

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **025774**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2017.01.30**

**(21)** Номер заявки  
**201291192**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2011.05.07**

**(51)** Int. Cl. **C08G 12/00** (2006.01)  
**C08G 14/00** (2006.01)  
**C08G 16/00** (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН, СВЯЗАННЫХ ОТВЕРЖДЕННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ, КОМПОЗИЦИЯ И КОМПОЗИТНАЯ ДРЕВЕСНАЯ ПЛИТА**

---

**(31)** 61/332,452

**(32)** 2010.05.07

**(33)** US

**(43)** 2013.05.30

**(86)** PCT/EP2011/057364

**(87)** WO 2011/138459 2011.11.10

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**КНАУФ ИНЗУЛАЦЬОН (BE)**

**(72)** Изобретатель:  
**Эппли Чарльз (US), Хэмпсон Карл (GB), Мюллер Герт (US), Пакорель Бенедикт (GB)**

**(74)** Представитель:  
**Квашнин В.П. (RU)**

**(56)** US-A-2198874  
US-A-2442989  
US-A-4085076  
US-A-2518956  
GB-A-1512066  
US-A-2392105  
US-A-4201857  
US-A-4186053  
US-A-4184986  
GB-A-1391172  
GB-A-2047258  
CA-A1-1090026  
DE-A1-4308089  
US-A-1801053

---

**(57)** В изобретении представлено связующее, содержащее полимерное связующее, содержащее продукты восстанавливающего сахара и нуклеофила. Это связующее полезно для объединения слабосвязанных волокон. Также заявлены волоконные продукты, содержащие волокна в контакте с восстанавливающим сахаром и нуклеофилом. Связующая композиция может быть отверждена с получением волоконного продукта, содержащего волокна, связанные сшитым полимером. Кроме того, раскрыты способы связывания волокон связующим на основе восстанавливающего сахара.

---

**B1**

**025774**

**025774 B1**

### Область изобретения

Настоящее изобретение относится к связующей композиции и материалам, полученным с ее применением, содержащим связующее на основе восстанавливающего сахара, и к способу их получения. В частности, описано связующее, содержащее продукты реакции восстанавливающего сахара и нуклеофила, и материалы, полученные с его применением.

### Уровень техники

Связующие применяются при производстве изделий, поскольку они способны объединять неспособный или плохо способный к объединению материал. Например, связующие дают возможность объединить две или несколько поверхностей. В частности, связующие могут применяться, чтобы производить продукты, содержащие укрепленные волокна. Термореактивные связующие могут быть охарактеризованы их переходом в нерастворимые и нерасплавляемые материалы посредством либо нагревания, либо каталитического действия. Примеры термореактивного связующего включают множество фенолальдегидных, мочевиноальдегидных, меламиноальдегидных и других материалов - продуктов поликонденсации, подобных фурановым и полиуретановым смолам. Связующие композиции, содержащие фенолальдегидные, резорцинолальдегидные, фенол/альдегид/мочевинные, фенол/меламин/альдегидные и тому подобные компоненты используют для связывания волокон, текстиля, пластических масс, каучуков и многих других материалов.

Промышленности минеральной ваты и волоконных изделий исторически использовали фенолформальдегидное связующее, чтобы связывать волокна. Связующие фенолформальдегидного типа обеспечивают подходящие свойства конечным продуктам; однако соображения охраны окружающей среды мотивировали разработку альтернативных связующих. Одно такое альтернативное связующее представляет собой связующее на основе углеводов, производимое из реакции углевода и многоосновной кислоты, например, как раскрывается в заявке на патент США № 2007/0027283 и заявке РСТ WO 2009/019235. Другое альтернативное связующее представляет собой продукты этерификации из реакции многоосновной карбоновой кислоты и полиола, например, как раскрывается в заявке на патент США 2005/0202224. Поскольку в этих связующих не применяется формальдегид в качестве реагента, на них ссылаются как на несодержащие формальдегид связующие.

Одной целью настоящего изобретения является обнаружение замены для связующих фенолформальдегидного типа для полной номенклатуры продуктов в строительстве и автомобильном секторе (например, стекловолоконной изоляции, древесно-стружечных плит, офисных панелей и акустической звукоизоляции). В частности, ранее разработанные несодержащие формальдегида связующие могут не обладать всеми желательными свойствами для всех продуктов в этом секторе. Например, связующие на основе акриловой кислоты и поливинилового спирта показали перспективные рабочие характеристики. Однако эти связующие, которые являются относительно более дорогими, чем фенолформальдегидные, производят, по существу, из ресурсов на основе нефти, и они имеют тенденцию демонстрировать более низкие скорости реакции по сравнению со связующими композициями на основе фенолформальдегидных смол (требуя либо длительных времен отверждения, либо повышенных температур отверждения). Связующие композиции на основе углеводов изготавливают из относительно недорогих предшественников и получают, главным образом, из возобновляемых ресурсов; однако, эти связующие могут также требовать условий реакции для отверждения, которые, по существу, отличаются от тех условий, при которых отверждается традиционная фенолформальдегидная связующая система. Как таковая, легкая замена связующих фенолформальдегидного типа существующей альтернативой не была легко достижима.

### Сущность изобретения

В настоящей заявке раскрывается связующее на основе восстанавливающего сахара. Связующая композиция имеет свойства, которые делают ее полезной для множества применений; в особенности, это связующее может быть использовано, чтобы связывать свободно собранные волокна.

В показанных вариантах выполнения изобретения настоящее изобретение относится к связующему, содержащему полимерный продукт восстанавливающего сахара и нуклеофила. В одном варианте выполнения изобретения восстанавливающий сахар представляет собой моносахарид в его альдозной или кетозной форме. В одном варианте выполнения изобретения восстанавливающий сахар выбран из группы, состоящей из декстрозы, ксилозы, фруктозы, дигидроксиацетона и их смесей. В следующем варианте выполнения изобретения полимерный продукт представляет собой термореактивный полимерный продукт.

В показанных вариантах выполнения изобретения нуклеофил является дифункциональным. В одном варианте выполнения изобретения нуклеофил представляет собой  $R_1-Q-R_2$ , где Q выбирается из группы, состоящей из  $C_2-C_{24}$  алкила и  $C_3-C_{24}$  циклоалкила, каждый из которых является необязательно замещенным, имеющим нуклеофильную группу и стабилизирующую группу,  $R_1$  выбирается из группы, состоящей из карбоксила и гидроксила, а  $R_2$  выбирается из группы, состоящей из амина и фосфоно, при условии, что  $R_1$  представляет собой карбоксил или гидроксил, если  $R_2$  представляет собой амин, и  $R_1$  представляет собой карбоксил, если  $R_2$  представляет собой фосфоно.

В показанных вариантах выполнения изобретения массовое отношение восстанавливающего сахара к нуклеофилу находится в интервале от около 1:1 до около 30:1. В другом варианте выполнения изобре-

тения массовое отношение восстанавливающего сахара к нуклеофилу находится в интервале от около 2:1 до около 10:1. В еще одном варианте выполнения изобретения водный экстракт полимерного продукта имеет pH в интервале от около 5 до около 9. В следующем варианте выполнения изобретения водный экстракт полимерного продукта является, по существу, бесцветным. В еще одном варианте выполнения изобретения полимерный продукт не содержит фенола и/или не содержит формальдегида. В другом варианте выполнения изобретения водный экстракт полимерного продукта способен к восстановлению реагента Бенедикта. В другом варианте выполнения изобретения полимерный продукт поглощает свет между 400 и 500 нм, например при 420 нм.

В показанном варианте выполнения изобретения способ получения набора волокон, связанных полимерным связующим, содержит получение раствора, содержащего реагенты для производства полимерного связующего и растворитель, где эти реагенты включают восстанавливающий сахар и нуклеофил; размещение этого раствора на этом наборе волокон; испарение растворителя с формированием неотвержденного продукта, и подвергание неотвержденного продукта условиям, которые заставляют восстанавливающий сахар и нуклеофил полимеризоваться с формированием полимерного связующего. В одном варианте выполнения изобретения этот набор волокон содержит волокна, выбранные из группы, состоящей из минеральных волокон (волокна шлаковой ваты, волокна минеральной ваты или стекловолокна), арамидных волокон, керамических волокон, металлических волокон, углеродных волокон, полиимидных волокон, сложнополиэфирных волокон, вязкозных волокон и целлюлозных волокон. В другом варианте выполнения изобретения этот набор волокон представляет собой стекловолокна. В еще одном варианте выполнения изобретения стекловолокна присутствуют в интервале от около 70 до около 99 мас.%. В следующем варианте выполнения изобретения этот набор волокон содержит целлюлозные волокна. Например, эти целлюлозные волокна могут быть полученными из деревянных стружек, древесных опилок, древесной целлюлозы или порубочных остатков. В еще одном варианте выполнения изобретения целлюлозные волокна могут быть другими природными волокнами, такими как волокна из джута, льна, конопли или соломы.

В показанных вариантах выполнения изобретения способ получения этого набора волокон, связанных полимерным связующим, дополнительно включает получение раствора добавлением некоторого количества восстанавливающего сахара и некоторого количества нуклеофила так, чтобы их мольное отношение находилось в интервале от около 2:1 до около 10:1, соответственно. В одном варианте выполнения изобретения получение этого раствора включает добавление восстанавливающего сахара и нуклеофила к водному раствору. В другом варианте выполнения изобретения получение раствора включает регулирование pH этого раствора в пределах интервала от около 8 до около 13, например в интервале от около 8 до около 12.

В показанных вариантах выполнения изобретения настоящее изобретение относится к композиции, содержащей набор волокон и связующее; причем связующее содержит полимерные продукты реакции между восстанавливающим сахаром и нуклеофилом, эти полимерные продукты являются, по существу, не растворимыми в воде. В одном варианте выполнения изобретения набор волокон включает минеральные волокна (волокна шлаковой ваты, волокна минеральной ваты или стекловолокна), арамидные волокна, керамические волокна, металлические волокна, углеродные волокна, полиимидные волокна, сложные полиэфирные волокна, вязкозные волокна и целлюлозные волокна. Например, целлюлозные волокна включают полученные из деревянных стружек, древесных опилок, древесной целлюлозы и/или порубочных остатков. В одном варианте выполнения изобретения восстанавливающий сахар выбирается из группы, состоящей из декстрозы, ксилозы, фруктозы, дигидроксиацетона и их смесей. В одном варианте выполнения изобретения нуклеофил представляет собой  $R_1-Q-R_2$ , где Q выбирается из группы, состоящей из  $C_2-C_{24}$  алкила и  $C_3-C_{24}$  циклоалкила,  $R_1$  выбирается из группы, состоящей из карбоксила и гидроксила,  $R_2$  выбирается из группы, состоящей из амина и фосфоно, при условии, что  $R_1$  представляет собой карбоксил или гидроксил, если  $R_2$  представляет собой амин, и  $R_1$  представляет собой карбоксил, если  $R_2$  представляет собой фосфоно.

В другом варианте выполнения изобретения композиция дополнительно содержит кремнийсодержащее соединение. В одном варианте выполнения изобретения кремнийсодержащее соединение представляет собой функционализированный силильный эфир или функционализированный простой алкилсилильный эфир, такой как, например, простой алкилсилильный эфир с аминными функциональными группами. Например, в одном варианте выполнения изобретения кремнийсодержащее соединение может быть гамма-аминопропилтриэтоксисиланом, гамма-глицидоксипропилтриметоксисиланом или аминоксипропилтриметоксисиланом или их смесью. В другом варианте выполнения изобретения кремнийсодержащее соединение может быть олигомерным силоксаном с аминными функциональными группами. В другом варианте выполнения изобретения эта композиция содержит антикоррозийную добавку, выбранную из группы, состоящей из обеспыливающего масла, моноаммония фосфата, пентагидрата метасиликата натрия, меламина, оксалата олова (II) и жидкой эмульсии метилгидросилоксана.

#### Краткое описание чертежей

Фиг. 1 схематически показывает реакцию Майяра, которая завершает производство меланоидинов.

Фиг. 2 схематически показывает пример перегруппировки Амандори.

Фиг. 3 показывает температурный профиль реакции отверждения (ось Y в °C) центра образца стекловолоконного мата для различных связующих в ходе цикла теплового литья (ось X в минутах времени литья) с использованием литьевого пресса с пластиной с контролируемой температурой 204°C. Связующее 1 (◆) представляет собой фенолформальдегидное связующее (сравнительный пример 2); связующее 2 (■) представляет собой связующее из углевода и неорганической кислоты (сравнительный пример 3); а связующее 3 (X) представляет собой связующее декстроза - аммиак - гексаметилендиамин (ГМДА) (пример 5).

### Подробное описание изобретения

Хотя возможны различные модификации и альтернативные варианты настоящего изобретения, специфические варианты выполнения изобретения будут далее подробно описаны. Должно быть понятно, однако, что нет намерения ограничивать изобретение описанными конкретными вариантами, но напротив, настоящее изобретение охватывает все модификации, эквиваленты и альтернативы, попадающие в пределы сущности и объема настоящего изобретения.

Настоящее изобретение относится к связующей композиции, неожиданным образом оказавшейся полезной при объединении несвязанных или свободно связанных волокон. Связующая композиция согласно настоящему изобретению представляет неожиданное усовершенствование имеющегося на сегодняшний день состояния технологии в области связующих композиций. В особенности, связующее согласно настоящему изобретению обеспечивает улучшения характеристик и обеспечивает более упрощенные и выгодные производственные методологии при поддержании приемлемых с экологической точки зрения преимуществ, которые являются характерными для связующей системы на основе восстанавливающего сахара.

Как применяется в настоящем изобретении, термин "связующий раствор" представляет собой раствор химических веществ, которые могут быть, по существу, дегидратированы до формы неотвержденного связующего. Как используется здесь, связующее или связующая композиция может быть отвержденной, неотвержденной или частично отвержденной. На эту композицию из неотвержденного связующего ссылаются как на неотвержденную связующую композицию. Неотвержденное связующее представляет собой, по существу, дегидратированную смесь химикатов, которая может быть отверждена с формированием отвержденного связующего. По существу, дегидратированный означает, что растворитель (обычно воду или ее смесь), используемый, чтобы изготавливать связующий раствор, испаряют до степени, чтобы вязкость оставшегося материала (содержащего связующие реагенты и растворитель) была достаточно высокой, чтобы создавать когезию между свободно собранных волокон; таким образом, остающийся материал представляет собой неотвержденное связующее. В одном варианте выполнения изобретения растворитель составляет менее 65% от общей массы остающегося материала. В другом варианте выполнения изобретения, по существу, дегидратированное связующее имеет содержание влаги между около 5 и около 65% воды от массы всего связующего. В другом варианте выполнения изобретения растворителя может быть менее 50% от общей массы остающегося материала. В еще одном варианте выполнения изобретения растворитель может составлять менее 35% от общей массы остающегося материала. В следующем варианте выполнения изобретения, по существу, дегидратированное связующее имеет между около 10 и около 35% воды от массы всего связующего. В другом варианте выполнения изобретения растворитель может содержаться в количестве менее около 20% от общей массы остающегося материала.

В показанных вариантах выполнения изобретения неотвержденное связующее может быть липкой субстанцией, бесцветной, белой, белого цвета с желтоватым оттенком, цвета охры или от желтого до коричневатого цвета, которая является, по меньшей мере, частично, растворимой в воде. Как используется здесь, термин "отвержденное связующее" описывает полимерный продукт отверждения неотвержденной связующей композиции. Отвержденное связующее может иметь характерный от коричневого до черного цвет. Хотя оно описывается как коричневое или черное, другой характеристикой является то, что связующее имеет тенденцию поглощать свет в широком интервале длин волн. В частности, может иметься высокая степень поглощения света при приблизительно 420 нм. Поскольку полимер сильно сшит, отвержденное связующее, по существу, нерастворимо. Например, связующее является преимущественно не растворимым в воде. Как описывается здесь, неотвержденное связующее обеспечивает достаточную адгезионную способность, чтобы скреплять волокна; однако, отвержденное связующее придает прочную долговременную долговечность и физические свойства, обычно присущие сшитым полимерам.

В показанных вариантах выполнения изобретения связующие реагенты, описанные здесь, являются водорастворимыми, и связующий раствор представляет собой раствор связующих реагентов в водном растворе. В одном варианте выполнения изобретения поверхностно-активное вещество включают в этот водный раствор, чтобы повысить растворимость или диспергируемость одного или нескольких связующих реагентов или добавок. Например, поверхностно-активное вещество может быть добавлено к водному связующему раствору для увеличения диспергируемости добавленных частиц. В одном варианте выполнения изобретения поверхностно-активное вещество используют, чтобы создать эмульсию с неполярной добавкой или связующим реагентом. В другом варианте выполнения изобретения связующий раствор содержит около от 0,01 до около 5 мас.% поверхностно-активного вещества, относительно массы

связующего раствора.

В показанных вариантах выполнения изобретения связующие растворы, описанные здесь, могут быть нанесены на минеральные волокна (например, распылены на мат или распылены на волокна, когда они входят в область формирования) в ходе производства изолирующих продуктов из минеральных волокон. Когда связующий раствор находится в контакте с минеральными волокнами, остаточное тепло от минеральных волокон (заметим, что стекловолкна, например, изготавливают из расплавленного стекла и, таким образом, они содержат остаточное тепло), и поток воздуха через продукт и/или вокруг него будет вынуждать часть воды испаряться из связующего раствора. Удаление воды оставляет остающиеся компоненты связующего на волокнах в виде покрытия из вязкой или полувязкой смеси с высоким содержанием твердых частиц. Это покрытие из вязкой или полувязкой смеси с высоким содержанием твердых частиц функционирует как связующее. В этой точке мат не является отвержденным. Другими словами, неотвержденное связующее функционирует, чтобы склеивать волокна в мат.

Кроме того, должно быть понятно, что описанные выше неотвержденные связующие могут быть отверждены. Например, процесс производства отвержденного изолирующего продукта может включать последующую стадию, в которой применяют нагревание, чтобы вызывать химическую реакцию в неотвержденной связующей композиции. Например, в случае изготовления стекловолоконных изолирующих продуктов, после того как связующий раствор наносят на волокна и дегидратируют, неотвержденный изолирующий продукт может быть перемещен в печь для отверждения. В этой печи для отверждения неотвержденный изолирующий продукт нагревают (например, от около 300 до около 600°F (от около 150 до около 320°C)), вызывая отверждение связующего. Отвержденное связующее представляет собой не содержащее формальдегида водостойкое связующее, которое связывает вместе стекловолкна изолирующего продукта. Заметим, что сушка и термическое отверждение могут происходить либо последовательно, в одно время, совместно, либо одновременно.

В показанных вариантах выполнения изобретения неотвержденный волоконный продукт содержит от около 3 до около 40% сухих твердых частиц связующего (всех неотвержденных твердых частиц по массе). В одном варианте выполнения изобретения неотвержденный волоконный продукт содержит от около 5 до около 25% сухих твердых частиц связующего. В другом варианте выполнения изобретения неотвержденный волоконный продукт содержит от около 50 до около 97 мас.% волокон.

Как указывается здесь в отношении связующего на минеральных волокнах, отвержденное связующее представляет собой продукт отверждения связующих реагентов. Термин отвержденное указывает, что связующее было подвергнуто таким условиям, чтобы инициировать химическое изменение. Примеры этих химических изменений включают, но не ограничивают ими, (1) ковалентное связывание, (2) водородное связывание связующих компонентов и (3) химическую сшивку полимеров и/или олигомеров в связующем. Эти изменения могут увеличивать долговечность связующего и устойчивость к действию растворителей по сравнению с неотвержденным связующим. Отверждение связующего может приводить к формированию терморезистивного материала. Кроме того, отвержденное связующее может приводить к повышению адгезии между субстанцией в наборе по сравнению с неотвержденным связующим. Отверждение может быть инициировано, например, нагреванием, микроволновым излучением и/или условиями, которые инициируют одно или несколько химических изменений, указанных выше. Без ограничения конкретной теорией полагают, что отверждение может включать реакцию углевода и нуклеофила в реакции нуклеофильного присоединения или реакции нуклеофильного присоединения-удаления.

В случае, когда химическое изменение в связующем приводит к выделению воды, например полимеризация и сшивка, отверждение может быть определено по количеству воды, выделенной сверх того, которое произошло бы только от сушки.

Методики, используемые для измерения количества воды, выделенной в ходе сушки, по сравнению с тем, когда связующее отверждают, известны в технологии.

В показанном варианте выполнения изобретения нуклеофил представляет собой соединение, содержащее азот. В одном варианте выполнения изобретения отвержденная связующая композиция содержит азотистый полимер. В одном варианте выполнения изобретения азотистый полимер имеет цвет от коричневого до черного. Без ограничения конкретной теорией полагают, что отвержденная связующая композиция содержит смесь высокомолекулярных полимеров. Высокомолекулярные полимеры могут быть охарактеризованы как в высокой степени сшитые. Кроме того, высокомолекулярные полимеры могут быть охарактеризованы как коричневые сложные, содержащие фурановое кольцо и содержащие азотистые полимеры. Термин "высокомолекулярный", как используется здесь, включает полимеры, имеющие молекулярную массу более 100000 Да. Поскольку они содержат высокосшитые полимерные цепи, молекулярная масса высокомолекулярных полимеров, описанных здесь, приближается к бесконечности. Соответственно молекулярная масса высокомолекулярных полимеров может быть функцией массовых и физических размеров анализируемого полимера. Например, единичный образец меланоидинов, имеющий массу 3 г, как можно предполагать, содержит одну полимерную молекулу вследствие обширной сшивки. Соответственно молекулярная масса полимера была бы приблизительно  $1,8 \times 10^{24}$  г на моль (что представляет собой продукт массы образца и числа Авогадро). Как используется здесь, высокомолеку-

лярный полимер включает полимеры с молекулярной массой порядка между около  $1 \times 10^5$  и около  $1 \times 10^{24}$  г на моль.

Без ограничения конкретной теорией полагают, что высокомолекулярные полимеры варьируются по структуре в соответствии с реагентами и условиями получения. Также известно, что высокомолекулярные полимеры обладают отношением углерода к азоту, которое увеличивается с температурой и временем нагревания. Кроме того, высокомолекулярные полимеры обладают насыщенным, ненасыщенным и ароматическим характером. В одном варианте выполнения изобретения высокомолекулярные полимеры обладали степенью ненасыщенности и ароматичности, которая увеличивалась с температурой (температура отверждения) и временем нагревания (время отверждения). Высокомолекулярные полимеры также содержат группу  $C^1$  тех сахаров, которые включены как реагенты во множество структур внутри полимера. Высокомолекулярные полимеры могут также содержать карбонильные, карбоксильные, аминные, амидные, пиррольные, индольные, азометинные, сложноэфирные, ангидридные, простые эфирные, металльные и/или гидроксильные группы. В зависимости от сложности структуры инфракрасная спектроскопия может быть полезна в идентификации одной или нескольких из этих функциональных групп. Несмотря на приведенную здесь классификацию, специалисту в данной области техники известно, что связующее может быть классифицируемо по наличию присутствующей специфической связи, такой как сложная полиэфирная, простая полиэфирная, полиамидная и т. д.

Другой способ, которым характеризуют связующее, представляет собой анализ газообразных соединений, производимых в ходе пиролиза отвержденного связующего. Газовый пиролиз отвержденного связующего в пределах объема настоящего изобретения может давать приблизительно от 0,5 до около 15% (относительно площади пика) одного или нескольких следующих соединений: 2-циклопентен-1-он, 2,5-диметилфуран, фуран, 3-метил-2,5-фурандион, фенол, 2,3-диметил-2-циклопентен-1-он, 2-метилфенол, 4-метилфенол, 2,4-диметилфенол, диметилфталат, октадекановая кислота или эруциламид. Пиролитическая хроматомасс-спектрометрия (Пи-ГХМС), проводимая при  $770^\circ\text{C}$ , образца связующего, полученного с использованием гексаметилендиамина в качестве полиаминного компонента, показывает пиридин и ряд компонентов, которые представляют собой производные пиррола или пиридина (метилпиридин, метилпиррол, диметилпиридины, диметилпиррол, этилметилпиррол и другие пирролы относительно N-содержащих компонентов). Другой способ, которым может быть идентифицировано связующее либо раствор, содержащий связующее (или экстракт раствора), представляет собой способность восстановления реактива Бенедикта. В одном варианте выполнения изобретения раствор в контакте со связующим либо его водный экстракт восстанавливает реактив Бенедикта.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения связующие, описанные здесь, являются экологически благоприятными согласно правительственному регулированию, настоящее изобретение описывает связующее, которое может быть изготовлено без формальдегида. Кроме того, химикаты, описанные здесь, по существу, не содержат формальдегида и фенола. В этом смысле ни формальдегид, ни фенол не используют в качестве реагента в рамках настоящего изобретения. Хотя оба эти соединения могут быть добавлены, чтобы получать связующее с потенциально полезными свойствами, одним объектом настоящего изобретения является связующее, которое может быть изготовлено без содержания обоих этих реагентов. В другом варианте выполнения настоящего изобретения связующая композиция согласно настоящему изобретению может быть получена без использования летучих реагентов. В одном варианте выполнения изобретения первичный амин и углевод оба являются нелетучими реагентами. Как используется здесь, летучий реагент представляет собой тот, который имеет давление паров более 10 кПа при  $20^\circ\text{C}$ . Аналогично, как используется здесь, нелетучий реагент имеет давление паров менее около 10 кПа при  $20^\circ\text{C}$ . В данном случае и в качестве примера настоящее связующее может быть произведено без добавления аммиака или выделяющего аммиак соединения. В одном варианте выполнения изобретения нуклеофил имеет давление паров менее около 0,5 кПа при  $60^\circ\text{C}$ .

Другой экологически благоприятный вариант выполнения настоящего изобретения состоит в том, что первичные реагенты связующего представляют собой восстанавливающие сахара. Восстанавливающие сахара рассматривают как возобновляемый ресурс. Однако текущее состояние технологии использует, главным образом, произведенные из нефти реагенты для изготовления связующих композиций. В другом варианте связующее изготавливают посредством химических реакций, которые могут протекать при более низких температурах, чем таковые сопоставимых систем, описанных в предшествующей технологии. Как таковые, печи для отверждения и технологическое оборудование могут эксплуатироваться при более низких температурах, сохраняя ценные ресурсы. В альтернативе и в связанном способе связующее, описанное здесь, отверждается более быстро, чем сопоставимые связующие, используемые в настоящее время, когда их подвергают аналогичным температурам отверждения. Соответственно при любом подходе согласно настоящему изобретению выбросы углерода из сформированного продукта, использующего связующее по настоящему изобретению, могут быть, по существу, снижены по сравнению с сопоставимым связующим, изготовленным по текущему современному состоянию технологии, например с продуктом на основе фенолформальдегидной смолы.

В дополнение к преимуществам в отношении окружающей среды настоящая связующая композиция и материалы, изготовленные с ее применением, могут быть получены с обеспечением эквивалентных

рабочих характеристик или превышающих таковые у сопоставимых связующих систем, например фенолформальдегидных связующих. В одном варианте выполнения изобретения связующее по настоящему изобретению обеспечивает изделия, изготовленные с его применением, достаточной прочности при растяжении, чтобы позволять их штампование, изготовление, ламинирование и установку в комплектном оборудовании. В одном варианте настоящего изобретения связующее по настоящему изобретению имеет удержание воды (атмосферостойкость), сопоставимое с таковым у фенолформальдегидного связующего. Другая рабочая характеристика, которая может быть уместна для специфического применения, включает испускания продукта, плотность, потерю при горении, восстановление толщины, выделение пыли, прочность при растяжении, прочность на расслоение, долговечность прочности на расслоение, прочность склеивания, водопоглощение, характеристику рабочей поверхности, коррозионную активность на сталь, жесткость при изгибе, жесткость, прочность на сжатие, обусловленная прочность на сжатие, модуль сжатия, обусловленный модуль сжатия и выделение дыма при горении. Согласно одному варианту выполнения настоящего изобретения экстракт отвержденного связующего является, по существу, нейтральным по pH, например имеет pH между 6 и 8. Согласно другому варианту выполнения настоящего изобретения связующее дает возможность производства продуктов, имеющих сопоставимые релевантные рабочие характеристики в сравнении с фенолформальдегидными связующими композициями.

Как проиллюстрировано, в одном варианте выполнения изобретения связующее по настоящему изобретению обеспечивает преимущество получения, по существу, бесцветных водных экстрактов. Эта особенность настоящего изобретения делает это связующее желательным в таких применениях, как потолочные плитки, фурнитура или офисные панели, где конечный продукт может входить в контакт с водой. Отвержденные произведенные товары, изготовленные с настоящим связующим, показывают превосходную устойчивость к обесцвечиванию или выцветанию после контакта с влагой или водой. Кроме того, в таком варианте выполнения изобретения вода, которая входит в контакт со связующим, не оставляет пятен на других изделиях или частях, которые могут затем входить в контакт с этим связующим. Например, в одном варианте выполнения изобретения связующее может быть использовано, чтобы связывать стекловолокна в применении для офисных панелей. Покрытие склеенной стекловолоконной композиции может быть светлым по окраске материалом. Предпочтительно в одном варианте выполнения изобретения вода, контактирующая со стекловолоконной композицией, не оставляет цветного пятна на материале после того как офисная панель высушена.

В дополнение к рабочим характеристикам процессы производства и способы, включающие связующее согласно настоящему изобретению, имеют множество неожиданных преимуществ над ранее описанными связующими. В одном варианте выполнения настоящего изобретения, как описано ранее относительно преимуществ для окружающей среды, настоящее связующее может быть произведено без использования высоколетучих реагентов. Соответственно контроль производственных выбросов осуществляется с пониженной нагрузкой. Кроме того, эффективность реакции выше, потому что снижается потери реагента вследствие испарения. Соответственно один вариант настоящего изобретения состоит в том, что соединения, используемые здесь, являются, по существу, нелетучими, тем самым снижается количество стадий, которые должны быть использованы, чтобы уменьшать нежелательные выделения.

Согласно другому варианту настоящего изобретения реагенты, которые вступают в реакцию, чтобы формировать связующее, достаточно медленно реагируют так, что может быть использована одна система с одной стадией/одним резервуаром связующего. Согласно этому варианту выполнения настоящего изобретения реагирующие соединения достаточно медленно реагируют так, что они могут быть добавлены в один реакционный раствор и сохраняться приемлемое количество времени, в течение которого они могут быть нанесены на продукт с использованием одной распределительной системы. Это противопоставляется тем связующим системам, которые реагируют при низких температурах, приводя к нерастворимым продуктам реакции внутри систем подачи связующего раствора. Как используется здесь, приемлемое количество времени для хранения без существенного (>5%) осаждения полимера составляет две недели.

Другой вариант настоящего изобретения состоит в том, что хотя это связующее является достаточно инертным при условиях комнатной температуры, чтобы облегчать подход работы в одном резервуаре, оно достаточно реакционноспособно при повышенных температурах, чтобы отверждаться при очень низких температурах и/или с очень короткими временами отверждения. С одной стороны, пониженная температура отверждения снижает риск выделения продукта, подвергающегося беспламенному горению и/или вызывающего вспышки. Как используется здесь, очень низкие температуры характеризуются как менее или равные около 120°C. Как используется здесь, очень короткие времена отверждения меньше или равны около 4 мин.

В показанных вариантах выполнения изобретения связующая композиция включает кислоту или кислую соль, чтобы увеличивать продолжительность хранения неотвержденного связующего или связующего раствора. Хотя эта кислота не является реагентом или катализатором, она может быть включена, чтобы замедлять или ингибировать связующие реагенты от формирования связующего, в то время как связующий раствор или неотвержденное связующее подвергаются условиям хранения. Например, в связующий раствор или неотвержденное связующее могут быть включены летучая кислота или кислая

соль, которые замедляют или ингибируют реакцию отверждения в условиях окружающей среды. Однако кислота может быть удалена нагреванием связующего раствора или неотвержденного связующего так, чтобы кислота испарилась, и pH связующего раствора или неотвержденного связующего увеличивалась. В одном варианте выполнения изобретения связующая композиция включает кислоту, увеличивающую время хранения. В другом варианте выполнения изобретения связующая композиция включает кислоту, увеличивающую время хранения, и полиамин в мольном отношении от около 1:20 до около 1:1.

Другим объектом настоящего изобретения является связующее, имеющее скорость отверждения, время цикла и температуру отверждения, которые соответствуют или превосходят таковые скорости отверждения, которые сопоставимый фенолформальдегидный тип связующего может демонстрировать в объеме сопоставимого использования. В этом отношении настоящее связующее может быть использовано в качестве прямой замены фенолформальдегидным смолам в применениях без модификации оборудования. Кроме того, настоящее связующее дает возможность изменения температуры и времен отверждения так, чтобы как температуры реакции, так и времена отверждения могли быть снижены. Это снижение имеет эффект сокращения затраты энергии на весь процесс и снижает воздействие на окружающую среду производства продукта. Кроме того, более низкие температуры отверждения имеют дальнейший эффект увеличения безопасности процесса производства. Другой эффект более низких температур отверждения состоит в снижении риска беспламенного горения или воспламенения.

При производстве приведенных в качестве примера продуктов тепло, освобождающееся при экзотермической реакции отверждения, может приводить к самонагреванию продукта. Самонагревание обычно не является проблемой, пока тепло рассеивается из продукта. Однако если тепло повышает температуру продукта до точки, где начинаются окислительные процессы, самонагревание может вызывать значительные дефекты продукта. Например, могут происходить беспламенное горение или окисление, когда температура изолирующего продукта превышает около 425°F (210°C). При этих температурах экзотермическое горение или процессы окисления далее поддерживают самонагревание, и связующее может быть разрушено. Кроме того, температура может повышаться до уровня, при котором становится возможным плавление или расстекловывание стекловолокон. Мало того, что это повреждает структуру и величину изоляции продукта, это также может создавать пожароопасность.

Другой вариант выполнения настоящего изобретения состоит в том, что связующая система, по существу, не вызывает коррозии с добавлением антикоррозийных добавок или без них. Кроме того, связующая система не требует добавления любой органической или неорганической кислоты или их солей в качестве катализатора или активного ингредиента. Соответственно один вариант выполнения настоящего связующего состоит в том, что оно может быть изготовлено, по существу, без кислоты. Более того, это связующее может быть произведено при полностью щелочных условиях. Как используется здесь, термин "кислота" включает те соединения, которые характеризуются, главным образом, их кислотным характером таких многоосновных неорганических и органических кислот (например, серная кислота и лимонная кислота). Это снижает износ и требования обслуживания технологического оборудования и повышает безопасность рабочих.

В показанных вариантах выполнения изобретения связующее содержит полимерный продукт восстанавливающего сахара и нуклеофила. Как используется здесь, термин "восстанавливающий сахар" обозначает один или несколько сахаров, который(-е) содержит(-ат) альдегидные группы или который(-е) может(-гут) изомеризоваться, то есть таутомеризоваться, чтобы содержать альдегидные группы, которые могут быть окислены, например  $\text{Cu}^{+2}$ , чтобы давать карбоновые кислоты. Также должно быть оценено по достоинству, что любой такой восстанавливающий сахар может быть необязательно замещенными такими группами, как гидроксил, галоген, алкил, алкоксид и тому подобными. Кроме того, должно быть оценено по достоинству, что в любом таком восстанавливающем сахаре присутствует один или несколько хиральных центров, и что рассматриваются оба возможных оптических изомера при каждом хиральном центре как включенные в настоящее изобретение, описанное здесь. Кроме того, также должно быть понятно, что в одном или нескольких вариантах выполнения изобретения, описанных здесь, могут быть использованы различные смеси, содержащие рацемические смеси или другие диастереомерные смеси различных оптических изомеров любого такого восстанавливающего сахара, а также их различные геометрические изомеры. В то время как невозстанавливающие сахара, например сахароза, могут не быть предпочтительными, они, тем не менее, могут быть использованы в объеме настоящего изобретения при преобразовании *in situ* в восстанавливающий сахар (то есть преобразование сахарозы в инвертный сахар является способом, известным в технологии). Согласно настоящему изобретению любой восстанавливающий сахар должен быть достаточно нелетучим, чтобы максимизировать его способность оставаться доступным для реакции с нуклеофилом. Этот восстанавливающий сахар может быть моносахаридом в его альдозной или кетозной форме, включая триозу, пентозу или гексозу; или их сочетаниями. Например, когда триоза служит в качестве восстанавливающего сахара или используется в сочетании с другими восстанавливающими сахарами, могут применяться сахар кетотриоза, как например дигидроксиацетон. Когда пентоза служит в качестве восстанавливающего сахара или ее используют в сочетании с другими восстанавливающими сахарами, могут быть использованы сахара альдопентозы, такие как ксилоза. Когда гексоза служит в качестве восстанавливающего сахара или ее используют в сочетании с другими вос-

становливающими сахарами, могут быть использованы сахара альдогексозы, такие как глюкоза (то есть декстроза); и кетогексозные сахара, такие как фруктоза. В одном варианте выполнения изобретения восстанавливающий сахар представляет собой кукурузную патоку с высоким содержанием фруктозы.

Кроме того, восстанавливающий сахар может быть использован в сочетании с неуглеводным полигидроксильным реагентом. Примеры неуглеводных полигидроксильных реагентов, которые могут быть использованы в сочетании с восстанавливающим сахаром, включают, но не ограничивают ими, триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, поливиниловый спирт, частично гидролизованный поливинилацетат, полностью гидролизованный поливинилацетат и их смеси. В одном варианте настоящего изобретения неуглеводный полигидроксильный реагент является достаточно нелетучим, чтобы максимизировать его способность оставаться доступным для реакции с нуклеофилом. Оценивают, что гидрофобность неуглеводного полигидроксильного реагента может быть фактором в определении физических свойств связующего, полученного, как описано здесь.

Как используется здесь, нуклеофил представляет собой реагент, который формирует связь с его партнером по реакции (электрофилом), отдавая оба связывающих электрона. Как используется здесь, электрофил представляет собой реагент, который формирует связь с его партнером по реакции (нуклеофилом), принимая оба связывающих электрона от этого партнера по реакции. Иллюстративно, электрофил представляет собой восстанавливающий сахар, описанный здесь. В данном случае электрофильная группа представляет собой углерод, связанный с альдозной или кетозной формой восстанавливающего сахара. Например,  $C^1$  глюкозы является электроположительным вследствие альдозной функциональности и вступает в реакцию с нуклеофилом по настоящему изобретению. В другом примере  $C^2$  фруктозы представляет собой электроположительный атом вследствие кетозной функциональности и вступает в реакцию с нуклеофилом по настоящему изобретению. Хотя он описан как электрофил в его начальном взаимодействии с нуклеофилом, специалисту в данной области техники очевидно, что восстанавливающий сахар не ограничивается действием только в качестве электрофила в объеме реакций, которые могут происходить. Например, гидроксильные группы восстанавливающего сахара могут действовать как нуклеофил в зависимости от присутствия реакционноспособного нуклеофила. Кроме того, в то время как начальная реакция между нуклеофилом и восстанавливающим сахаром может правильно классифицировать восстанавливающий сахар как электрофил, продукт этой реакции может демонстрировать как нуклеофильную, так и электрофильную функциональность в других реакциях.

В показанных вариантах выполнения изобретения нуклеофил является достаточно нуклеофильным, чтобы вступать в реакцию с восстанавливающим сахаром в его альдозной или кетозной форме в растворе, имеющем pH, который описан здесь, и при температуре, описанной здесь. В одном варианте выполнения изобретения нуклеофил включает катионную стабилизирующую группу. Как используется здесь, катионная стабилизирующая группа представляет собой химическую группу на нуклеофиле, которая стабилизирует катион, который формируется после нуклеофильной атаки. В другом варианте выполнения настоящего изобретения структура нуклеофила ускоряет перегруппировку, стабилизируя положительный заряд, который приобретается, пока соединение находится в форме катиона, который формируется после нуклеофильной атаки.

Было обнаружено, что эта спонтанная реакция далее облегчается дегидратацией, поскольку ее скорость повышается в дегидратированных образцах. Полагают, что важность стабилизирующей группы не была обсуждена в предшествующей технологии в объеме настоящего применения, поскольку усиливающий эффект использования нуклеофила по настоящему изобретению ранее не был раскрыт.

Соответственно один вариант настоящего изобретения состоит в том, что нуклеофил представляет собой тип, который обеспечивает стабильность катиона нуклеофильного основания в ходе последующей перегруппировки. В другом варианте выполнения изобретения нуклеофил относится к типу, который обеспечивает стабильность катиона нуклеофильного основания в ходе последующей перегруппировки, хотя и в, по существу, сухом состоянии.

В показанных вариантах выполнения изобретения нуклеофил представляет собой  $R_1-Q-R_2$ , где Q представляет собой алкил, циклоалкил, гетероалкил или циклогетероалкил, каждый из которых является необязательно замещенным,  $R_1$  представляет собой нуклеофильную группу, а  $R_2$  представляет собой стабилизирующую группу. В одном варианте выполнения изобретения  $R_1$  выбрана из группы, состоящей из амина, азиды, цианата, изоцианата, тиола, дисульфида, тиоцианата, галогена, галогенформила, карбоксила, карбоксилата, гидроксила и алкоксида. В другом варианте выполнения изобретения  $R_2$  выбрана из группы, состоящей из амина, амида, имида, нитрогруппы, нитрата, пиридина, фосфата, фосфоно, гидроксила, водорода, сульфоно, сульфогруппы, сульфинила и сульфгидрида, Q выбирается из группы, состоящей из  $C_2-C_{24}$  алкила и  $C_3-C_{24}$  циклоалкила,  $R_1$  выбирается из группы, состоящей из карбоксила и гидроксила,  $R_2$  выбирается из группы, состоящей из амина и фосфоно, при условии, что  $R_1$  представляет собой карбоксил или гидроксил, если  $R_2$  представляет собой амин, и  $R_1$  представляет собой карбоксил, если  $R_2$  представляет собой фосфоно.

В одном варианте выполнения изобретения нуклеофил представляет собой первичный амин. В одном варианте выполнения изобретения первичный амин может быть молекулой, имеющей формулу  $H_2N-Q-R$ , где Q представляет собой алкил, циклоалкил, каждый из которых может быть необязательно заме-

шенным, и R включает катионную стабилизирующую группу, выбранную из группы, состоящей из гидроксидов и карбоксидов.

В одном варианте выполнения изобретения Q представляет собой алкил, выбранный из группы, состоящей из C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>. В другом варианте выполнения изобретения Q представляет собой алкил, выбранный из группы, состоящей из C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>. В следующем варианте выполнения изобретения Q представляет собой алкил, выбранный из группы, состоящей из C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>. В еще одном варианте выполнения изобретения Q представляет собой алкил C<sub>6</sub>. В одном варианте выполнения изобретения Q представляет собой группу, выбранную из группы, состоящей из циклогексидов, циклопентил или циклобутил. В одном варианте выполнения изобретения R<sub>1</sub>-Q-R<sub>2</sub> представляет собой 2-[(2-аминоэтил)амино]этанол. Как используется здесь, термин "алкил" обозначает углеводородную цепь, которая является необязательно разветвленной. Далее должно быть понятно, что алкил имеет предпочтительно ограниченную длину, включая C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> и C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Необходимо отметить, что более короткие алкильные группы могут добавлять меньшую гидрофильность этому соединению и соответственно будут иметь место различная реакционная способность по отношению к восстанавливающему реагенту и растворимость в связующем растворе.

Как используется здесь, термин "циклоалкил" обозначает углеводородную цепь, которая является необязательно разветвленной, где по меньшей мере часть цепи является циклической. Должно быть понятно, что алкилциклоалкил представляет собой подкласс циклоалкилов. Должно быть понятно, что циклоалкил может быть полициклическим. Типичные циклоалкилы включают, но не ограничиваются ими, циклопропил, циклопентил, циклогексил, 2-метилциклопропил, циклопентил-2-ил, адамантил и тому подобное. Должно быть понятно, что циклоалкил может быть полициклическим. Далее должно быть понятно, что цепь, формирующая циклоалкил, имеет предпочтительно ограниченную длину, включая C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> и C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Здесь оценено, что более короткие алкильные цепи, формирующие циклоалкил, соответственно может добавлять меньше липофильности соединению и тем соответственно будут иметь различное поведение.

Термин "необязательно замещенный", как используется здесь, включает замещение атомов водорода другими функциональными группами в радикале, который является необязательно замещенным. Такие другие функциональные группы иллюстративно включают, но не ограничиваются ими, амин, гидроксил, галоген, тиол, алкил, галоалкил, гетероалкил, арил, арилалкил, арилгетероалкил, нитрогруппу, сульфокислоты и их производные, карбоновые кислоты и их производные и тому подобные. Иллюстративно, любая из групп аминных, гидроксидов, тиолов, алкилов, галоалкилов, гетероалкилов, арилов, арилалкилов, арилгетероалкилов и/или сульфокислоты является необязательно замещенной.

Согласно настоящему изобретению нуклеофил может обладать низким пространственным затруднением. Например, Q выбран таким, что нуклеофил имеет низкое пространственное затруднение. Например, если Q, по существу, линейный и имеет длину по меньшей мере три атома, нуклеофильная группа и стабилизирующая группа достаточно разделены, так чтобы нуклеофил был способен вступать в реакцию с электрофилом.

Не ограничиваясь конкретной теорией, стабилизирующую группу так называют потому, что она может стабилизировать промежуточные соединения реакции, которые описаны здесь. Однако в другом варианте настоящего изобретения стабилизирующая группа также может служить в качестве реагента в объеме настоящего изобретения. Как таковые, продукты перегруппировки, существующие после реакции между нуклеофильной группой и восстанавливающим сахаром, могут преобразовывать или возвращать стабилизирующую группу в группу, которая реагирует или способна к реакции с другим восстанавливающим сахаром. Соответственно стабилизирующая группа может преобразовываться или возвращаться к форме нуклеофильной группы и реагировать с восстанавливающим сахаром соответственно.

В показанных вариантах выполнения изобретения группа Q, как описано здесь, может служить, чтобы изолировать две группы, так чтобы на R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, по существу, не влияли химические реакции, происходящие при других положениях. Как таковая, группа Q может или не может служить в роли стабилизирующей группы. По этой теории преимущества, получаемые через использование дисфункционального нуклеофила, относятся, прежде всего, к факту, что одно дифункциональное соединение может формировать сшивку между двумя восстанавливающими сахарами. Поскольку две функциональные группы связаны через группу Q, после реакции как R<sub>1</sub>, так и R<sub>2</sub> результатом является более высокомолекулярный продукт, чем если бы R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> не были связаны через группу Q. В показанных вариантах выполнения изобретения группа Q относится к такому типу, который обеспечивает химическую связь между R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>. Например, Q может обеспечить химическую связь, позволяя резонанс и сдвиги полярности от R<sub>1</sub> к R<sub>2</sub>. В других вариантах выполнения изобретения Q может быть такой длины, что реакции по либо R<sub>1</sub>, либо R<sub>2</sub> вызывают изменения в электронном распределении другой группе (R<sub>1</sub> или R<sub>2</sub>). В одном варианте выполнения изобретения нуклеофил включает стабилизирующую группу и нуклеофильную группу. Не ограничиваясь конкретной теорией один вариант настоящего изобретения состоит в том, что нуклеофил и восстанавливающий сахар являются реагентами Майяра, которые реагируют с формированием меланоидиновых продуктов. Фиг. 1 показывает схематически реакцию Майяра, которая завершает производство меланоидинов. В ее начальной фазе реакция Майяра включает восстанавливающий сахар (заметим, что восстанавливающий сахар может происходить из вещества, способного к получению восстанавливающего

го сахара при условиях реакции Майяра). Эта реакция также включает конденсацию восстанавливающего сахара с аминным реагентом, то есть соединением, обладающим аминогруппой. Другими словами, восстанавливающий сахар и аминный реагент представляют собой реагенты реакции Майяра для синтеза меланоидина. Конденсация этих двух составных частей производит N-замещенный гликозиламин. Для более детального описания реакции Майяра смотри документ Hodge, J.E. Chemistry of Browning Reaction in Model Systems J. Agric. Food Chem. 1953, 1, с. 928-943, который включен в настоящий документ посредством ссылки. Литература по реакциям Майяра сосредотачивается на меланоидинах, производимых из аминокислот. Настоящее изобретение может отличаться от этих ссылок в том, что нуклеофилы в объеме настоящего изобретения также включают стабилизирующую группу. Чтобы не ограничиваться конкретной теорией, ковалентная реакция между нуклеофилом и восстанавливающим сахаром будет описана более подробно. Как описывается здесь, путь настоящей реакции отличается от такового, указанного в предшествующей технологии, по следующим причинам: (1) настоящая реакция может протекать полностью при основном pH, (2) этот нуклеофил является дифункциональным, имеющим нуклеофильную группу и стабилизирующую группу, (3) этот нуклеофил через его дифункциональность или другие неизвестные явления демонстрирует более низкую энергию активации в рамках этой реакции, что приводит к неожиданному увеличению скорости реакции и/или уменьшению температуры, при которой будет протекать эта реакция.

В показанных вариантах выполнения изобретения первая стадия в формировании высокомолекулярных полимеров из нуклеофила и восстанавливающего сахара представляет собой конденсацию восстанавливающего сахара и нуклеофила. Данные указывают, что условия, описанные здесь, являются особенно подходящими для проведения этой реакции до завершения. Сначала полагают, что щелочность связующего раствора ведет конденсацию. Например, показано, что сахар и нуклеофилы, такие как амины, приобретают коричневую окраску в водном растворе пропорционально силе основания, развиваемой амином, или pH раствора. В этом примере полагают, что N-замещенные гликозиламины остаются недиссоциированными в водных растворах в значительной степени. Таким образом, должны быть рассмотрены необратимые превращения, которым подвергаются недиссоциированные молекулы. Хотя известно, что реакция конденсации обратима, мы обнаружили, что эта реакция может быть далее доведена до завершения, в соответствии с правилом Ле-Шателье, одновременной дегидратацией связующего раствора. Как таковое, было установлено, что первоначально первичная составная часть неотвержденной связующей композиции была продуктами конденсации нуклеофила и восстанавливающего сахара.

Второй стадией в преобразовании связующих реагентов в высокомолекулярные полимерные продукты может быть перегруппировка. Типичная перегруппировка показана схематически как перегруппировка Амадори на фиг. 2. Ссылаясь на фиг. 2, производные N-гликозила соответствующих аминов находятся в равновесии с катионом основания Шиффа. Хотя это равновесие благоприятствует N-гликозиламину, дальнейшая перегруппировка катиона основания Шиффа в форму енола или кетона, как известно, протекает спонтанно. Было обнаружено, что эта спонтанная реакция далее облегчается дегидратацией, поскольку скорость возрастает в дегидратированных образцах. Один вариант настоящего изобретения состоит в том, что структура нуклеофила в данном случае ускоряет эту перегруппировку, стабилизируя положительный заряд, который приобретается, пока это соединение находится в форме катиона основания Шиффа. Полагают, что этот эффект стабилизации не обсуждался в предшествующей технологии или литературе, поскольку усиленный эффект использования нуклеофила как таковой в объеме настоящего изобретения ранее не был раскрыт. Соответственно один вариант настоящего изобретения состоит в том, что нуклеофил имеет тип, который обеспечивает стабильность катионному основанию в ходе перегруппировки. В другом варианте выполнения настоящего изобретения нуклеофил относится к типу, который обеспечивает стабильность катионному основанию в ходе перегруппировки, хотя она происходит, по существу, в сухом состоянии.

Согласно настоящему изобретению также полагают, что структура восстанавливающего сахара влияет на кинетику перегруппировки Амадори. Известно, что когда C<sup>2</sup> гидроксил кристаллического N-замещенного гликозиламина был незамещенным, это соединение медленно преобразовывалось в ходе хранения в продукт перегруппировки. Однако если C<sup>2</sup> гидроксил был замещенным, то перегруппировка, по существу, замедлялась. Соответственно один вариант настоящего изобретения состоит в том, что восстанавливающий сахар по настоящему изобретению является незамещенным у гидроксила, смежного с кетоном или альдегидом.

В показанных вариантах выполнения изобретения мольное отношение восстанавливающего сахара к нуклеофилу находится в интервале от около 1:1 до около 30:1. В другом варианте выполнения изобретения мольное отношение восстанавливающего сахара к нуклеофилу находится в интервале от около 2:1 до около 10:1. В еще одном варианте выполнения изобретения мольное отношение углеводного реагента к нуклеофилу находится в интервале от около 3:1 до около 6:1. Согласно настоящему изобретению скорость отверждения является функцией мольного отношения восстанавливающего сахара к нуклеофилу. В соответствии с этой функцией было установлено, что когда это отношение уменьшается, скорость отверждения увеличивается; таким образом, время отверждения уменьшается. Соответственно один вариант настоящего изобретения состоит в том, что время отверждения прямо связано с мольным отношением

ем восстанавливающего сахара к нуклеофилу при условии, что другие параметры поддерживаются эквивалентными. Согласно настоящему изобретению время отверждения связующего снижается по отношению к времени отверждения сопоставимой фенолформальдегидной связующей композиции, когда мольное отношение восстанавливающего сахара к нуклеофилу равно около 6:1. Соответственно в одном варианте выполнения изобретения связующее по настоящему изобретению имеет скорость отверждения, превышающую таковую у сопоставимой фенолформальдегидной связующей системы, когда мольное отношение восстанавливающего сахара к нуклеофилу находится в интервале от около 2:1 до около 6:1.

Другой вариант реакции, которая описана здесь, состоит в том, что первоначально водный раствор реагента (который может быть дегидратированным и использоваться в качестве связующего) имеет щелочной pH. Один вариант настоящего изобретения состоит в том, что щелочной связующий раствор является менее корродирующим по отношению к металлу, чем кислотный раствор. Соответственно одно преимущество настоящего изобретения, которое позволяет преодолевать трудности, с которыми сталкивается промышленность, состоит в том, что связующее, описанное здесь, имеет низкую коррозионную активность по отношению к технологическому оборудованию, которое может быть использовано для производства материалов, которые включают настоящее связующее, из-за щелочной связующей композиции. Одна отличительная особенность настоящего изобретения по сравнению с другими недавно описанными углеводными связующими системами (например, заявка на патент США № 2007/0027283) состоит в том, что реакция необязательно протекает через кислотный путь. Скорее один вариант настоящего изобретения состоит в том, что неотвержденное связующее может иметь щелочной pH на протяжении всей химической реакции, которая ведет к формированию отвержденного связующего. Как таковое неотвержденное связующее в ходе его использования и хранения не представляет риска коррозии. В показанных вариантах выполнения изобретения водный экстракт отвержденного связующего компонента имеет pH в интервале от около 5 до около 9. Кроме того, водный экстракт полимерного продукта является, по существу, бесцветным.

В показанных вариантах выполнения изобретения способ получения набора волокон, связанных полимерным связующим, содержит получение раствора, содержащего реагенты для производства полимерного связующего и растворитель, где эти реагенты включают восстанавливающий сахар и нуклеофил; размещение этого раствора на этом наборе субстанций; испарение растворителя с формированием неотвержденного продукта и подвергание неотвержденного продукта условиям, которые заставляют углеводный реагент и нуклеофил полимеризоваться с формированием полимерного связующего.

В показанных вариантах выполнения изобретения этот набор волокон включает изолирующие волокна. В одном варианте выполнения изобретения описывается волоконный изолирующий продукт, который включает изолирующие волокна и связующее. Как используется здесь, термин "изолирующие волокна" указывает на теплостойкие волокна, пригодные для выдержки при повышенных температурах. Примеры таких волокон включают, но не ограничивают ими, минеральные волокна (стекловолокна, волокна шлаковой ваты и волокна минеральной ваты), арамидные волокна, керамические волокна, металлические волокна, углеродные волокна, полиимидные волокна, некоторые сложные полиэфирные волокна и вискозные волокна. Иллюстративно, такие волокна, по существу, неизменны при выдержке до температур выше около 120°C. В одном варианте выполнения изобретения изолирующие волокна представляют собой стекловолокна. В еще одном варианте выполнения изобретения минеральные волокна присутствуют в интервале от около 70 до около 99 мас. %.

В показанных вариантах выполнения изобретения этот набор волокон включает целлюлозные волокна. Например, целлюлозные волокна могут быть полученными из деревянной стружки, древесных опилок, древесной целлюлозы или порубочных остатков. В еще одном варианте выполнения изобретения целлюлозные волокна могут быть другими природными волокнами, такими как волокна из джута, льна, конопли и соломы. Связующее, раскрытое здесь, может быть использовано вместо связующего, описанного в заявке РСТ WO 2008/089847, которая включена здесь при ссылке во всей ее полноте. В одном варианте выполнения изобретения раскрыта композитная плита, содержащая частицы дерева и связующее. В другом варианте выполнения изобретения эта композитная плита не содержит формальдегида. В одном варианте выполнения изобретения композитная плита имеет номинальный интервал толщины от более 6 до 13 мм, и имеет модуль упругости (МУ) по меньшей мере около 1050 Н/мм<sup>2</sup>, прочность на изгиб (ПИ) по меньшей мере около 7 Н/мм<sup>2</sup> и прочность внутренней связи (ПВС) по меньшей мере 0,20 Н/мм<sup>2</sup>. В другом варианте выполнения изобретения композитная плита имеет номинальный интервал толщины от более 6 до 13 мм и имеет прочность на изгиб (ПИ) по меньшей мере около 12,5 Н/мм<sup>2</sup> и прочность внутренней связи (ПВС) по меньшей мере 0,28 Н/мм<sup>2</sup>. В другом варианте выполнения изобретения композитная плита имеет номинальный интервал толщины от более 6 до 13 мм и имеет модуль упругости (МУ) по меньшей мере около 1800 Н/мм<sup>2</sup>, прочность на изгиб (ПИ) по меньшей мере около 13 Н/мм<sup>2</sup> и прочность внутренней связи (ПВС) по меньшей мере 0,40 Н/мм<sup>2</sup>. В другом варианте выполнения изобретения композитная плита имеет модуль упругости (МУ) по меньшей мере около 1800 Н/мм<sup>2</sup>. В другом варианте выполнения изобретения композитная плита имеет модуль упругости (МУ) по меньшей мере около 2500 Н/мм<sup>2</sup>. В следующем варианте выполнения изобретения композитная плита имеет прочность на изгиб (ПИ) по меньшей мере около 14 Н/мм<sup>2</sup>. В еще одном варианте выполнения изобретения

композитная плита имеет прочность на изгиб (ПИ) по меньшей мере около  $18 \text{ Н/мм}^2$ . В одном варианте выполнения изобретения композитная плита имеет прочность внутренней связи (ПВС) по меньшей мере  $0,28 \text{ Н/мм}^2$ . В еще одном варианте выполнения изобретения композитная плита имеет прочность внутренней связи (ПВС) по меньшей мере  $0,4 \text{ Н/мм}^2$ . В еще одном варианте выполнения изобретения композитная плита набухает на величину менее или равную около 12%, как измерено по изменению толщины после 24 ч в воде при  $20^\circ\text{C}$ . В другом варианте выполнения изобретения, композитная плита имеет водопоглощение после 24 ч в воде при  $20^\circ\text{C}$  менее или равное около 40%.

В показанных вариантах выполнения изобретения композитная плита представляет собой древесностружечную плиту, древесностружечную плиту с ориентированным расположением стружки или фибролит средней плотности. В одном варианте выполнения изобретения связующее составляет от около 8 до около 18 мас.% (масса сухой смолы к массе сухих древесных частиц) композитной плиты. В другом варианте выполнения изобретения композитная плита далее содержит воск. В еще одном варианте выполнения изобретения композитная плита содержит от около 0,1 до около 2 мас.% воска от массы композитной плиты. В показанных вариантах выполнения изобретения способ получения набора волокон, связанных с полимерным связующим, может далее включать получение раствора добавлением некоторого количества восстанавливающего сахара и количества нуклеофила так, чтобы молярное отношение находилось в интервале от около 2:1 до около 10:1. В одном варианте выполнения изобретения получение этого раствора включает добавление восстанавливающего сахара и нуклеофила к водному раствору. В другом варианте выполнения изобретения получение этого раствора включает регулирование pH раствора до величины в интервале от около 8 до около 12. В еще одном варианте выполнения изобретения способ получения набора волокон, связанных полимерным связующим, может далее содержать упаковку неотвержденного продукта в упаковочный материал, подходящий для хранения.

В показанных вариантах выполнения изобретения настоящее изобретение относится к композиции, состоящей из набора волокон и связующего, причем связующее содержит полимерные продукты реакции между восстанавливающим сахаром и нуклеофилом, и эти полимерные продукты являются, по существу, не растворимыми в воде. В одном варианте выполнения изобретения этот набор волокон включает минеральные волокна, арамидные волокна, керамические волокна, металлические волокна, углеродные волокна, полиимидные волокна, сложные полиэфирные волокна, вискозные волокна или целлюлозные волокна. Например, целлюлозные волокна могут включать полученные из деревянных стружек, древесных опилок, древесной целлюлозы и/или порубочных остатков. В одном варианте выполнения изобретения восстанавливающий сахар выбран из группы, состоящей из декстрозы, ксилозы, фруктозы, дигидроксиацетона и их смесей. В одном варианте выполнения изобретения нуклеофил представляет собой  $R_1\text{-Q-R}_2$ , где Q выбирается из группы, состоящей из  $C_2\text{-C}_{24}$  алкила и  $C_3\text{-C}_{24}$  циклоалкила,  $R_1$  выбирается из группы, состоящей из карбоксила и гидроксила,  $R_2$  выбирается из группы, состоящей из амина и фосфоно, при условии, что  $R_1$  представляет собой карбоксил или гидроксил, если  $R_2$  представляет собой амин, и  $R_1$  представляет собой карбоксил, если  $R_2$  представляет собой фосфоно.

В другом варианте выполнения изобретения эта композиция далее содержит кремнийсодержащее соединение. В одном варианте выполнения изобретения кремнийсодержащее соединение представляет собой функционализированный простой силильный эфир или функционализированный простой алкилсилильный эфир, такой как, например, простой алкилсилильный эфир с аминными функциональными группами. Например, в одном варианте выполнения изобретения кремнийсодержащее соединение может быть гамма-аминопропилтриэтоксисиланом, гамма-глицидоксипропилтриметоксисиланом или аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом или их смесью. В другом варианте выполнения изобретения кремнийсодержащее соединение может быть олигомерным силоксаном с аминными функциональными группами. В следующем варианте выполнения изобретения эта композиция содержит антикоррозийную добавку, выбранную из группы, состоящей из обеспыливающего масла, моноаммония фосфата, пентагидрата метасиликата натрия, меламина, оксалата олова (II) и жидкой эмульсии метилгидросилокона.

В следующих показанных вариантах выполнения изобретения связующее может быть размещено на наборе волокон, по существу, дегидратированных, упакованных и затем сохраненных или проданных в другой партии. На неотвержденный продукт, проданный в другой партии для использования в дальнейших производственных процессах, могут ссылаться как на "отправленное неотвержденное". На неотвержденный продукт, сохраняемый для использования в дальнейших производственных процессах, могут ссылаться как на "установочное неотвержденное". В продаже или хранении этого типа продукта, его упаковывают в подходящие контейнеры или мешки.

В показанных вариантах выполнения изобретения упакованный неотвержденный волоконный продукт содержит неотвержденную связующую композицию и набор волокон, где (1) неотвержденная связующая композиция находится в контакте с этим набором волокон, отверждая этот набор волокон, и (2) неотвержденная связующая композиция в контакте с этим набором волокон упакована в подходящий упаковочный материал. В одном варианте выполнения изобретения количество влаги в неотвержденной связующей композиции может быть в интервале от около 1 до около 15 мас.% относительно общей массы продукта. В еще одном варианте выполнения изобретения подходящий упаковочный материал может быть способен поддерживать количество влаги в неотвержденной связующей композиции до около 20%

от первоначального уровня влаги на период одну неделю при температуре и давлении окружающей среды. В одном варианте выполнения изобретения упакованный неотвержденный волоконный продукт содержит от около 3 до около 30 мас.% неотвержденной связующей композиции относительно массы упакованного неотвержденного волоконного продукта без учета массы соответствующего упаковочного материала. В другом варианте выполнения изобретения упакованный неотвержденный волоконный продукт содержит от около 60 до около 97 мас.% волокон относительно массы упакованного неотвержденного волоконного изолирующего продукта без учета массы соответствующего упаковочного материала.

Один вариант настоящего изобретения состоит в том, что связующее, описанное здесь, является неожиданно полезным в применениях отправленного неотвержденного продукта и применениях установочного неотвержденного продукта. В данном случае отправленные неотвержденные продукты и установочные неотвержденные продукты обеспечивают неотвержденным связующим так, чтобы отверждение могло протекать в более позднее время и в другом месте. В случае отправленного неотвержденного температура и время отверждения представляют собой свойства продукта, которые имеют большое значение для потребителей. В данном случае температуры отверждения должны быть достаточно низкими, такими, чтобы продукт мог быть отвержден с использованием их существующего оборудования. Кроме того, время отверждения должно быть достаточно коротким, таким, чтобы время цикла для отверждения продуктов оставалось низким. Внутри этой промышленности технологическое оборудование и приемлемые времена цикла устанавливаются для неотвержденных продуктов, содержащих смолы фенолформальдегидного типа. Следовательно, достаточно низкие температуры отверждения представляют собой те температуры отверждения, которые пригодны для отверждения сопоставимого фенолформальдегидного типа продукта. Аналогично, достаточно низкие времена цикла представляют собой те времена цикла, которые были бы обычными для отверждения сопоставимого фенолформальдегидного типа продукта. Специалист оценит, что ни время отверждения, ни температура отверждения не могут быть предложены как определенные величины, потому что специфические применения могут иметь разительно различные параметры. Однако хорошо понятно, что время отверждения и температуры отверждения модельной системы обеспечивает достаточно представительную информацию относительно кинетики основной химической реакции отверждения так, чтобы могли быть сделаны достоверные предсказания связующей характеристики в различных применениях.

В показанных вариантах выполнения изобретения время отверждения и температура отверждения связующего равны или меньше, чем у сопоставимой фенолформальдегидной связующей композиции. В одном варианте выполнения изобретения время отверждения связующего меньше, чем время отверждения сопоставимой фенолформальдегидной связующей композиции. В другом варианте выполнения изобретения температура отверждения связующего меньше, чем температура отверждения сопоставимой фенолформальдегидной связующей композиции. Как используется здесь, сопоставимая фенолформальдегидная связующая композиция подобна таковой, описанной по патенту США № 6638882, который тем самым включен здесь при ссылке во всей его полноте.

Как обсуждается ниже, различные добавки могут быть включены в связующую композицию. Эти добавки придают связующим по настоящему изобретению дополнительные желательные характеристики. Например, связующее может включать содержащий кремний агент связывания. Многие содержащие кремний агенты связывания коммерчески доступны от Dow-Corning Corporation, Evonik Industries и Momentive Performance Materials. Иллюстративно, содержащий кремний агент связывания включает такие соединения, как простые силильные эфиры и простые алкилсилильные эфиры, каждый из которых может быть необязательно замещенным такими группами, как галоген, алкоксид, аминогруппа и тому подобными. В одной вариации кремнийсодержащее соединение представляет собой аминокзамещенный силан, такой как гамма-аминопропилтриэтоксисилан (SILQUEST A-1101; Momentive Performance Materials, Corporate Headquarters: 22 Corporate Wood Boulevard, Олбани, Нью-Йорк 12211, США). В другой вариации кремнийсодержащее соединение представляет собой аминокзамещенный силан, например аминокэтиламинопропилтриметоксисилан (Dow Z-6020; Dow Chemical, Мидленд, Мичиган; США). В следующей вариации кремнийсодержащее соединение представляет собой гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан (SILQUEST A-187; Momentive). В еще одной вариации кремнийсодержащее соединение представляет собой олигомерный силоксан с аминными функциональными группами (HYDROSYL 2627, Evonik Industries, 379 Interpace Pkwy, Парсиппани, Нью-Джерси 07054).

Содержащие кремний агенты связывания обычно присутствуют в связующем в интервале от около 0,1 до около 1 мас.% относительно растворенных связующих твердых частиц (то есть от около 0,05 до около 3% относительно массы твердых частиц, добавляемых к водному раствору). В одном применении одно или несколько этих содержащих кремний соединений может (могут) быть добавлено(-ы) к водному раствору связующего. Связующее тогда наносят на материал, подлежащий склеиванию. После этого связующее может быть отверждено, если желательно. Эти содержащие кремний соединения повышают способность связующего прочно склеивать субстанцию, на которую наносят связующее, такую как стекловолокна. Увеличивающаяся способность связующего прочно склеивать эту субстанцию улучшает, например, его способность производить или поддерживать когезию в несвязанной(-ых) или свободно связанной(-ых) субстанции(-ях).

В другом показанном варианте выполнения изобретения связующее по настоящему изобретению может включать одну или нескольких антикоррозийных добавок. Эти антикоррозийные добавки предотвращают или замедляют разведение или изнашивание субстанции, такой как металл, вызванное химическим разложением, приносимым кислотой. Когда антикоррозийная добавка включается в связующее по настоящему изобретению, коррозионная способность связующего уменьшается по сравнению с коррозионной способностью связующего без присутствия ингибитора. В одном варианте выполнения изобретения эти антикоррозийные добавки могут быть использованы, чтобы уменьшать коррозионную способность содержащих стекловолокно композиций, описанных здесь. Иллюстративно, антикоррозийные добавки включают одно или несколько из следующего: обеспыливающего масла, или моноаммония фосфата, пентагидрата метасиликата натрия, меламина, оксалата олова (II) и жидкой эмульсии метилгидросиликона. Когда они включены в связующее по настоящему изобретению, антикоррозийные добавки обычно присутствуют в связующем в интервале от около 0,5 до около 2 мас.% относительно растворенных твердых частиц связующего. Один вариант настоящего изобретения состоит в том, что необходимость в добавках, ингибирующих коррозию, значительно снижается щелочностью связующего раствора и, по существу, дегидратированного неотвержденного связующего. В одном варианте выполнения изобретения связующее не содержит антикоррозийных добавок, и коррозионная способность связующего раствора находится внутри приемлемого интервала.

В показанных вариантах выполнения изобретения связующее может дополнительно включать неводный увлажнитель. Неводный увлажнитель может включать один или нескольких простых полиэфиров. Например, неводный увлажнитель может включать конденсаты окиси этилена или окиси пропилена, имеющие алкильные и алкарильные группы с прямой и/или разветвленной цепью. В одном варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает простой эфир полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, простой тиоэфир, полиоксиалкиленгликоль (например, Jeffox TP400®), дипропиленгликоль и/или полипропиленгликоль (например, Pluriol P425® или Pluriol 2000®). В одном варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель содержит полиоксиалкиленгликоль или полипропиленгликоль. В другом варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает соединение на основе полигидроксильного соединения (например, частично или полностью этерифицированное полигидроксильное соединение). В другом варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает полигидроксильные соединения на основе глицерина, пропиленгликоля, этиленгликоля, ацетата глицерина, сорбита, ксилита или мальтита.

В другом варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает другие соединения, имеющие множество гидроксильных групп, на основе тетрагидрофурана, капролактона и/или алкилфеноксиполи(этиленокси)этанолов, имеющих алкильные группы, содержащие от около 7 до около 18 атомов углерода, и имеющие от около 4 до около 240 этиленоксидных звеньев. Например, неводный увлажнитель может включать гептилфеноксиполи(этиленокси)этанол и/или нонилфеноксиполи(этиленокси)этанол. В другом варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает полиоксиалкиленовое производное гексита, такое как сорбит, сорбид, маннитан и/или маннид. В еще одном варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель может включать частичный сложный эфир длинноцепочечных жирных кислот, такой как полиоксиалкиленовое производное монолаурата сорбита, монопальмитата сорбита, моностеарата сорбита, тристеарата сорбита, моноолеата сорбита и/или триолеата сорбита.

В показанных вариантах выполнения изобретения неводный увлажнитель включает конденсат окиси этилена с гидрофобным основанием, причем это основание формируют конденсацией окиси пропилена с пропиленгликолем. В одном варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает содержащий серу конденсат, такой как те, что получены конденсацией окиси этилена с высшими алкилмеркаптанами (например, нонил-, додецил-, тетрадецилмеркаптанами или алкилтиофенолами, имеющими от около 6 до около 15 атомов углерода в алкильной группе). В другом варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает производное окиси этилена и длинноцепочечной карбоновой кислоты, такой как лауриновая, миристиновая, пальмитиновая или олеиновая кислота. В еще одном варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает производное окиси этилена и длинноцепочечного спирта, такого как октиловый, дециловый, лауриловый или цетиловый спирт. В следующем варианте выполнения изобретения неводный увлажнитель включает сополимер окиси этилена/тетрагидрофурана или сополимер окиси этилена/окиси пропилена.

Следующие примеры показывают конкретные варианты выполнения изобретения более подробно. Эти примеры приводятся только в целях иллюстрации изобретения и не должны рассматриваться как ограничение изобретения или концепции изобретения до любой конкретной физической конфигурации любым способом.

### Примеры

#### Пример 1.

Раствор 50 г декстрозы (0,278 моль), 50 г гексаметилендиамина (0,431 моль), растворенные в 566,6 г деионизированной воды (раствор с содержанием твердого вещества 15%, pH 11,9), нагревали до точки

кипения раствора. Коричневатый не растворимый в воде полимер наблюдали как осадок в реакционном сосуде.

Пример 2.

Из указанного выше раствора 50 г декстрозы (0,278 моль), 50 г гексаметилендиамина (0,431 моль), растворенных в 566,6 г деионизированной воды (раствор с содержанием твердого вещества 15%, pH 11,9), 2 г этого связующего раствора наносили на фильтрующую подушку, которую помещали на весы со шкалой в процентах влажности и нагревали в течение 15 мин при 120°C. Коричневатый не растворимый в воде полимер формировался на фильтрующей подушке. Экстракт отвержденной фильтрующей подушки с использованием 100 г деионизированной воды является, по существу, бесцветным и имеет pH 6,8.

Пример 3.

Получали раствор 85 г декстрозы (0,472 моль), 15 г гексаметилендиамина (0,129 моль), растворенных в 566,6 г деионизированной воды (раствор с содержанием твердого вещества 15%, pH 10,8). 2 г этого связующего раствора наносили на фильтрующую подушку, которую помещали на весы со шкалой в процентах влажности и нагревали в течение 15 мин при 140°C. Коричневатый не растворимый в воде полимер формировался на фильтрующей подушке. Экстракт отвержденной фильтрующей подушки с использованием 100 г деионизированной воды является, по существу, бесцветным и имеет pH 6,8.

Пример 4.

Получали раствор 95 г декстрозы (0,528 моль), 5 г гексаметилендиамина (0,043 моль), растворенных в 566,6 г деионизированной воды (раствор с содержанием твердого вещества 15%). 2 г этого связующего раствора наносили на фильтрующую подушку, которую помещали на весы со шкалой в процентах влажности и нагревали в течение 15 мин при 180°C. Коричневатый не растворимый в воде полимер формировался на фильтрующей подушке. Экстракт отвержденной фильтрующей подушки с использованием 100 г деионизированной воды является, по существу, бесцветным и имеет pH 6,8.

Сравнительный пример 1.

Получали раствор 180 г декстрозы (1 моль), растворенной в 1020 г деионизированной воды (раствор с содержанием твердого вещества 15%). 2 г этого связующего раствора наносили на фильтрующую подушку, которую помещают на весы со шкалой в процентах влажности и нагревают в течение 15 мин при 180°C. Не растворимый в воде полимер не формировался на фильтрующей подушке. Полученное термически обработанное связующее было, по существу, полностью растворимо в воде.

Скорость отверждения и время отверждения.

Квадратные фиберглассовые маты (13×13 дюймов (33×33 см)) весом 44 г (что соответствует 34,5 г/квдратный фут (371,4 г/м<sup>2</sup>)) импрегнировали связующим, содержащим 15% твердого вещества. Избыток связующего удаляют вакуумным отсасыванием, и влажный мат высушивают в течение по меньшей мере 12 ч при 90°F в печи (с рециркуляцией).

Высушенный мат разрезают на четыре квадрата одинакового размера. Эти квадраты складывают друг на друга, и по меньшей мере одну термопару, присоединенную к самописцу (то есть oven mole), помещают в середину этой стопки между 2-ым и 3-им слоем.

Литьевой пресс с пластиной с контролируемой температурой нагревали до 400°F (204°C). Образец с подготовленной термопарой помещают в середину этой пластины и прессуют до толщины 5/8 дюйма (1,59 см) в течение заданного времени (то есть, 3,5, 4,0, 5,0, 6,0, 15 мин.).

Каждый отлитый образец оценивали на степень отверждения, испытывая гладкость поверхностей, задержание воды и экстракт. Образец, как считали, был отвержден, когда поверхности являются гладкими без "вздутий", образец заметно не ослабляется, когда его погружают в воду, и не формируется заметный цвет экстракта при погружении образца в воду. Температурный профиль центра образца измеряют в ходе цикла литья, и он показан в фиг. 3.

Сравнительный пример 2. Фенолформальдегидное связующее.

Композиция на основе сухих твердых веществ:

2,41 часть сульфата аммония,

1,08 частей аммиака,

0,21 часть силана A1101,

96,3% фенолформальдегидной смолы: Urea Premix (70:30).

На сравнительный пример 2 ссылаются как на связующее 1 на фиг. 3.

Сравнительный пример 3. Связующее из углевода и неорганической кислоты.

Композиция на основе сухих твердых веществ:

81,59 частей декстрозы,

17,09 частей сульфата аммония,

1 часть аммиака,

0,3 частей силана A1101.

На сравнительный пример 3 ссылаются как на связующее 2 на фиг. 3.

Пример 5.

Композиция на основе сухих твердых веществ:

80,94 частей декстрозы и раствора аммиака (водный раствор, содержащий 2 моль/л декстрозы и 2

моль/л аммиака), 19,06 частей гексаметилендиамина.

На пример 5 ссылаются как на связующее 4 на фиг. 3.

Определяли, что время, требуемое для достижения полного отверждения связующего в объеме настоящего изобретения, составляет вдвое меньше такового у 3 систем сравнительных примеров связующих, имеющих различные химизмы. Эта модельная система показывает, что время отверждения, обеспечивающее другие переменные, остается постоянным в зависимости от химии связующей системы. Химия иллюстративной связующей композиции в объеме настоящего изобретения достигает улучшенных времен отверждения в сравнении с таковыми у других типичных систем. Результаты показывают следующее:

Связующее	Время литья для полного отверждения
Сравнительный пр. 2 - связующее 1	Минимум 240 секунд
Сравнительный пр. 3 - связующее 2	Минимум 300 секунд
Пр. 5 – связующее 4	Отвержденный за 210 секунд

Обращаясь теперь к фиг. 3, показанное представляет собой температурный профиль, характерный для каждого из связующих 1, 2, и 4. Было отмечено, что этот температурный профиль является характерным для каждого связующего. Не было установлено, что скорость отверждения и время отверждения не являются характерными для температурного профиля отверждения. Однако температурный профиль отверждения помогает понимать и предсказывать скорость отверждения и время отверждения. В данном случае сравнительный пример 3 требовал самого большого времени отверждения, и аналогично, температурный профиль отверждения требовал самого большого количества времени для асимптотической максимизации. Аналогично, пример 5 требовал наименьшего количества времени для асимптотической максимизации и демонстрировал самое короткое время отверждения.

Восстанавливающий сахар: влияние отношения полиамина на время цикла отверждения.

Влажные уложенные маты (ВУМ) были изготовлены с варьирующимися отношениями моногидрата декстрозы (ДМГ) к гексаметилендиамину (ГМДА) Испытанные весовые отношения включают 75/25, 85/15 и 92/8 соответственно.

15%-ное связующее декстроза - ГМДА наносили на 5 ВУМ. Получали следующие связующие композиции:

	Пример 6	Пример 7	Пример 8
	ДМГ/ГМДА 75/25	ДМГ/ГМДА 85/15	ДМГ/ГМДА 92/8
Вода	1677,45 г	1677,45 г	1677,45 г
ДМГ	246,78 г	279,68 г	302,72 г
ГМДА	74,77 г	44,86 г	23,93 г
Силан	1,00 г	1,00 г	1,00 г

Маты получали в образцах 13×13 дюймов (33×33 см) с толщиной 3/8 дюйма (0,95 см). Пресс, используемый для литья матов, устанавливают при температуре 400°F. Образец отливают толщиной приблизительно около 5/8 дюймов (1,59 см). Температурный профиль сначала определяли в 15-минутном интервале. Следующий образец прессовали в течение 4 мин; это представляет собой время, которое требуется, чтобы отверждать сопоставимую фенолформальдегидную связующую композицию (результаты не показаны). Эксперименты повторяли, варьируя времена отверждения, пока не было определено минимальное время, требуемое для отверждения каждой композиции. Степень, до которой каждое связующее было отверждено, определяли на основе веса. Были определены следующие результаты:

Время цикла отверждения

Пример 6	2:30 мин.
Пример 7	4 мин.
Пример 8	8 мин.

Как описано выше, сопоставимый продукт на основе фенолформальдегидной смолы (например, сравнительный пример 2) отверждают с временем цикла 4 мин. Кроме того, сопоставимое связующее на основе углевода (например, сравнительный пример 3) отверждают с временем цикла 5 мин. Эти результаты указывают, что связующее в объеме настоящего изобретения с отношением восстанавливающего сахара к первичному полиамину 85/15 или ниже отверждают при сопоставимой скорости или быстрее, чем продукт на основе фенолформальдегидной смолы. Дальнейшие эксперименты показали, что температура отверждения может быть понижена в продуктах, имеющих более короткое время отверждения, чтобы достичь эквивалентных времен отверждения при более низких температурах. Полученные результаты согласуются в принципе с нашими ожиданиями, основанными на уравнении Аррениуса.

В дополнение к этим примерам, описанным подробно, следующие примеры были произведены,

чтобы гарантировать, что восстанавливающий сахар и полиамин могут содержать широкий диапазон альтернатив.

Пр.	Полиамин	Восстанавливающий сахар	Сформиров. связующее
9	гексаметилендиамин	декстроза	Да
10	этилендиамин	декстроза	Да
11	диэтилентриамин	декстроза	Да
12	гексаметилендиамин	патока кукурузы с высоким содержанием фруктозы	Да
14	октаметилендиамин	декстроза	Да
15	тетраметилендиамин	декстроза	Да

В дальнейших примерах нуклеофил - декстроза.

Пример 16.

Суспензию 56,08 г деионизированной воды, 7,15 г моногидрата декстрозы и 3,5 г 1,12-диаминододекана подкисляли 11 н. HCl до pH 1,0 и нагревали до 70°C при перемешивании, получая прозрачный бесцветный раствор. Этот раствор формирует термореактивный не растворимый в воде полимер при 160°C (условия испытания: 2 г связующего раствора наносят на фильтрующую подушку, которую помещают на весы со шкалой в процентах влажности. Фильтрующую подушку нагревают в течение 15 мин при 160°C). Экстракт отвержденной фильтрующей подушки 100 г деионизированной воды является, по существу, бесцветным.

Пример 17.

Раствор 8,25 г моногидрата декстрозы и 2,50 г 1,5-диамино-2-метилпентана (Dytek A, Invista), растворенный в 56,08 г деионизированной воды, формирует термореактивный не растворимый в воде полимер при 160°C (условия испытания: 2 г связующего раствора наносят на фильтрующую подушку, которую помещают на весы со шкалой в процентах влажности. Фильтрующую подушку нагревают в течение 15 мин при 160°C). Экстракт отвержденной фильтрующей подушки 100 г деионизированной воды является, по существу, бесцветным.

Пример 18.

Раствор 8,03 г моногидрата декстрозы и 2,70 г N-(3-аминопропил)-1,3-пропандиамина, растворенный в 56,08 г деионизированной воды, формирует термореактивный не растворимый в воде полимер при 200°C (условия испытания: 2 г связующего раствора наносят на фильтрующую подушку, которую помещают на весы со шкалой в процентах влажности. Фильтрующую подушку нагревают в течение 15 мин при 200°C). Экстракт отвержденной фильтрующей подушки 100 г деионизированной воды имеет слабо-желтоватый цвет.

Пример 19.

Получали раствор 3 г декстрозы (0,016 моль) и 0,5 г гексаметилендиамина (0,004 моль), растворенных в 9 мл деионизированной воды. Эту реакционную смесь нагревали при 100°C 1 ч перед добавлением к смеси 0,7 г дитиотрейтола (0,004 моль), который капали на фильтрующую подушку, эту фильтрующую подушку нагревали при 125°C. Коричневатый не растворимый в воде полимер формировался на фильтрующей подушке.

Пример 20. Получали раствор 3 г декстрозы (0,016 моль), 0,5 г гексаметилендиамина (0,004 моль), растворенных в 9 мл деионизированной воды. Эту реакционную смесь нагревали при 100°C 1 ч перед добавлением к смеси 0,52 г бутандитиола (0,004 моль), который капали на фильтрующую подушку, эту фильтрующую подушку нагревали при 125°C. Коричневатый не растворимый в воде полимер формировался на фильтрующей подушке.

Процедура для анализа связующего образца газовым пиролизом.

Приблизительно 10 г отвержденного продукта, имеющего связующее на нем, помещают в пробирку, которую затем нагревают до 1000°F в течение 2,5 мин, за это время отбирают пробу над ним и анализируют методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) при следующих условиях: печь, 50°C в течение одной минуты - нагревание со скоростью 10°C/мин до 300°C в течение 10 мин; ввод 280°C без разделения; колонка HP-530×0,32 мм×0,25 мкм; поток в колонке гелий 1,11 мл/мин; детектор MSD (масс-селективный детектор) 280°C; объем ввода 1 мл; способ детектирования развертка 34-700 атомных единиц массы; порог 50 и скорость отбора проб 22 развертки в секунду. Компьютерный поиск масс-спектров хроматографического пика в образце производили по библиотеке масс-спектров Wiley. Записывали лучшее соответствие. Качественный показатель (близость пика библиотеке спектров) был в интервале от 0 до 99. Записывали только пики с соответствием большим или равным 90.

Следующая таблица представляет данные пиролиза, которые вытекают из анализа ХМС газообразных соединений, выделяющихся в ходе пиролиза связующей композиции на основе меланоидинов.

Время удерживания (мин.)	Рекомендуемая идентификация	% площади пика
1,15	2-циклопентен-1-он	10,67
1,34	2,5-диметилфуран	5,84
3,54	фуран	2,15
3,60	3-метил-2,5-фурандион	3,93
4,07	фенол	0,38
4,89	2,3-диметил-2-циклопентен-1-он	1,24
5,11	2-метилфенол	1,19
5,42	4-метилфенол	2,17
6,46	2,4-диметилфенол	1,13
10,57	диметилфталат	0,97
17,89	октадекановая кислота	1,00
22,75	эруциламид	9,72

Следующее представляет собой список образцов, наблюдаемых в пиролитической хромато-масс-спектрометрии (Пи-ГХМС) образца связующего, полученного с использованием гексаметилендиамина в качестве полиаминного компонента. Пиролиз проводили при 200, 300 и 770°C. Результаты показывают очень значительный пик, который соответствует уксусной кислоте в масс-хроматограмме при как 200°C, так и 300°C, который не был виден в образце, изготовленном с использованием декстрозы и сульфата аммония (смотри сравнительный пример 3), в котором существенным летучим соединением была SO<sub>2</sub>, особенно при 300°C. При 770°C наблюдаемые пики в порядке увеличения времени удерживания были отнесены к следующему: А: совместное элюирование C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, ацетона, возможно, низкомолекулярного эфира уксусной кислоты; В: диен C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>; С: диен C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; D: вероятно, пентанол; E: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> - метилпентен; F: гексан; G: метилциклопентан; H: циклогексадиен; I: C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> - вероятно, метилциклопентан; J: бензол; K: уксусная кислота; L: циклогексен; M: вероятно, нонанол; N: 2-метил-3-пентанол; O: 2,5-диметилфуран; P: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>+неопределенное совместное элюирование; Q: пиридин+неопределенное совместное элюирование; R: толуол; S: возможно, децаналь+неопределенное совместное элюирование; T: 2-этил-5-метилфуран; U: метилпиридин; V: метилпиррол; W: ксилол; X: неопределенное - со спиртовой функциональностью; Y: неопределенное; Z: ксилол+неопределенное совместное элюирование; AA: неопределенное; AB: диметилпиррол; AC: диметилпиридин; AD: диметилпиридин; AE: неопределенное; AF: неопределенное; AG: этилметилпиррол+неопределенное совместное элюирование; AI: неопределенный, но отчетливый масс-спектр (N-содержащего), относящийся к пирролу; AJ: неопределенный, но отчетливый масс-спектр (N-содержащего), возможно, ацетамид; AK: неопределенный, но отчетливый масс-спектр (N-содержащего), относящийся к пирролу; AL: неопределенный, но отчетливый масс-спектр (N-содержащего), относящийся к пирролу; AM: неопределенный, но отчетливый масс-спектр (N-содержащего), относящийся к пирролу. Отчетливые масс-спектры, видимые из пиков с AI по AM не видны в данных предшествующих связующих, не имеющих полиаминного компонента.

Процедура для оценки прочности на растяжение в сухом состоянии и в атмосферных условиях.

Когда оценивают их прочность на растяжение в сухом состоянии и в "атмосферных условиях", композиции твердых оболочек, содержащих стеклянные бусы, полученные с данным связующим, обеспечивают указание вероятной прочности на растяжении и вероятной долговечности соответственно стекловолоконного продукта, полученного со специфическим связующим. Предсказанная долговечность основана на отношении прочности на растяжение твердых оболочек в атмосферных условиях к прочности на растяжение в сухом состоянии. Твердые оболочки получали, выдерживали в атмосферных условиях и испытывали следующим образом, например, для связующей смеси гексаметилендиамин - декстроза.

Отливку твердой оболочки (Dietert Foundary Testing Equipment; Heated Shell Curing Accessory, Model 366, и Shell Mold Accessory) устанавливают при желательной температуре, обычно 425°F, и позволяют нагревать в течение по меньшей мере 1 ч. В то время как отливка твердой оболочки нагревается получают приблизительно 100 г водного связующего (обычно 15% твердых частиц связующего) (например, как описано в примере 7). Используя большую стеклянную мензурку, взвешивают по разности 727,5 г стеклянной дроби (Quality Ballotini Impact Beads, Spec. AD, сито США 70-140, 106-212 мкм-#7, от Potters Industries, Inc). Стеклянную дробь насыпают в чистую и сухую чашу для смешивания, которую установили-

вали на электрический смешивающий стенд. Приблизительно 75 г водного связующего наливают медленно в стеклянную дробь в чаше для смешивания. Затем включают электрическую мешалку и стеклянную дробь/связующую смесь перемешивают одну минуту. Используя большой шпатель, стороны сбивалки (смесителя) очищают, чтобы удалить любые комки связующего, в это время также очищают кромки, где стеклянная дробь лежит в нижней части чаши. Этот смеситель затем снова включают на дополнительную минуту, и затем сбивалку (смеситель) избавляют от дроби, после чего удаляют смешивающую чашу, содержащую смесь стеклянная дробь/связующее. Используя большой шпатель, удаляют так много связующего и стеклянной дроби, приставшей к сбивалке (смесителю), сколько возможно, и затем размешивали это в смеси стеклянная дробь/связующее в чаше для смешивания. Стороны чаши затем очищают, чтобы смешивать в любом избытке связующее, которое могло бы накопиться на сторонах. В этой точке смесь стеклянная дробь/связующее гексаметилендиамин - декстроза готова для литья отливки твердой оболочки.

Скользкие части отливки твердой оболочки укрепляли для выравнивания в нижней части литой пластины. Используя большой шпатель, смесь стеклянная дробь/связующее гексаметилендиамин - декстроза затем быстро добавляют в три отлитых полости внутри твердой оболочки. Поверхность смеси в каждой полости выравнивают при соскребании избыточной смеси, чтобы придать однородную площадь поверхности твердой оболочки. Любые неровности или промежутки, которые существовали в любой из полостей, заполняют дополнительной смесью стеклянная дробь/связующее гексаметилендиамин - декстроза и затем выравнивают. Как только смесь стеклянная дробь/связующее гексаметилендиамин - декстроза помещают в полости твердой оболочки, и смесь нагревают, отверждение начинается. Поскольку манипуляции временем могут воздействовать на результаты испытаний, например, могут быть произведены твердые оболочки с двумя по-разному отвержденными слоями; твердые оболочки получали согласованно и быстро. С заполненной отливкой твердой оболочки верхнюю пластину быстро помещали на нижнюю пластину. В то же самое время или быстро после этого начинали измерение периода отверждения с помощью секундомера в ходе этого отверждения температура нижней пластины менялась от около 400 до около 430°F, в то время как температура верхней пластины менялась от около 440 до около 470°F. После 7 мин фактической длительности верхнюю пластину удаляли, и скользкие части изымали так, чтобы все три твердые оболочки могли быть удалены. Свежеизготовленные твердые оболочки затем помещали на проволочной раме, смежной с литой пластиной твердой оболочки, и позволяли охладиться до комнатной температуры. После этого каждую твердую оболочку помечали и помещали индивидуально в пластмассовый пакет для хранения, помеченный соответственно. Если твердые оболочки не могли быть испытаны в тот день, когда их получали, пластмассовые пакеты, содержащие твердые оболочки, помещали в эксикатор.

Процедура кондиционирования (воздействия погодных условий) для твердых оболочек: Включали камеру влажности Blue M и затем ее устанавливали, чтобы обеспечить воздействие погодных условий 90°F и относительной влажности 90% (то есть 90°F/90% ОВ). Водяной бак на стороне камеры влажности проверяли и заполняли регулярно, обычно каждый раз, когда ее включали. Камере влажности позволяли достигнуть заданных погодных условий в течение периода по меньшей мере 4 ч, причем обычно период уравнивания составлял день. Твердые оболочки, подвергавшиеся кондиционированию, быстро загружали (так как пока двери открыты, как влажность, так и температура уменьшаются), по одной за время открытия дверей камеры влажности, на верхнюю полку камеры влажности со щелями. Отмечали время, когда твердые оболочки помещали в камеру влажности, и проводили воздействие погодных условий за период 24 ч. После этого открывали двери камеры влажности, и один набор твердых оболочек одновременно быстро удаляли и помещали индивидуально в соответствующие пластмассовые пакеты для хранения, полностью герметизированные. Обычно кондиционировали, как описано выше, от одного до четырех наборов твердых оболочки одновременно. Кондиционированные твердые оболочки немедленно отправляли в комнату Instron и испытывали.

Процедура испытания на разрушение твердых оболочек: В комнате Instron, способ испытания твердой оболочки загружают в механизм 5500 R Instron при обеспечении, чтобы установить соответствующий датчик напряжений (то есть, Static Load Cell 5 кН), и механизму позволяют нагреваться в течение 15 мин. В ходе этого периода времени проверяют испытательные захваты твердой оболочки, как они установлены на механизме. Датчик напряжений обнуляют и уравнивают, и затем один набор твердых оболочек испытывают одновременно следующим образом: твердую оболочку вынимают из ее пластмассового мешка для хранения и затем взвешивают. Вес (в граммах) затем вводят в компьютер, присоединенный к механизму Instron. Затем вводят измеренную толщину твердой оболочки (в дюймах) как толщину образца трижды в компьютер, присоединенный к механизму Instron. Образец твердой оболочки затем помещают в захваты на механизме Instron, и испытание иницируют через клавиатуру на механизме Instron. После удаления образца твердой оболочки измеренную точку разрыва вводят в компьютер, присоединенный к механизму Instron, и испытание продолжают до проверки всех твердых оболочек в наборе.

Влияние отношения восстанавливающий сахар:нуклеофил на свойства твердой оболочки.

Твердые оболочки, изготовленные с различными отношениями моногидрат декстрозы (ДМГ) к гек-

саметилендиамину (ГМДА) с добавкой силана (ISIO200), исследовали, как описано выше, при скорости испытания 25 мм/мин. Испытанные весовые отношения включают 90/10, 85/15, 80/20 и 75/25 соответственно.

	Напряжение в пике		Потеря прочн. /%
	/МН/м <sup>2</sup>		
	Сухой	В атм. усл.	
90% ДМГ + 10% ГМДА + 0,3% ISIO200, pH 11,06	2,954	1,929	34,69
85% ДМГ + 15% ГМДА + 0,3% ISIO200, pH 11,29	2,573	2,017	21,61
80% ДМГ + 20% ГМДА + 0,3% ISIO200, pH 11,54	2,747	2,344	14,68
75% ДМГ + 25% ГМДА + 0,3% ISIO200, pH 11,71	2,735	2,073	24,21

Пример. Пробы стекловата (стекловолокно).

Сравнения качеств двух связующих глюкоза - гексаметилендиамин со стандартным связующим в терминах отверждения и жесткости проводили на продукте стекловаты (Ac+032100 мм ширина 1200 мм; 32 кг/м<sup>3</sup> - 15 м/мин), измеряя прочность на разделение и плотность.

Связующее 1: 85% глюкоза - 15% гексаметилендиамин. Связующее 2: 90% глюкоза - 10% гексаметилендиамин.

Обычную прочность на разделение (перед автоклавом) и прочность на разделение после воздействия атмосферных условий (после автоклава) можно было измерять, как описано в международных заявках WO 2008/089851 или WO 2009/019235.

Прочность на разделение для стандартного связующего.

Перед автоклавом

	Вес (г)	Сила (Н)	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )
1	21,90	72,0	34,5
2	21,00	64,0	33,1
3	18,20	51,7	28,7
4	18,80	53,0	29,6
5	19,90	50,6	31,3
6	20,40	60,5	32,1
<b>Всего</b>	<b>120,20</b>	<b>351,8</b>	<b>31,6</b>
		<b>35861,4</b>	<b>г</b>

Перед: 298,3 г с./г. в.

После автоклава

	Вес (г)	Сила (Н)	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )
7	22,00	48,8	34,6
8	21,00	50,7	33,1
9	19,80	46,0	31,2
10	17,90	35,6	28,2
11	20,10	52,5	31,7
12	19,70	43,9	31,0
<b>Всего</b>	<b>120,50</b>	<b>277,5</b>	<b>31,6</b>
		<b>28287,5</b>	<b>г</b>

После: 234,8 г с./г. в.

Потеря: 63,6 г с./г. в., т.е. 21,3%.

Прочность на разделение для связующего 1.

Перед автоклавом

	Вес (г)	Сила (Н)	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )
1	22,00	95,6	34,6
2	18,70	53,9	29,5
3	18,20	63,9	28,7
4	18,10	62,6	28,5
5	20,50	75,0	32,3
6	18,70	60,3	29,5
<b>Всего</b>	<b>116,20</b>	<b>411,3</b>	<b>30,5</b>
		41926,6	г

Перед: 360,8 г с./г. в.

После автоклава

	Вес (г)	Сила (Н)	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )
7	19,80	50,0	31,2
8	17,80	46,7	28,0
9	17,80	51,2	28,0
10	20,50	59,3	32,3
11	18,40	46,0	29,0
12	18,60	47,3	29,3
<b>Всего</b>	<b>112,90</b>	<b>300,5</b>	<b>29,6</b>
		30632,0	г

После: 271,3 г с./г. в.

Потеря: 89,5 г с./г. в., т. е. 24,8%.

Прочность на разделение для связующего 2.

Перед автоклавом

	Вес (г)	Сила (Н)	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )
1	18,50	51,5	29,1
2	19,50	64,5	30,7
3	21,30	75,6	33,5
4	20,80	78,8	32,8
5	19,80	64,4	31,2
6	18,40	70,0	29,0
<b>Всего</b>	<b>118,30</b>	<b>404,8</b>	<b>31,1</b>
		41264,0	г

Перед: 348,8 г с./г. в.

После автоклава

	Вес (г)	Сила (Н)	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )
7	19,40	52,2	30,6
8	20,10	52,7	31,7
9	19,30	54,5	30,4
10	19,80	57,2	31,2
11	19,80	58,2	31,2
12	18,80	51,9	29,6
<b>Всего</b>	<b>117,20</b>	<b>326,7</b>	<b>30,8</b>
		33302,8	г

После: 284,2 г с./г. в.

Потеря: 78,1 г с./г. в., т. е. 19,3%.

Наблюдения в ходе испытания.

Продукт был более коричневым на линии с двумя связующими глюкоза - гексаметилендиамин.

Заключения.

С двумя связующими глюкоза - гексаметилендиамин результаты прочности на разделение (которая представляет собой прочность на разрыв в продольном направлении) показали значительное улучшение; и значительное улучшение наблюдали в трех других испытаниях жесткости (испытание "60°" представляет собой прогибание, измеренное при отклонении в 60° относительно желоба; испытание "стола" представляет собой прогибание, измеренное относительно горизонтальной плоскости; и испытание Асерми представляет собой прогибание, измеренное в 35 см от края стола).

Пример. Испытание древесно-стружечной плиты.

Сравнения качеств древесно-стружечных плит, изготовленных с использованием мочевино-формальдегидного связующего (UF E0) и с использованием связующего из углевода и полиамина (гексаметилендиамина), проводили при следующих условиях:

Размер плиты: 350×333 мм и преимущественная толщина 10 мм (2×20 мм).

Температура плиты преимущественно 195°C, но также и 175 и ~215°C.

Давление 3,5 МПа (35 бар), приводимое фактически 35 Кг/см<sup>2</sup>, макс. 56 бар.

Заданная плотности 650 кг/м<sup>3</sup>.

Заготовка, полученная перед прессованием.

Результаты:

Связующее	Время прессования (сек.)	Прочность ВС (МПа)
UF E0	150	0,75
	100	0,69
	80	0,66
Углевод - полиамин	300	0,92
	240	0,99
	180	0,88
	150	0,73
	120	0,68
	90	0,15

Все полученные плиты проявляли высокое качество; никаких расщеплений или выделения газов не наблюдалось. Плиты, изготовленные с этой углевод-полиаминной композицией, сопоставимы с мочевино-формальдегидными плитами, когда их отверждают в течение 150 с.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения набора волокон, связанных отвержденным термореактивным полимерным связующим, включающий

получение водного раствора связующего, содержащего реагенты для получения отвержденного термореактивного полимерного связующего, где реагенты включают восстанавливающий сахар, выбранный из группы, состоящей из декстрозы, ксилозы, фруктозы, дигидроксиацетона и их смесей, и нуклеофильное соединение, выбранное из группы, состоящей из 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола и соединения формулы R<sub>1</sub>-Q-R<sub>2</sub>, где

Q выбирается из группы, состоящей из C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> алкила и C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> циклоалкила;

R<sub>1</sub> выбирается из группы, состоящей из карбоксила и гидроксила; и

R<sub>2</sub> выбирается из группы, состоящей из амина и фосфоно;

при условии, что R<sub>1</sub> представляет собой карбоксил или гидроксил, если R<sub>2</sub> представляет собой амин, и R<sub>1</sub> представляет собой карбоксил, если R<sub>2</sub> представляет собой фосфоно;

осаждение полученного раствора связующего на набор волокон;

сушку раствора связующего с формированием неотвержденного связующего и термическое отверждение неотвержденного связующего с формированием набора волокон, связанных отвержденным термореактивным полимерным связующим.

2. Способ по п.1, где отвержденное термореактивное полимерное связующее не содержит формальдегид.

3. Способ по п.1 или 2, в котором ни формальдегид, ни фенол не применяются в качестве реагента.

4. Способ по любому из пп.1-3, где набор волокон содержит волокна, выбранные из группы, состоящей из стекловолокна, минеральных волокон, арамидных волокон, керамических волокон, металлических волокон, углеродных волокон, полиимидных волокон, сложных полиэфирных волокон, вискозных волокон и целлюлозных волокон, полученных из древесных стружек, древесных опилок, древесной целлюлозы, порубочных остатков, джута, льна, конопли и соломы.

5. Способ по любому из пп.1-4, где набор волокон содержит стекловолокно в количестве от 70 до 99 мас.%.  
6. Способ по любому из пп.1-5, где  $R_1$  и  $R_2$  образуют ковалентные связи с восстанавливающим сахаром с формированием полимерного продукта.

7. Способ по любому из пп.1-6, где Q представляет собой алкил, выбранный из группы, состоящей из  $C_2$ - $C_8$  алкила, предпочтительно  $C_3$ - $C_7$  алкила и более предпочтительно  $C_6$  алкила.

8. Способ по любому из пп.1-6, где Q выбирается из группы, состоящей из циклогексила, циклопентила и циклобутула.

9. Способ по любому из пп.1-8, где мольное соотношение восстанавливающего сахара к нуклеофильному соединению находится в интервале от 1:1 до 30:1, предпочтительно в интервале от 2:1 до 10:1, более предпочтительно в интервале от 3:1 до 6:1.

10. Способ по любому из пп.1-8, где получение раствора связующего включает установление pH раствора в интервале от около 8 до около 12.

11. Способ по любому из пп.1-10, где раствор связующего имеет щелочное значение pH.

12. Способ по любому из пп.1-11, где отвержденное связующее является, по существу, не растворимым в воде.

13. Способ по любому из пп.1-12, где полимерное связующее поглощает свет точно при 420 нм.

14. Способ по любому из пп.1-13, где раствор связующего не содержит кислоту.

15. Способ по любому из пп.1-14, где набор волокон и отвержденное термореактивное полимерное связующее дополнительно содержат кремнийсодержащее соединение, выбранное из гамма-аминопропилтриэтоксисилана, гамма-глицидоксипропилтриметоксисилана, аминоэтиламинопропилтриметоксисилана, олигомерного силоксана с аминными функциональными группами и их смесей.

16. Композиция, содержащая набор волокон, связанных отвержденным термореактивным полимерным связующим, где отвержденное полимерное связующее содержит продукты сушки и отверждения водного раствора связующего, содержащего реагенты для получения полимерного связующего, где реагенты включают восстанавливающий сахар, выбранный из группы, состоящей из декстрозы, ксилозы, фруктозы, дигидроксиацетона и их смесей, и нуклеофильное соединение, выбранное из группы, состоящей из 2-[(2-аминоэтил)амино]этанола и соединения формулы  $R_1$ -Q- $R_2$ , где

Q выбирается из группы, состоящей из  $C_2$ - $C_{24}$  алкила и  $C_3$ - $C_{24}$  циклоалкила;

$R_1$  выбирается из группы, состоящей из карбоксила и гидроксила; и

$R_2$  выбирается из группы, состоящей из амина и фосфоно, при условии, что  $R_1$  представляет собой карбоксил или гидроксил, если  $R_2$  представляет собой амин, и  $R_1$  представляет собой карбоксил, если  $R_2$  представляет собой фосфоно.

17. Композиция по п.16, полученная способом по любому из пп.1-15.

18. Композиция по п.16 или 17, выполненная в виде композитной древесной плиты.

19. Композиция по п.16 или 17, выполненная в виде композитной древесной плиты, содержащей воск.

20. Композиция по п.16 или 17, где набор волокон представляет собой изоляционный продукт из минерального волокна.

21. Композитная древесная плита, изготовленная из композиции по п.16 или 17, содержащая от 8 до 18 мас.% по сухой массе связующего и имеющая одну из следующих характеристик:

модуль упругости (МУ) по меньшей мере  $1800 \text{ Н/мм}^2$ ,

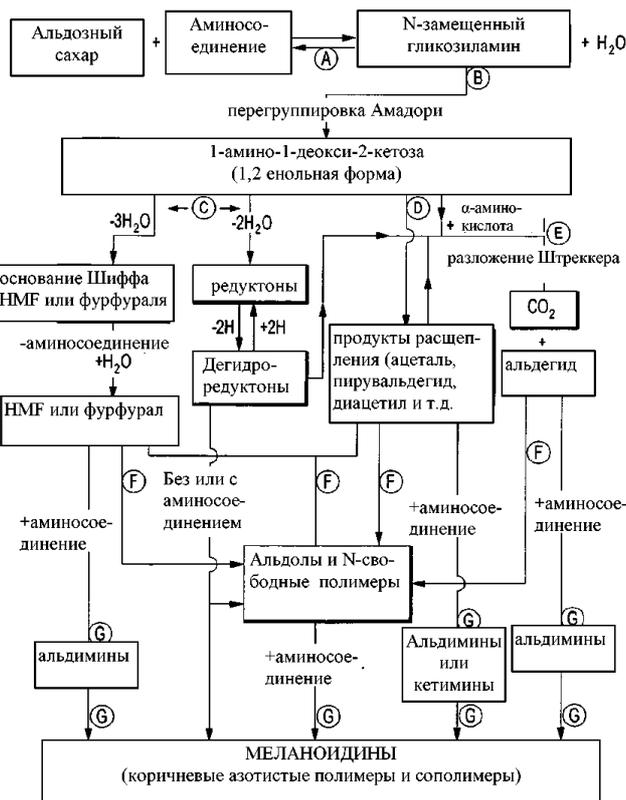
прочность на изгиб (ПИ) по меньшей мере  $18 \text{ Н/мм}^2$ ,

прочность внутренней связи (ПВС) по меньшей мере  $0,28 \text{ Н/мм}^2$ ,

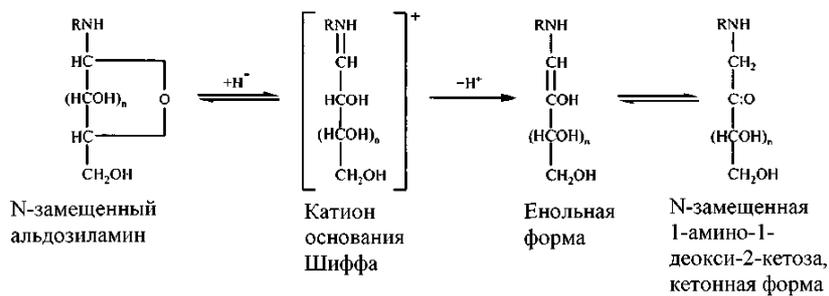
набухает на величину, менее или равную около 12%, измеренную по изменению толщины после 24 ч в воде при  $20^\circ\text{C}$ ,

имеет водопоглощение после 24 ч в воде при  $20^\circ\text{C}$ , менее или равное около 40%.

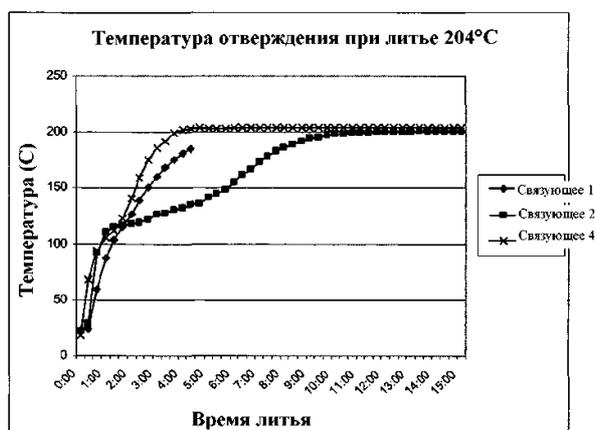
22. Композитная древесная плита по п.21, выбранная из древесно-стружечной плиты, древесно-стружечной плиты с ориентированным расположением стружки и древесно-волоконистой плиты средней плотности.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

