связующего имела pH=7,9.

Изделия из минерального волокна получали с толщиной 100 мм, плотностью 145 кг/м<sup>3</sup> и LOI 2,5%. Использовали общепринятый способ производства изделия из минерального волокна, представленный в описании выше.

Полученное изделие из минерального волокна испытывали, как описано в Протоколе I. Результаты приведены в табл. А ниже.

Пример 1.

В реактор объемом 6000 л загружают 3267 кг воды, а затем 861 кг аммиачной воды (24,7%). Затем медленно добавляли 1531 кг лигнина UPM BioPiva 100 в течение периода времени от 30 до 45 мин. Смесь нагревают до 40°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Через 1 ч проверяли на нерастворимый лигнин. Это можно сделать, проверив раствор на стеклянной пластине или на приборе Хегмана. Нерастворимый лигнин виден в виде мелких частиц в коричневом связующем. На стадии растворения раствор лигнина изменит цвет с коричневого на блестящий черный.

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

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

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

После 15 мин реакции при 65°C реакционную смесь охлаждали до температуры ниже 50°C. Таким образом получали смолу, имеющую показатель СООН 1,1 ммоль/г твердых веществ.

Окончательное получение связующего.

Из вышеупомянутой смолы AOL изготавливали связующее путем добавления 270 кг полиэтиленгликоля 200 и 396 кг 31%-ного раствора Primid XL-552 в воде.

Анализ конечного связующего показал следующие результаты.

Содержание твердых веществ: 18,9%.

pH: 10,2.

Вязкость: 25,5 мПа·с.

Плотность: 1,066 кг/л.

Изделие из минерального волокна в соответствии с изобретением изготавливали из минеральной ваты толщиной 100 мм, связанной полученной композицией связующего, с получением отвержденной композиции связующего на основе окисленного лигнина. Использовали общепринятый способ производства изделия из минерального волокна, представленный в описании выше. Плотность изделия из минерального волокна составила 145 кг/м<sup>3</sup>. Потери при прокаливании составили 2,3%. Доля отвержденной композиции связующего в изделии из минерального волокна составила 2,2%. Используемая композиция связующего представляла собой такую, как описано выше, включая 0,1% минерального масла.

Полученное изделие из минерального волокна испытывали, как описано в Протоколе I. Результаты приведены в табл. А ниже.

Пример 2.

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

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

Затем начинали добавление 307,5 кг 35% пероксида водорода. Пероксид водорода дозировали со

скоростью 200-300 л/час. 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 регулировали путем нагревания или охлаждения таким образом, чтобы была достигнута конечная температура реакции 65°C.

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

Окончательное получение связующего.

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

Анализ конечного связующего показал следующие результаты.

Содержание твердых веществ: 18,9%.

pH: 9,7.

Вязкость: 25,5 мПа·с.

Плотность: 1,066 кг/л.

Данную композицию связующего использовали с минеральной ватой толщиной 100 мм для получения изделия из минеральной ваты плотностью 145 кг/м<sup>3</sup>, толщиной 100 мм и потерями при прокаливании 2,4%. Использовали общепринятый способ производства изделия из минерального волокна, представленный в описании выше. Этот материал использовали, как описано в Протоколе I. Результаты приведены в табл. А ниже.

Термические выделения по примерам 1-2 и сравнительным примерам 1 и 2.

Изделия из минерального волокна по примерам 1 и 2 и сравнительным примерам 1 и 2 испытывали на их характеристики выделения для изоциановой кислоты (ICA), NH<sub>3</sub>, HCN при температурах 250°C, 350°C, 450°C и 600°C, соответственно, в соответствии с Протоколом I, описанным выше.

Результаты показаны в следующей табл. А. Приведенные выходные значения представляют собой усредненные выделения отдельных соединений в ppm на грамм твердого содержимого в секунду (ppm/г твердых веществ·с).

Таблица 1

Температура	Пример	Усредненное затраченное время (секунды)	NH <sub>3</sub> (ppm/г твердого содержимого·сек)	ICA (ppm/г твердого содержимого·сек)	HCN (ppm/г твердого содержимого·сек)
250°C	Сравн. пр. 1	2163	114	125	30
350°C	Сравн. пр. 1	589	1110	2505	308
450°C	Сравн. пр. 1	247	2970	7305	1822
600°C	Сравн. пр. 1	171	5754	10456	2199
250°C	Сравн. пр. 2	939	0	11	0
350°C	Сравн. пр. 2	572	61	531	96
450°C	Сравн. пр. 2	981	132	432	666
600°C	Сравн. пр. 2	194	683	1579	1593
250°C	Пример 1	474	18	0	0
350°C	Пример 1	699	18	151	64
450°C	Пример 1	422	137	269	670
600°C	Пример 1	164	993	487	811
250°C	Пример 2	508	32	0	1
350°C	Пример 2	752	14	119	77
450°C	Пример 2	509	137	227	575
600°C	Пример 2	156	954	450	819

Были получены значения интенсивности выделений для 4 подвергнутых испытанию изделий из минеральной ваты, что позволило ранжировать значения интенсивности выделений из систем относительно друг друга.

В целом интенсивности выделений из изделий по сравнительному примеру 1 значительно выше, чем из изделий по сравнительному примеру 2 и по примерам 1 и 2. Изделия по примеру 1 и примеру 2 имеют более или менее одинаковые интенсивности выделений для всех соединений при всех температурах, независимо от

химического состава связующего, используемого в этих изделиях из минеральной ваты.

Из результатов можно видеть, что изделия по сравнительному примеру 1 демонстрируют самый высокий уровень выделяемых соединений (ICA, NH<sub>3</sub> и HCN). Изделия по сравнительному примеру 1 выделяют самое высокое количество ICA. Интенсивности выделений ICA являются более высокими в изделиях по сравнительному примеру 2, чем в изделиях по примерам 1 и 2. Изделия по примерам 1 и 2 имеют более или менее одинаковые интенсивности выделений при всех температурах.

Что касается аммиака, изделия по сравнительному примеру 1 демонстрируют самый высокий уровень выделения NH<sub>3</sub>. Интенсивности выделений NH<sub>3</sub> являются сопоставимыми для сравнительного примера 2 и примеров 1 и 2.

Интенсивности выделений HCN становятся все более высокими (при повышении температуры) в сравнительном примере 1 и сравнительном примере 2, чем в примерах 2 и 3. Изделия по сравнительному примеру 1 вновь демонстрируют самый высокий уровень выделяемых газов.

Испытание при максимальной рабочей температуре изделий по примеру 1 и сравнительному примеру 1.

Свойства изделий по примеру 1 и сравнительному примеру 1 тестировали в соответствии со следующим методом испытаний: испытание плиты при максимальной рабочей температуре; EN 14706: 2012 для демонстрации термостойкости при высоких температурах изделий из минеральной ваты. Оба продукта испытывали больше одного раза.

Измерения и результаты испытаний для изделия по примеру 1 представляли собой следующие:

	Плотность	Темп. ST(+)	Высота d0	Δ Толщина d2	Δ Толщина d3	Δ Длина 299 мм	Темп. на середине высоты
Номер испытания	кг/м <sup>3</sup>	°C	мм	%	%	%	°C
1	141,7	650	97,5	1,0	0,1	0	573
2	145,4	650	98,0	0,0	0,1	0	650
3	144,1	650	97,8	0,3	0,5	0	628
4	145,5	650	97,9	0,8	0,1	0	594
5	140,3	650	97,7	0,2	0,1	0	618
6	147,4	650	97,9	0,1	0,1	0	615
Среднее	144,1	650	97,8	0,4	0,2	0	
Сред./округленное				0		0	
Максимальное		650					650
Заявленное		650		≤ 5		≤ 5	≤ 650

Соответственно, значение максимальной рабочей температуры для примера 1 было измерено как ST(+)=650°C ±10°C. Это значение соответствует выбранной температуре испытания ST(+)=650°C, но находится на верхнем пределе для экзотермической реакции.

Результаты измерений и испытаний для изделия по сравнительному примеру 1 представляли собой следующие:

	Плотность	Темп. ST(+)	Высота d0	Δ Толщина d2	Δ Толщина d3	Δ Длина 299 мм	Темп. на середине высоты
Номер испытания	кг/м <sup>3</sup>	°C	мм	%	%	%	°C
1	142,6	650	96,1	0,1	0,2	0	632
2	144,3	650	96,2	0,5	0,4	0	631
3	145,2	650	97,5	0,7	0,8	0	668
4	143,1	650	95,7	0,5	0,7	0	665
5	147,0	650	96,4	0,0	0,5	0	632
6	148,4	650	96,9	0,0	0,4	0	594
Среднее	144,8	650	96,5	0,3	0,5	0	
Сред./округленное				0		0	
Максимальное		650					668
Заявленное		650		≤ 5		≤ 5	≤ 650

Соответственно, измеренное значение максимальной рабочей температуры составило ST(+)=650°C ±10°C. Значение не соответствует выбранной температуре испытания ST(+)=650°C, так как достигнут верхний предел для экзотермической реакции.

Изделие по примеру 1 соответствует требованиям для испытания плиты на максимальную рабочую температуру; EN 14706: 2012, касающимся экзотермической реакции во время испытания. Изделие по

сравнительному примеру 1 не соответствует критериям для экзотермической реакции во время испытания, поскольку температура на середине высоты испытуемого образца поднялась выше заданного значения температуры во время испытания. Все остальные критерии испытания для прохождения испытания плиты на максимальную рабочую температуру; EN 14706: 2012 были выполнены обоими изделиями.

Экспериментальная часть, направленная на альтернативный вариант В.

Примеры.

В следующих примерах было изготовлено несколько изделий из минеральной ваты, содержащих связующие, подпадающие под определение по настоящему изобретению, и проведено их сравнение с изделиями из минеральной ваты, содержащими связующие в соответствии с предшествующим уровнем техники.

Указания в процентах (%) относятся к процентам по массе, если не указано иное.

Следующие свойства определяли для изделий из минеральной ваты, содержащих связующие в соответствии с настоящим изобретением, и изделий из минеральной ваты, содержащих связующие в соответствии с предшествующим уровнем техники, соответственно.

Определение выделения изоциановой кислоты (ICA).

Общее количество ICA, выделяющейся в отходящем газе из изделия из минерального волокна, содержащего отвержденную композицию связующего, может быть измерено в соответствии со следующим Протоколом II. Тот же Протокол II может быть использован для анализа общего количества выделяемой HCN.

Протокол II.

Образцы изделий из минеральной ваты анализировали с помощью термических испытаний. Система термических испытаний состоит из трубчатой печи с регулируемой температурой, оснащенной трубкой из кварцевого стекла, соединенной с анализатором GASMET DX4000 FTIR (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) через транспортные трубки с подогревом. Трубка в трубчатой печи представляет собой кварцевую трубку (диаметр 23 мм, длина: 800 мм, толщина 2,0 мм) с коническими стеклянными муфтами на обоих концах: NS 24/29. Использовали трубчатую печь производства Nabertherm, модель R30/500/12-B170.

Анализатор GASMET оснащен внутренним насосом, который подает необходимое количество газа для проведения надлежащего анализа газа. Трубка из кварцевого стекла открыта для окружающей среды, чтобы подавать в анализатор надлежащее количество газа-носителя вместе с газами, выделяемыми из испытуемого образца.

Изделия из минеральной ваты гомогенизировали дроблением. Приблизительно 2 г образца взвешивали и равномерно распределяли в фарфоровом тигле и загружали в кварцевую трубку при предварительно отрегулированных температурах. Текущую температуру испытаний на образце контролировали термопарой. В течение всего испытания через трубку пропускали воздух со скоростью 3 л/мин при температуре 25°C.

Проверяли систему на герметичность и чистоту кварцевой трубки перед любым рабочим испытанием путем анализа воздуха, проходящего через систему. Чистоту допускали только в том случае, если содержание испытанных газов составляло 0 ppm. При значениях выше 0 ppm производили очистку кварцевой трубки.

Все точки отбора проб повторяли трижды для обеспечения высокой достоверности измеренных значений.

После загрузки образца инициировали съем данных GASMET. Частота отбора проб была установлена на 30 с, после чего следовало примерно 2 с обработки, в результате чего средняя продолжительность для каждой точки отбора проб составила 32 с.

Точность GASMET составила 8 см<sup>-1</sup>.

Образцы контролировали во время сбора данных для наблюдения за временем сгорания всех выделяемых соединений. Сбор данных останавливали, когда ответ от всех соединений снижался до нуля или до стабильного уровня, близкого к нулю. Образцы, собранные при 250°C и 350°C, останавливали примерно через час, тогда как образцы, собранные при 450°C и 600°C, сгорали до близких к нулю значений быстрее, иногда всего за несколько минут.

Спектры анализировали с использованием программного обеспечения Calcmel, и систему предварительно калибровали для соответствующих соединений.

Выделения из каждого образца обрабатывались индивидуально путем измерения точного промежутка времени от начала выделения соединений до момента его падения до нуля или почти до нуля. Интегрирование под кривой выполняли путем суммирования индивидуально измеренных вкладов (аппроксимация численного интегрирования).

Общее выделение рассчитывали, принимая во внимание массу образца, молярный объем при 0°C, 1 атм, подаваемый газовый поток и молекулярную массу выделяемых соединений. Результат представлен в единицах "микрограмм на грамм образца".



Пример.

Образец изделия при 250°C, выделение ICA: среднее количество выделяемой ICA из образца 1,501 г составляет 2,35 ppm в течение 34 мин, зарегистрированное в потоке 3 л/мин. Это дает:

$$2,35 \text{ ppm ICA} \cdot 43,03 \text{ г/моль} / 22,4 \text{ л} \cdot 34 \text{ мин} \cdot 3 \text{ л/мин} / 1,501 \text{ г} = 306 \text{ мкг/г образца.}$$

Определение содержания твердых веществ (потеря при прокаливании (LOI)).

Количество органического материала (потери при прокаливании) определяется как потеря массы образца, полученного при сгорании органического материала, измеренная при 590°C. Обычно органический материал представляет собой связующее и пропитывающее масло. Это делается в соответствии со стандартом EN 13820. Содержание связующего принимается за LOI. Связующее включает масло и другие связующие добавки, если они присутствуют.

Определение максимальной рабочей температуры.

Максимальную рабочую температуру изделий из минерального волокна определяли в соответствии с испытанием плиты на максимальную рабочую температуру по стандарту EN 14706:2012.

Определение твердых веществ связующего.

Содержание связующего после отверждения называется "твердыми веществами связующего".

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

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

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

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

Primid XL552: гидроксиалкиламидный сшивающий агент, поставляемый EMS-CHEMШ AG.

Momentive VS142: Silquest® VS-142 представляет собой водный олигомерный аминоксиан, предоставляемый компанией Momentive.

Получение смолы, содержащей окисленный аммиаком лигнин (AOL).

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

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

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

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

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

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

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

Анализ конечного связующего показал следующие результаты.

Содержание твердых веществ: 18,9%.

pH: 9,7.

Вязкость: 25,5 мПа·с.

Плотность: 1,066 кг/л.

Сравнительный пример 3.

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

Фенолформальдегидную смолу получали путем реакции 37%-ного водного раствора формальдегида

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

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

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

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

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

Используя полученную модифицированную мочевиной фенолформальдегидную смолу, связующее получали путем добавления 25%-ного водного раствора аммиака (90 л) и сульфата аммония (13,2 кг) с последующей водой (1300 кг).

К вышеуказанной смеси добавляли 18% декстрозы (127,5 кг) в пересчете на сухое вещество вышеупомянутого связующего и декстрозы.

Затем измеряли содержание твердых веществ связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана для механических измерений.

Изготавливали изделия из минерального волокна в форме секции трубы толщиной 40 мм (внутренний диаметр 219 мм), плотностью 100 кг/м<sup>3</sup> и LOI 3,1%. Использовали общепринятый способ производства изделия из минерального волокна, как изложено выше в описании.

Полученное изделие из минерального волокна испытывали, как описано в Протоколе II. Результаты приведены в таблице В ниже.

Сравнительный пример 4.

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

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

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

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

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

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

Используя полученную модифицированную мочевиной фенолформальдегидную смолу, связующее получали путем добавления 25%-ного водного раствора аммиака (90 л) и сульфата аммония (13,2 кг) с последующей водой (1300 кг).

К вышеуказанной смеси добавляли 18% декстрозы (127,5 кг) в пересчете на сухое вещество вышеупомянутого связующего и декстрозы.

Затем измеряли содержание твердых веществ связующего, как описано выше, и смесь разбавляли необходимым количеством воды и силана для механических измерений.

Изготавливали изделия из минерального волокна в форме прошивного мата толщиной 100 мм, плотностью 100 кг/м<sup>3</sup> и LOI 0,3%. Использовали общепринятый способ производства изделия из минерального волокна, как изложено выше в описании.

Полученное изделие из минерального волокна испытывали, как описано в Протоколе II. Результаты

приведены в табл. В ниже.

Пример 3.

В реактор объемом 6000 л загружали 3267 кг воды, а затем 861 кг аммиачной воды (24,7%). Затем медленно добавляли 1531 кг лигнина UPM BioPiva 100 в течение периода времени от 30 до 45 мин. Смесь нагревали до 40°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Через 1 ч проверяли на нерастворимый лигнин. Это можно сделать, проверив раствор на стеклянной пластине или на приборе Хеммана. Нерастворимый лигнин виден в виде мелких частиц в коричневом связующем. На стадии растворения раствор лигнина изменит цвет с коричневого на блестящий черный.

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

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

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

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

Окончательное получение связующего.

Из вышеупомянутой смолы AOL получали связующее путем добавления 270 кг полиэтиленгликоля 200 и 396 кг 31%-ного раствора Primid XL-552 в воде.

Анализ конечного связующего показал следующие результаты.

Содержание твердых веществ: 18,9%.

pH: 10,2.

Вязкость: 25,5 мПа·с.

Плотность: 1,066 кг/л.

Изготавливали изделия из минерального волокна в форме прошивного мата толщиной 80 мм, плотностью 100 кг/м<sup>3</sup> и LOI 0,3%. Использовали общепринятый способ производства изделия из минерального волокна, как изложено выше в описании.

Полученное изделие из минерального волокна испытывали, как описано в Протоколе II. Результаты приведены в табл. В ниже.

Термические выделения по примеру 3 и сравнительным примерам 3 и 4.

Изделия из минерального волокна по примеру 3 и сравнительным примерам 3 и 4 испытывали на их характеристики выделения для изоциановой кислоты (ICA), NH<sub>3</sub>, HCN при температурах 250°C, 350°C, 450°C и 600°C, соответственно, в соответствии с Протоколом II, описанным выше.

Результаты показаны в следующей табл. В. Приведенные выходные значения представляют собой усредненные выделения отдельных соединений в мкг на грамм образца (мкг/г образца).

Таблица В

Температура	Пример	ICA (мкг/г образца)	HCN (мкг/г образца)
250°C	Сравн. пр. 3	977	135
350°C	Сравн. пр. 3	2139	575
450°C	Сравн. пр. 3	2751	972
600°C	Сравн. пр. 3	1175	396
250°C	Сравн. пр. 4	306	13
350°C	Сравн. пр. 4	542	106
450°C	Сравн. пр. 4	420	85
600°C	Сравн. пр. 4	331	61
250°C	Пример 3	0	3
350°C	Пример 3	35	39
450°C	Пример 3	32	43
600°C	Пример 3	39	23

Были получены значения выделений для 3 подвергнутых испытанию изделий из минеральной ваты, что позволило ранжировать общие выделения из систем относительно друг друга.

В целом, общие выделения из изделия по сравнительному примеру 3 значительно выше, чем из изделия по сравнительному примеру 4 и особенно чем из изделия по примеру 3.

Из результатов видно, что изделие по сравнительному примеру 3 демонстрирует самый высокий уровень выделяемых соединений (ICA и HCN), который должен рассматриваться в соответствии со сравнительно высоким содержанием LOI в испытуемом изделии.

Суммарные выделения ICA и HCN являются все еще более высокими в изделии по сравнительному примеру 4, чем в изделиях по примерам 3, даже несмотря на то, что содержание LOI является одинаковым для обоих.

Испытание на максимальную рабочую температуру изделия по примеру 3.

Свойства изделия по примеру 3 тестировали в соответствии со следующим методом испытаний: испытание плиты при максимальной рабочей температуре; EN 14706: 2012 для демонстрации термостойкости при высоких температурах изделий из минеральной ваты. Изделие было подвергнуто испытаниям больше одного раза.

Измеренное значение максимальной рабочей температуры для изделия по примеру 3 составило  $ST(+)=660^{\circ}C \pm 10^{\circ}C$ . Значение соответствует выбранной температуре испытания  $ST(+)=660^{\circ}C$ .

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, полученной в результате отверждения неотвержденной композиции связующего, при этом при нагревании изделия из минерального волокна, содержащего отвержденную композицию связующего, до температуры  $600^{\circ}C$  в отходящем газе выделяется менее 1500 частей на миллион (ppm) изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, причем неотвержденная композиция связующего содержит

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

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

2. Изделие из минерального волокна по п.1, отличающееся тем, что при нагревании изделия из минерального волокна до температуры  $600^{\circ}C$  в отходящем газе выделяется менее 1000 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду, предпочтительно менее 750 ppm изоциановой кислоты (ICA) на грамм твердого содержимого в секунду.

3. Изделие из минерального волокна по п.1 или 2, которое представляет собой теплоизоляционное изделие.

4. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна имеет форму предварительно сформированной секции трубы, прошивного мата или плиты.

5. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна имеет толщину в диапазоне от 20 до 500 мм, предпочтительно от 30 до 300 мм, такую как от 50 до 150 мм.

6. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что при нагревании изделия из минерального волокна до температуры  $600^{\circ}C$  в отходящем газе выделяется менее 2500 ppm, такое как менее 2000 ppm, такое как менее 1500 ppm,  $NH_3$  на грамм твердого содержимого в секунду, и/или

при нагревании изделия из минерального волокна до температуры  $600^{\circ}C$  в отходящем газе выделяется менее 2000 ppm, такое как менее 1500 ppm, такое как менее 1000 ppm, HCN на грамм твердого содержимого в секунду.

7. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором неотвержденная композиция связующего дополнительно содержит компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

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

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

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

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

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

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

в) эпоксицированного масла на основе триглицерида жирной кислоты или одного или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой  $T_g$ , таких как виниловый полимер с низкой  $T_g$ , таких как полиэфир с низкой  $T_g$ , которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминокгруппы, такие как эпоксигруппы, и/или

д) молекулы, имеющей 3 или более эпоксигрупп, и/или

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

одного или более пластификаторов в форме пропиленгликолей; и/или

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

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

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

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

одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, сульфонов, таких как алкиларилсульфонаты, таких как алкил, и/или

сульфонатов, фосфатов, таких как триполифосфаты; и/или

одного или более пластификаторов в форме гидроксикислот; и/или

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

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

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

таллового масла, и/или

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

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

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

одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфи-

ров полиэтиленгликолей.

13. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна удовлетворяет условиям максимальной рабочей температуры, составляющей по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C в соответствии с методом определения максимальной рабочей температуры плиты согласно EN 14706: 2012.

14. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, в котором количество ИСА, выделяющееся в отходящем газе из изделия из минерального волокна, содержащего отвержденную композицию связующего, измерено в соответствии с Протоколом I, как изложено в описании.

15. Изделие из минерального волокна по любому из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна имеет потери при прокаливании (LOI) от 0,25 до 6,0%.

16. Применение изделия из минерального волокна по любому из пп.1-15 в качестве теплоизоляционного изделия при температуре по меньшей мере 300°C.

17. Применение по п.16, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна применяют в качестве теплоизоляции трубы.

18. Применение по п.16 или 17, отличающееся тем, что применение осуществляется при температуре по меньшей мере 400°C, предпочтительно по меньшей мере 450°C и/или до 700°C, или

изделие из минерального волокна применяют в качестве теплоизоляции трубы, и труба эксплуатируется при высоких температурах эксплуатации, составляющих по меньшей мере 400°C, предпочтительно по меньшей мере 450°C и/или до 700°C.

19. Применение по п.17 или 18, отличающееся тем, что труба представляет собой металлическую трубу.

20. Применение по любому из пп.17-19, отличающееся тем, что среда, такая как газ, пар или жидкость, транспортируется по трубе.

21. Способ транспортировки среды, включающий стадии, на которых

а) покрывают трубу изделием из минерального волокна по любому из пп.1-15 в качестве теплоизоляции трубы,

б) осуществляют транспортировку среды по трубе.

22. Способ по п.21, в котором температура транспортируемой среды составляет по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, например 450°C и/или до 700°C.

23. Труба, покрытая изделием из минерального волокна по любому из пп.1-15 в качестве теплоизоляции.

24. Изделие из минерального волокна, содержащее минеральные волокна, связанные отвержденной композицией связующего, полученной в результате отверждения неотвержденной композиции связующего, при этом при нагревании изделия из минерального волокна, содержащего отвержденную композицию связующего, до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 1000 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца,

причем неотвержденная композиция связующего содержит

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

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

25. Изделие из минерального волокна по п.24, отличающееся тем, что при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 750 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 500 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 250 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца, такое как менее 100 мкг изоциановой кислоты (ИСА) на грамм образца.

26. Изделие из минерального волокна по п.24 или 25, которое представляет собой теплоизоляционный продукт.

27. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-26, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна имеет форму предварительно сформированной секции трубы, прошивного мата или плиты.

28. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-27, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна имеет толщину в диапазоне от 20 до 500 мм, предпочтительно от 30 до 300 мм, такую как от 50 до 150 мм.

29. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-28, отличающееся тем, что при нагревании изделия из минерального волокна до температуры 600°C в отходящем газе выделяется менее 500 мкг HCN на грамм образца, такое как менее 250 мкг HCN на грамм образца, такое как менее 100 мкг HCN на грамм образца, такое как менее 50 мкг HCN на грамм образца.

30. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-29, в котором неотвержденная композиция связующего дополнительно содержит компонент (iii) в форме одного или более пластификаторов.

31. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-30, в котором один или более окисленных лигнинов представляют собой продукты окисления лигнина, выбранного из группы, состоящей из крафт-лигнинов, натронных лигнинов, лигносульфонатных лигнинов, органосольвентных лигнинов,

лигнинов, полученных в результате процессов биологической переработки, лигноцеллюлозного сырья или любой их смеси.

32. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-31, в котором один или более окисленных лигнинов находятся в форме одного или более лигнинов, которые были окислены окисляющим агентом в присутствии аммиака.

33. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-32, в котором один или более окисленных лигнинов имеют содержание групп карбоновой кислоты от 0,05 до 10 ммоль/г, такое как от 0,1 до 5 ммоль/г, такое как от 0,20 до 1,5 ммоль/г, такое как от 0,40 до 1,2 ммоль/г, такое как от 0,45 до 1,0 ммоль/г, в расчете на сухую массу одного или более окисленных лигнинов.

34. Изделие из минерального волокна по любому из пп.30-33, отличающееся тем, что компонент (ii) находится в форме одного или более сшивающих агентов, выбранных из

a) бета-гидроксиалкиламидных сшивающих агентов и/или оксазолиновых сшивающих агентов, и/или

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

c) эпоксицированного масла на основе триглицерида жирной кислоты, или одного или более гибких олигомеров или полимеров, таких как акриловый полимер с низкой  $T_g$ , такой как виниловый полимер с низкой  $T_g$ , такой как полиэфир с низкой  $T_g$ , которые содержат реакционноспособные функциональные группы, такие как карбодиимидные группы, такие как ангидридные группы, такие как оксазолиновые группы, такие как аминогруппы, такие как эпоксигруппы, и/или

d) молекулы, имеющей 3 или более эпоксигрупп, и/или

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

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

g) одного или более сшивающих агентов, выбранных из группы, состоящей из диметоксиэтаналя, гликолевого альдегида, глиоксалево́й кислоты; и/или

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

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

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

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

35. Изделие из минерального волокна по любому из пп.30-34, в котором компонент (iii) содержится в неотвержденной композиции связующего в форме одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из полиэтиленгликолей, эфиров полиэтиленгликоля, полиэфиров, гидрогенизированных сахаров, фталатов и/или кислот, таких как адипиновая кислота, ванилиновая кислота, молочная кислота и/или феруловая кислота, акриловых полимеров, поливинилового спирта, полиуретановых дисперсий, этиленкарбоната, пропиленкарбоната, лактонов, лактамов, лактидов, акриловых полимеров со свободными карбоксигруппами и/или полиуретановых дисперсий со свободными карбоксигруппами, и/или

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

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

одного или более пластификаторов в форме пропиленгликолей; и/или

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

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

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

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

одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из сульфатов, таких как алкилсульфаты, сульфатов, таких как алкиларилсульфонаты, таких как алкил, и/или

сульфонатов, фосфатов, таких как триполифосфаты; и/или

одного или более пластификаторов в форме гидроксикислот; и/или

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

одного или более пластификаторов, выбранных из группы, состоящей из соединений четвертичного аммония, таких как триметилглицин,

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

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

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

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

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

36. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-35, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна удовлетворяет условиям максимальной рабочей температуры, составляющей по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C, в соответствии с методом определения максимальной рабочей температуры плиты согласно EN 14706:2012.

37. Изделие из изделия из минерального волокна по любому из пп.24-36, в котором общее количество ICA, выделяющееся из изделия из минерального волокна, содержащего отвержденную композицию связующего, измерено в соответствии с Протоколом II, как изложено в описании.

38. Изделие из минерального волокна по любому из пп.24-37, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна имеет потери при прокаливании (LOI) от 0,25 до 6,0%.

39. Применение изделия из минерального волокна по любому из пп.24-38 в качестве теплоизоляционного изделия при температуре по меньшей мере 300°C.

40. Применение по п.39, отличающееся тем, что изделие из минерального волокна применяют в качестве теплоизоляции трубы.

41. Применение по п.39 или 40, отличающееся тем, что применение осуществляется при температуре по меньшей мере 400°C, предпочтительно по меньшей мере 450°C и/или до 700°C, или

изделие из минерального волокна используется в качестве теплоизоляции трубы, и труба эксплуатируется при высоких температурах эксплуатации, составляющих по меньшей мере 400°C, предпочтительно по меньшей мере 450°C и/или до 700°C.

42. Применение по п.40 или 41, отличающееся тем, что труба представляет собой металлическую трубу.

43. Применение по любому из пп.40-42, в котором среда, такая как газ, пар или жидкость, транспортируется по трубе.

44. Способ транспортировки среды, включающий стадии, на которых

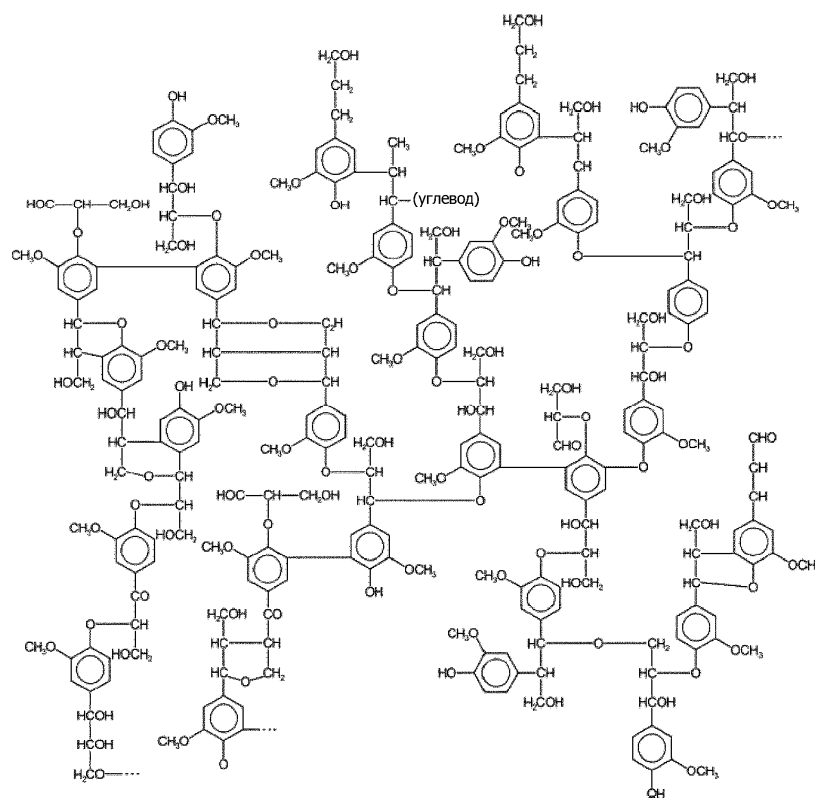
а) покрывают трубу изделием из минерального волокна по любому из пп.24-38 в качестве теплоизоляции трубы,

б) осуществляют транспортировку среды по трубе.

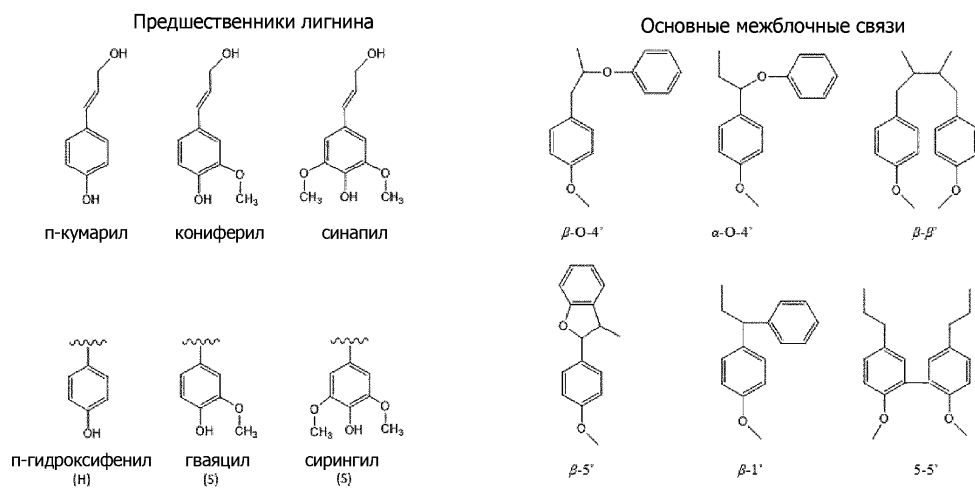
45. Способ по п.44, отличающийся тем, что температура транспортируемой среды составляет по меньшей мере 300°C, предпочтительно по меньшей мере 400°C, например 450°C, и/или до 700°C.

46. Труба, покрытая изделием из минерального волокна по любому из пп.24-38 в качестве теплоизоляции.

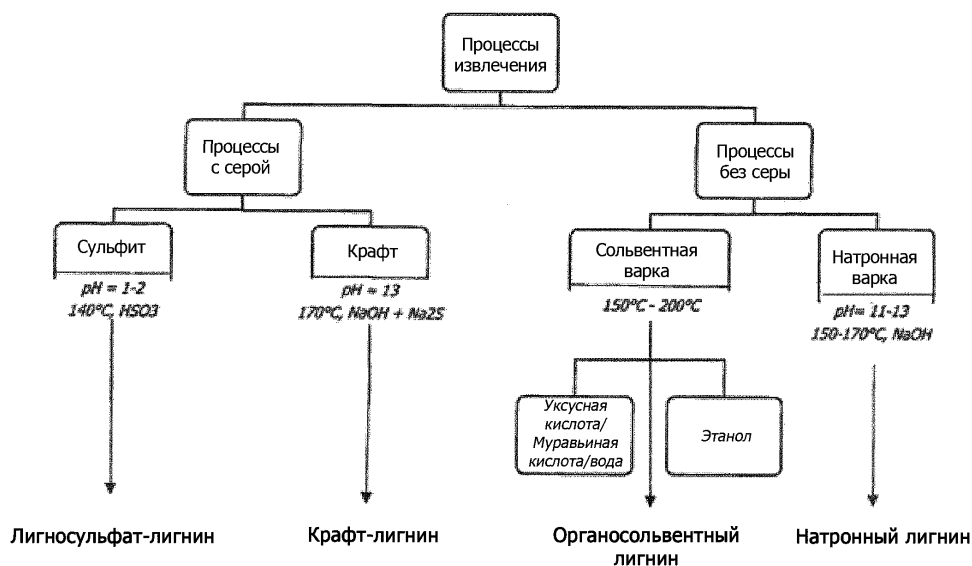




Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

**Свойства технических лигнинов**

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

Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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