

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **019802**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2014.06.30

(21) Номер заявки
200800424

(22) Дата подачи заявки
2006.07.26

(51) Int. Cl. **C08L 5/00** (2006.01)
C08L 3/00 (2006.01)
C03C 25/32 (2006.01)

(54) НЕОТВЕРЖЕННОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, НЕ СОДЕРЖАЩЕЕ ФОРМАЛЬДЕГИД, СОДЕРЖАЩАЯ ЕГО КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН, СВЯЗАННЫХ СВЯЗУЮЩИМ

(31) 60/702,456; 60/743,071

(32) 2005.07.26; 2005.12.22

(33) US

(43) 2008.08.29

(86) PCT/US2006/028929

(87) WO 2007/014236 2007.02.01

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КНАУФ ИНЗУЛАЦЬОН ГМБХ (US)

(56) EP-A1-0911361
US-B1-6440204
EP-A2-1486547
GB-A-2078805
US-A-4296173
EP-A1-1193288
US-A-5582682
EP-A2-0547819

(72) Изобретатель:
**Свифт Брайэн Ли, Ксу Руиджиан,
Кисселл Рональд Э. (US)**

(74) Представитель:
**Квашнин В.П., Сапельников Д.А.
(RU)**

(57) Изобретение относится к неотвержденному связующему, не содержащему формальдегид, отличающемуся тем, что оно представляет собой водную смесь, которая содержит i) реагенты Майяра, представляющие собой моносахарид и аммониевую соль многоосновной карбоновой кислоты, и ii) одну или более добавок, по меньшей мере одна из которых представляет собой кремнийсодержащее соединение. Настоящее изобретение также относится к композиции для получения связанных волокон, содержащей волокна и указанное связующее, и способу получения волокон, связанных связующим, содержащему получение указанного неотвержденного связующего, и нанесение его на волокна с формированием указанной композиции, дегидратацию водной смеси, присутствующей в неотвержденном связующем, отверждение дегидратированной смеси с образованием меланоидиновых продуктов, и их последующее сшивание с многоосновной карбоновой кислотой с формированием связанных волокон.

B1**019802****019802****B1**

Уровень техники

Связующие применяют для изготовления материалов из несвязанного или слабо связанного вещества. Например, связующие способны соединить две или большее количество поверхностей. Связующие можно приблизительно разделить на две основные группы: органические и неорганические, причем органические материалы можно разделить на материалы животного, растительного и синтетического происхождения. Другой путь классификации связующих основан на химической природе этих соединений: (1) белки и производные белков; (2) крахмал, целлюлоза и камеди и их производные; (3) термопластичные синтетические смолы; (4) термореактивные синтетические смолы; (5) натуральные смолы и битумы; (6) натуральные и синтетические каучуки; и (7) неорганические связующие. Связующие также можно разделить в соответствии с тем, для чего они применяются:

- (1) для связывания жестких поверхностей, таких как жесткие пластики и металлы; и
- (2) для связывания гибких поверхностей, таких как, наряду с другими, гибкие пластики и тонкие металлические листы.

Термопластичные связующие включают различные полимеризованные материалы, такие как поливинилацетат, поливинилбутираль, поливиниловый спирт и другие поливинильные смолы; полистирольные смолы; смолы из эфиров акриловой и метакриловой кислоты; цианакрилаты; и различные другие синтетические смолы, такие как полиизобутиленполиамиды, кумарон-инденовые продукты и силиконы. Такие термопластичные связующие могут быть растворимыми и плавкими, так что они обладают ползучестью при нагрузке и размягчаются при нагревании. Их используют для изготовления различных продуктов, например, липких лент.

Термореактивные связующие включают множество феноло-альдегидных, мочевино-альдегидных, меламино-альдегидных и других полученных конденсацией-полимеризацией материалов, таких как фурановые и полиуретановые смолы. Термореактивные связующие можно охарактеризовать, как способные превращаться в нерастворимые и неплавкие материалы при воздействии тепла или катализатора. Связующие композиции, содержащие феноло-, резорцино-, меламиноформальдегидные, феноло-фурфуралевые смолы и т. п. используют для связывания текстиля, пластмасс, каучуков и многих других материалов.

Как отмечено выше, связующие применимы для изготовления материалов из несвязанного или слабо связанного вещества. Поэтому необходимы композиции, способные выступать в качестве связующих.

В EP0911361 раскрываются сшивающие системы на основе полисахаридов, которые, по существу, свободны от формальдегида, и композиции, в которых применяются такие системы. Заявленные композиции содержат поликарбоксилированный полимер, имеющий по меньшей мере две карбоксильные кислотные функциональные группы и средневесовую молекулярную массу по меньшей мере 1,000, и полисахаридную молекулу, имеющую средневесовую молекулярную массу по меньшей мере 10,000.

В EP1486547 раскрываются стекловолоконные нетканые связующие композиции, содержащие связующее на основе по меньшей мере одного карбоксифункционального сополимера и по меньшей мере одно соединение, способное формировать комплекс на основе водородного связывания со связующим на основе карбокси-функционального сополимера.

Краткое описание изобретения

Неотвержденные связующие в соответствии с иллюстративным вариантом осуществления настоящего изобретения могут обладать одной или большим количеством указанных ниже характеристик или их комбинациями. Кроме того, композиции, соответствующие настоящему изобретению, могут обладать одной или большим количеством указанных ниже характеристик или их комбинациями.

Прежде всего следует отметить, что неотвержденные связующие, соответствующие настоящему изобретению, можно использовать в различных технологиях для обеспечения или стимулирования когезии в наборе несвязанных или слабо связанных веществ. Набор включает два или большее количество компонентов. Связующие обеспечивают или стимулируют когезию по меньшей мере двух компонентов набора. Например, связующие, соответствующие настоящему изобретению, способны удерживать вместе набор веществ, так что вещества связываются друг с другом и устойчивы к разделению. Неотвержденные связующие, описанные в настоящем изобретении, можно использовать для получения любой композиции.

Одной возможной особенностью неотвержденных связующих, соответствующих настоящему изобретению, является то, что они не содержат формальдегид. В соответствии с этим композиции, в которые включены связующие, также могут не содержать формальдегид (например, стеклопластик). Кроме того, связующие, соответствующие настоящему изобретению, могут обладать меньшим содержанием триметилamina, чем другие известные связующие.

В число химических компонентов, входящих в состав связующих, соответствующих настоящему изобретению, могут включаться сложные эфиры и/или сложные полиэфиры. Связующие могут включать сложный эфир и/или сложный полиэфир в комбинации с растительным маслом, таким как соевое масло. Кроме того, связующие могут включать сложный эфир и/или сложный полиэфир в комбинации с натриевыми солями органических кислот. Связующие могут включать натриевые соли органических кислот. Связующие также могут включать калиевые соли органических кислот. Описанные связующие могут

включать сложный эфир и/или сложный полиэфир в комбинации с добавкой глины, такой как монтмориллонит. Кроме того, связующие, соответствующие настоящему изобретению, могут включать продукт реакции Майяра. Например, см. фиг. 2. Как показано на фиг. 2, реакции Майяра дают меланоидины, т. е. высокомолекулярные полимеры, содержащие фурановые циклы и азот, структура которых различна в зависимости от реагентов и условий их получения. Меланоидины характеризуются соотношением C:N, степенью ненасыщенности и ароматичностью, которые увеличиваются при повышении температуры и увеличении времени нагревания. (См., Ames, J.M. in "The Майяра Browning Reaction - an update," Chemistry and Industry (Great Britain), 1988, 7, 558-561, раскрытие которой включено в настоящее изобретение для ссылки). Соответственно, связующие, соответствующие настоящему изобретению, можно получить по реакции Майяра и они будут содержать меланоидины. Следует учитывать, что связующие, соответствующие настоящему изобретению, могут содержать меланоидины или другие продукты реакции Майяра, которые получают по отдельной технологии и затем просто добавляют в композицию, которая образует связующее. Меланоидины, находящиеся в связующем, могут быть нерастворимыми в воде. Кроме того, связующие могут быть термореактивными связующими.

Реагенты Майяра, применяющиеся для получения меланоидина, могут включать амин, взаимодействующий с восстанавливающим сахаром. Например, аммониевую соль мономерной многоосновной карбоновой кислоты можно ввести в реакцию с (i) с моносахаридом в его альдозной или кетозной форме. В другом варианте аммониевую соль полимерной многоосновной карбоновой кислоты можно ввести в реакцию с (i) моносахаридом в его альдозной или кетозной форме.

Меланоидины, рассмотренные в настоящем изобретении, можно получить из меланоидиновых реагентов. Эти меланоидиновые реагенты поставляют в щелочном водном растворе, и поэтому они не являются корродирующими. Это означает, что щелочной раствор предупреждает или ингибирует разведение или изнашивание вещества, такого как металл, вызванное химическим разложением при воздействии, например, кислоты. Реагенты могут включать реагенты, восстанавливающий сахар и амин.

Также следует понимать, что связующие, описанные в настоящем изобретении, можно получить из самих меланоидинов. Таким образом, как только реагенты Майяра смешаны, они могут выступать в качестве связующего, соответствующего настоящему изобретению. Эти связующие можно использовать для изготовления неотвержденного, не содержащего формальдегида материала, такого как волокнистые материалы.

В качестве альтернативы, связующее, полученное из реагентов реакции Майяра, может быть отверждено. Эти связующие можно использовать для изготовления отвержденного, не содержащего формальдегида материала, такого как волокнистые материалы. Эти композиции являются водостойкими и, как указано выше, включают нерастворимые в воде меланоидины.

Следует понимать, что связующие, описанные в настоящем изобретении, можно применять для получения композиции, содержащей волокна и связующее по изобретению, где связующее нанесено на волокна. Например, эти связующие можно использовать для изготовления волокнистых материалов. Эти материалы можно изготовить из тканых или нетканых волокон. Эти волокна могут быть термостойкими или нетермостойкими или их комбинациями. В одном иллюстративном варианте осуществления связующие используют для связывания стекловолокон с получением стеклопластика. В другом иллюстративном варианте осуществления эти связующие используют для изготовления целлюлозных композиций. В целлюлозных композициях связующие можно использовать для связывания целлюлозного материала с целью изготовления, например, древесноволокнистой плиты, которая обладает необходимыми физическими характеристиками (например, механической прочностью).

Один вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения волокон, связанных связующим. Одним примером применения этого способа является изготовление стеклопластика. Однако, как указано выше, этот способ можно использовать для изготовления любого материала, если при использовании способ обеспечивает или стимулирует когезию. Способ может включать взаимодействие волокон с термически отверждаемым водным связующим. Связующее может включать водную смесь, которая содержит реагенты Майяра, состоящие из моносахарида и аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты. Этими двумя реагентами являются меланоидиновые реагенты (т. е. эти реагенты дают меланоидины при условиях реакции, обеспечивающих иницирование реакции Майяра.) Способ может дополнительно включать удаление воды из связующего, взаимодействующего с волокнами (т. е. связующее обезвоживается). Способ также может включать отверждение связующего, взаимодействующего со стекловолокнами (например, термическое отверждение связующего).

Другим примером применения этого способа является изготовление целлюлозных материалов. Способ может включать взаимодействие целлюлозного материала (например, целлюлозных волокон) с термически отверждаемым водным связующим. Связующее может включать водную смесь, которая содержит реагенты Майяра, состоящие из моносахарида и аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты. Как указано выше, этими двумя реагентами являются меланоидиновые реагенты. Способ также может включать удаление воды из связующего, взаимодействующего с целлюлозным материалом. Как и выше, способ также может включать отверждение связующего (например, термическое отверждение).

Одним вариантом использования этих связующих является связывание стекловолокон, так что они

образуют стекловолокнистый мат. Стекловолокнистый мат можно переработать с получением одного из нескольких типов стекловолокнистых материалов, таких как стекловолокнистая изоляция. В одном примере стекловолокнистый материал может обладать содержанием стекловолокон в диапазоне от примерно 80 до примерно 99 мас.%. Неотвержденное связующее может служить для связывания стекловолокон друг с другом.

Кроме того, описан волокнистый материал, который включает связующее, взаимодействующее с целлюлозными волокнами, как в мате из древесной стружки или древесных опилок. Мат можно обработать с получением одного из нескольких типов древесноволокнистых плит. В одном варианте связующее является неотвержденным. В этом варианте неотвержденное связующее может служить для связывания целлюлозных волокон друг с другом.

Дополнительные особенности настоящего изобретения станут понятными специалистам в данной области техники после рассмотрения приведенного ниже подробного описания иллюстративных вариантов осуществления, являющихся примерами наилучшей методики осуществления воспринятого изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приведен ряд поясняющих реагентов, предназначенных для получения меланоидинов;
на фиг. 2 приведена смесь реакции Майяра, по которой протекает реакция восстанавливающего сахара с амином;
на фиг. 3 приведен ИК-Фурье спектр иллюстративного варианта осуществления высушенного связующего, соответствующего настоящему изобретению;
на фиг. 4 приведен ИК-Фурье спектр иллюстративного варианта осуществления отвержденного связующего, соответствующего настоящему изобретению;
на фиг. 5 приведены полученные при 343.33°C (650°F) характеристики горячей поверхности стеклопластикового изоляционного материала для труб, изготовленного в иллюстративном варианте осуществления связующего, соответствующего настоящему изобретению;
на фиг. 6 приведены полученные при 537.78°C (1000°F) характеристики горячей поверхности стеклопластикового изоляционного материала для труб, изготовленного в иллюстративном варианте осуществления связующего, соответствующего настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Хотя для настоящего изобретения возможны различные модификации и альтернативные варианты, ниже подробно описаны конкретные варианты осуществления. Однако следует понимать, что не подразумевается ограничение настоящего изобретения конкретными описанными вариантами, напротив, настоящее изобретение включает все модификации, эквиваленты и альтернативы, соответствующие сущности и объему настоящего изобретения.

При использовании в настоящем изобретении выражение "не содержащий формальдегида" означает, что связующее или композиция, содержащая связующее, или материал, полученный после сушки и/или отверждения композиции, выделяет не более примерно 1 частей на миллион (чнм) формальдегида. 1 чнм относится к массе образца, для которого определено количество выделившегося формальдегида. "Отвержденное" означает, что на связующее оказано воздействие, инициирующее химическое изменение. Примерами этих химических изменений включают, но не ограничиваются только ими, (i) связывание ковалентной связью, (ii) связывание водородной связью компонентов связующего и химическую сшивку полимеров и/или олигомеров связующего. Эти изменения могут увеличить долговечность связующего и его стойкость по отношению к растворителям по сравнению с неотвержденным связующим. Отверждение связующего может привести к образованию термореактивного материала. Кроме того, отверждение может включать образование меланоидинов. Эти меланоидины могут образоваться по реакции Майяра из меланоидиновых реагентов. Кроме того, отвержденное связующее может привести к увеличению адгезии между веществами в наборе по сравнению с неотвержденным связующим. Отверждение можно инициировать, например, с помощью тепла, электромагнитного излучения или электронных пучков. В случае, если химическое изменение связующего приводит к выделению воды, например, вследствие полимеризации и сшивки, степень отверждения можно определить по количеству воды, превышающему количество воды, выделившейся при проведении только сушки. Методики определения количества воды, выделившейся при проведении только сушки, и сопоставления с количеством, выделившимся при отверждении связующего, хорошо известны в данной области техники.

В соответствии с предыдущим абзацем неотвержденное связующее представляет собой связующее, которое не отверждено.

При использовании в настоящем изобретении термин "щелочной" означает раствор, значение pH которого больше или равно примерно 7. Например, значение pH раствора может быть меньше или равно примерно 10. Кроме того, раствор может обладать значением pH, равным от примерно 7 до примерно 10, или от примерно 8 до примерно 10, или от примерно 9 до примерно 10.

При использовании в настоящем изобретении термин "аммоний" включает, но не ограничивается только ими, $^+\text{NH}_4$, $^+\text{NH}_3\text{R}^1$ и $^+\text{NH}_2\text{R}^1\text{R}^2$, где R^1 и R^2 все независимо выбраны из группы, включающей $^+\text{NH}_2\text{R}^1\text{R}^2$, и где R^1 и R^2 выбраны из группы, включающей алкил, циклоалкил, алкенил, циклоалкенил,

гетероциклил, арил и гетероарил.

Термин "алкил" означает насыщенную одновалентную цепь из атомов углерода, которая необязательно может быть разветвленной; термин "циклоалкил" означает одновалентную цепь из атомов углерода, часть которой образует цикл; термин "алкенил" означает ненасыщенную одновалентную цепь из атомов углерода, включающую по меньшей мере одну двойную связь, которая необязательно может быть разветвленной; термин "циклоалкенил" означает ненасыщенную одновалентную цепь из атомов углерода, часть которой образует цикл; термин "гетероциклил" означает одновалентную цепь из атомов углерода и гетероатомов, в которой гетероатомы выбраны из группы, включающей азот, кислород и серу, часть которой, включая по меньшей мере один гетероатом, образует цикл; термин "арил" означает ароматическое моно- или полициклическое кольцо из атомов углерода, такое как фенил, нафтил и т. п.; и термин "гетероарил" означает ароматическое моно- или полициклическое кольцо из атомов углерода и по меньшей мере один гетероатом, выбранный из группы, включающей азот, кислород и серу, такое как пиридинил, пиримидинил, индолил, бензоксазол и т. п. Следует понимать, что каждый алкил, циклоалкил, алкенил, циклоалкенил и гетероциклил необязательно может быть замещен независимо выбранными группами, такими как алкил, галогеналкил, гидроксисалкил, аминокислотный алкил, карбоксигруппа и их производные, включая сложноэфирные, амидные и цианогруппы, гидроксигруппу, алкоксигруппу, ацилоксигруппу, аминогруппу, алкил- и диалкиламиногруппу, тиогруппу и т. п. и их комбинации. Также следует понимать, что каждый арил и гетероарил необязательно может быть замещен независимо выбранными заместителями, такими как галоген, гидроксигруппа, аминогруппа, алкил- и диалкиламиногруппа, алкоксигруппа, алкилсульфонил, цианогруппа, нитрогруппа и т. п.

При использовании в настоящем изобретении термин "многоосновная карбоновая кислота" означает дикарбоновые, трикарбоновые, тетракарбоновые, пентакарбоновые и т. п. мономерные многоосновные карбоновые кислоты и ангидриды и их комбинации, а также полимерные многоосновные карбоновые кислоты, ангидриды, сополимеры и их комбинации. В одном варианте осуществления аммониевая соль многоосновной карбоновой кислоты является достаточно нелетучей, чтобы быть максимально доступной для взаимодействия с восстанавливающим сахаром по реакции Майяра (обсуждено ниже). В другом варианте осуществления аммониевая соль многоосновной карбоновой кислоты может быть замещена другими химическими функциональными группами.

Например, мономерная многоосновная карбоновая кислота может быть дикарбоновой кислотой, включая, но не ограничиваясь только ими, ненасыщенными алифатическими дикарбоновыми кислотами, насыщенными алифатическими дикарбоновыми кислотами, ароматическими дикарбоновыми кислотами, ненасыщенными циклическими дикарбоновыми кислотами, насыщенными циклическими дикарбоновыми кислотами, их гидроксизамещенными производными и т. п. Или, например, многоосновная карбоновая кислота(кислоты) сама может быть трикарбоновой кислотой, включая, но не ограничиваясь только ими, ненасыщенными алифатическими трикарбоновыми кислотами, насыщенными алифатическими трикарбоновыми кислотами, ароматическими трикарбоновыми кислотами, ненасыщенными циклическими трикарбоновыми кислотами, насыщенными циклическими трикарбоновыми кислотами, их гидроксизамещенными производными и т. п. Подразумевается, что все такие многоосновные карбоновые кислоты могут быть необязательно замещены такими группами, как гидроксигруппа, галоген, алкил, алкоксигруппа и т. п. В одном варианте многоосновная карбоновая кислота представляет собой насыщенную алифатическую трикарбоновую кислоту, лимонную кислоту. Другие подходящие многоосновные карбоновые кислоты включают, но не ограничиваются только ими, аконитовую кислоту, адипиновую кислоту, азелаиновую кислоту, дигидрид бутандикарбоновой кислоты, бутантрикарбоновую кислоту, хлорэндиковую кислоту, цитраконовую кислоту, аддукты дициклопентадиена с малеиновой кислотой, диэтилен-триаминпентауксусную кислоту, аддукты дипентена с малеиновой кислотой, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТК), полностью малеированную канифоль, малеированные жирные кислоты таллового масла, фумаровую кислоту, глутаровую кислоту, изофталевую кислоту, итаконовую кислоту, малеированную канифоль, окисленную пероксидом калия в спирт, а затем в карбоновую кислоту, малеиновую кислоту, яблочную кислоту, мезаконную кислоту, бисфенол А или бисфенол F, прореагировавший по реакции Кольбе с монооксидом углерода для введения 3-4 карбоксигрупп, щавелевую кислоту, фталевую кислоту, себациновую кислоту, янтарную кислоту, винную кислоту, терефталевую кислоту, тетрабромфталевую кислоту, тетрахлорфталевую кислоту, тетрагидрофталевую кислоту, тримеллитовую кислоту, тримезиновую кислоту и т. п. и ангидриды и их комбинации.

При использовании в настоящем изобретении термин "аминовое основание" включает, но не ограничивается только ими, аммиак, первичный амин, т. е. NH_2R^1 , и вторичный амин, т. е. NHR^1R^2 , где R^1 и R^2 все независимо выбраны из группы, включающей NHR^1R^2 , и где R^1 и R^2 выбраны из группы, включающей алкил, циклоалкил, алкенил, циклоалкенил, гетероциклил, арил и гетероарил, определенные в настоящем изобретении. Например, аминовое основание может быть в основном летучим или в основном нелетучим при условиях проведения реакции, в достаточной степени, чтобы стимулировать образование термореактивного связующего во время термического отверждения. Например, аминовое основание может быть в основном летучим основанием, таким как, аммиак, этиламин, диэтиламин, диметиламин и этилпропиламин. Альтернативно, аминовое основание может быть в основном нелетучим основа-

нием, например, анилин, 1-нафтиламин, 2-нафтиламин и пара-аминофенол.

При использовании в настоящем изобретении "восстанавливающий сахар" включает один или большее количество сахаров, которые содержат альдегидную группу или могут изомеризоваться, т. е. таутомеризоваться с образованием альдегидных групп, которые реакционноспособны по отношению к аминогруппам при условиях проведения реакции Майяра и которые могут окисляться, например, с помощью Cu^{+2} с образованием карбоновых кислот. Также предполагается, что любой такой восстанавливающий сахар необязательно может содержать заместители, такие как гидроксигруппа, галоген, алкил, алкоксигруппу и т. п. Также предполагается, что в любом таком восстанавливающем сахаре содержится один или большее количество хиральных центров и что оба возможных для каждого хирального центра оптических изомера включены в настоящее изобретение. Кроме того, также следует понимать, что различные смеси, включая рацемические смеси или другие смеси диастереоизомеров различных оптических изомеров любого такого восстанавливающего сахара, а также его различные геометрические изомеры можно использовать в одном или большем количестве вариантов осуществления, описанных в настоящем изобретении.

При использовании в настоящем изобретении термин "стеклопластик" включает термостойкие волокна, способные выдерживать нагрев до повышенной температуры. Примеры таких волокон включают, но не ограничиваются только ими, минеральные волокна, арамидные волокна, керамические волокна, металлические волокна, углеродные волокна, полиимидные волокна, некоторые сложные полиэфирные волокна, вязкие волокна и стекловолокна. Например, на такие волокна в основном не влияет нагрев до температуры выше примерно 120°C .

На фиг. 1 приведены примеры реагентов реакции Майяра. Примеры аминов включают аммониевые соли мономерных многоосновных карбоновых кислот. Например, "аммоний" может представлять собой $[\text{NH}_4]_x$, $[\text{NH}_3\text{R}^1]_x$ или $[\text{NH}_2\text{R}^1\text{R}^2]_x$, где x равен не менее примерно 1. В $[\text{NH}_2\text{R}^1\text{R}^2]$ все группы R^1 и R^2 выбраны независимо. Кроме того, R^1 и R^2 выбраны из группы, включающей алкил, циклоалкил, алкенил, циклоалкенил, гетероцикл, арил и гетероарил, описанные выше. На фиг. 1 также приведены примеры восстанавливающих сахаров, предназначенных для получения меланоидинов, включая моносахариды в альдозной или кетозной форме.

На фиг. 2 приведена схема реакции Майяра, приводящей к получению меланоидинов. На начальной фазе в реакции Майяра используется восстанавливающий сахар (отметим, что восстанавливающий сахар может поступать из вещества, способного образовывать восстанавливающий сахар при условиях проведения реакции Майяра). Реакция также включает конденсацию восстанавливающего сахара с амином, т.е. соединением, содержащим аминогруппу. Другими словами, восстанавливающий сахар и амин являются меланоидиновыми реагентами для реакции Майяра. Конденсация этих двух компонентов приводит к N-замещенному гликозиламину. Более подробное описание реакции Майяра приведено в публикации Hodge, J.E. Chemistry of Browning Reactions in Model Systems J. Agric. Food Chem. 1953, 1, 928-943, раскрытие которой включено в настоящее изобретение для ссылки.

Другой особенностью проведения реакции Майяра, описанной в настоящем изобретении, является то, что сначала водный раствор реагента Майяра (который также является связующим), как это описано выше, обладает щелочной реакцией. Однако после воздействия на набор несвязанного или слабо связанного вещества и инициирования отверждения значение pH увеличивается (т. е. связующее становится кислым). Следует понимать, что при изготовлении материала степень взаимодействия между связующим и компонентами оборудования, использующегося для изготовления, до отверждения (т. е. когда раствор связующего является щелочным) больше, чем после отверждения связующего (т. е. когда связующее является кислым). Щелочная композиция является менее корродирующей, чем кислая композиция. В соответствии с этим уменьшается корродирующее воздействие во время изготовления.

Следует понимать, что при использовании водного раствора реагента Майяра, описанного в настоящем изобретении, аппаратура, применяющаяся для изготовления стеклопластика, не в такой степени подвергается воздействию кислого раствора, как это описано выше, поскольку раствор реагента Майяра является щелочным. Кроме того, во время изготовления среда является кислой только после нанесения связующего на стекловолокна. После нанесения связующего на стекловолокна связующее и материал, содержащий связующее, взаимодействуют с компонентами оборудования по сравнению с периодом до нанесения связующего на стекловолокна. В соответствии с этим при изготовлении стеклопластика (и при изготовлении других материалов) корродирующее воздействие уменьшается.

Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно заключить, что происходящая с образованием ковалентных связей реакция аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты и восстанавливающих Сахаров, использующихся в реакции Майяра, которая, как описано в настоящем изобретении, протекает в основном после термического отверждения с образованием обладающих коричневой окраской азотсодержащих полимерных и сополимерных меланоидинов различной структуры, включает начальную реакцию Майяра аммиака с альдегидным фрагментом восстанавливающего сахара с образованием N-замещенного гликозиламина, как это показано на фиг. 2. Можно полагать, что такое участие аммиака, когда комбинация аммиака и восстанавливающего сахара выступает в качестве латентного кислотного катализатора, приведет к уменьшению pH и это уменьшение, видимо, приведет к стимулиро-

ванию этерификации и/или дегидратации многоосновной карбоновой кислоты с образованием соответствующего производного ангидрида. При $\text{pH} \leq 7$, продукт перегруппировки N-замещенного гликозиламина по Амадори, т. е. 1-амино-1-дезоксигексоза, видимо, в основном подвергнется 1,2-енолизации с образованием фурфурала, если, например, в реакции участвуют пентозы, или с образованием гидроксиметилфурфурала, если, например, в реакции участвуют гексозы, что предшествует образованию меланоидина. Параллельно, одновременно или последовательно с образованием меланоидинов могут протекать реакции этерификации, включающие меланоидины, многоосновную карбоновую кислоту и/или соответствующие ее ангидриды, которые приводят к значительной сшивке. Одновременно с реакциями дегидратации сахара, при которой образуются сопряженные двойные связи, которые могут подвергаться полимеризации, образуется водостойкое термореактивное связующее, содержащие аддукты сложных полиэфиров, связанные с сеткой одинарных углерод-углеродных связей. С такой схемой реакции согласуется интенсивное поглощение около 1734 см^{-1} в ИК-Фурье спектре отвержденного связующего, описанного в настоящем изобретении, и это поглощение находится в диапазоне $1750\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$, в котором должны находиться полосы колебаний карбонильной группы C=O сложного эфира. Указанный спектр приведен на фиг. 4.

Ниже обсуждены (i) примеры восстанавливающих Сахаров и аминных реагентов, которые можно использовать в реакции Майяра и (ii) то, как эти реагенты можно комбинировать. Прежде всего, следует понимать, что любой восстанавливающий сахар и/или соединение, обладающее первичной или вторичной аминогруппой, которое будет выступать в качестве реагента реакции Майяра, можно использовать в связующих, соответствующих настоящему изобретению. На основании приведенных в настоящем изобретении указаний их может выявить и использовать специалист в данной области техники, руководясь представленной здесь информацией.

При выборе типичных реагентов также следует учитывать, что для реакции Майяра в качестве амина эффективно использование аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты. Аммониевые соли многоосновных карбоновых кислот можно получить нейтрализацией кислотных групп аминовым основанием и тем самым получить аммониевую соль многоосновной карбоновой кислоты. Полная нейтрализация, т. е. примерно на 100%, может исключить необходимость титрования или частичной нейтрализации кислотных групп многоосновной карбоновой кислоты (кислот) до образования связующего. Однако предполагается, что неполная нейтрализация не приведет к подавлению образования связующего. Отметим, что нейтрализацию кислотных групп многоосновной карбоновой кислоты (кислот) можно провести до или после смешивания многоосновной карбоновой кислоты (кислот) с восстанавливающим сахаром (сахарами).

Восстанавливающий сахар содержит один или большее количество восстанавливающих сахаров. Восстанавливающий сахар может представлять собой моносахарид в альдозной или кетозной форме, включая триозу, тетрозу, пентозу, гексозу или гептозу; или полисахарид; или их комбинации. Восстанавливающий сахар может представлять собой соединение, которое *in situ* при термическом отверждении дает один или большее количество восстанавливающих сахаров. Например, если триоза используется в качестве восстанавливающего сахара или используется в комбинации с другими восстанавливающими сахарами и/или полисахаридом, то можно использовать альдотриозный сахар или кетотриозный сахар, такой как глицериновый альдегид и дигидроксипропан соответственно. Если тетроза используется в качестве восстанавливающего сахара или используется в комбинации с другими восстанавливающими сахарами и/или полисахаридом, то можно использовать альдотетрозные сахара, такие как эритроза и треоза; и кетотетрозные сахара, такие как эритрулоза. Если пентоза используется в качестве восстанавливающего сахара или используется в комбинации с другими восстанавливающими сахарами и/или полисахаридом, то можно использовать альдопентозные сахара, такие как рибоза, арабиноза, ксилоза и ликсоза; и кетопентозные сахара, такие как рибулоза, арабулоза, ксилулоза и луксилоза. Если гексоза используется в качестве восстанавливающего сахара или используется в комбинации с другими восстанавливающими сахарами и/или полисахаридом, то можно использовать альдогексозные сахара, такие как глюкоза (т. е. декстроза), манноза, галактоза, аллоза, альтроза, талоза, гулоза и идоза; и кетогексозные сахара, такие как фруктоза, психоза, сорбоза и тагалога. Если гептоза используется в качестве восстанавливающего сахара или используется в комбинации с другими восстанавливающими сахарами и/или полисахаридом, то можно использовать кетогептозный сахар, такой как седогептулоза. Для получения композиций связующего, описанных в настоящем изобретении, также считают применимыми другие стереоизомеры таких восстанавливающих сахаров, не обнаруженные в природе. Если полисахарид используется в качестве восстанавливающего сахара или используется в комбинации с моносахаридами, то можно использовать сахарозу, лактозу, мальтозу, крахмал и целлюлозу.

Указанные выше реагенты Майяра можно комбинировать для получения водной композиции, которая включает реагенты Майяра, представляющие собой моносахарид и аммониевую соль многоосновной карбоновой кислоты. Эти водные связующие представляют собой примеры неотвержденных связующих. Как показано ниже, эти водные композиции можно использовать в качестве связующих, соответствующих настоящему изобретению. Эти связующие представляют собой не содержащие формальдегида, отверждающиеся, щелочные водные композиции связующего.

В одном иллюстративном варианте осуществления водный раствор реагентов Майяра может включать (i) реагенты, состоящие из моносахарида и аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты, и (ii) одну или более добавок, по меньшей мере одна из которых представляет собой кремнийсодержащее соединение. Значение pH этого раствора до его взаимодействия со связываемым материалом может быть больше или равно примерно 7. Кроме того, этот раствор может обладать значением pH, которое меньше или равно примерно 10. Отношение количества молей многоосновной карбоновой кислоты (кислот) к количеству молей моносахарида (ов) может находиться в диапазоне от примерно 1:4 до примерно 1:15. В одном примере отношение количества молей многоосновной карбоновой кислоты (кислот) к количеству молей моносахарида (ов) в композиции связующего составляет примерно 1:5. В другом примере отношение количества молей многоосновной карбоновой кислоты (кислот) к количеству молей моносахарида (ов) составляет примерно 1:6. В еще одном примере отношение количества молей многоосновной карбоновой кислоты (кислот) к количеству молей моносахарида (ов) составляет примерно 1:7.

Как показано выше, водная композиция связующего включает i) реагенты Майяра, представляющие собой моносахарид и аммониевую соль многоосновной карбоновой кислоты, и (ii) одну или более добавок, по меньшей мере одна из которых представляет собой кремнийсодержащее соединение. Следует понимать, что, если аммониевую соль мономерной многоосновной карбоновой кислоты используют в качестве амина, количество молярных эквивалентов аммониевого иона может быть или не быть равно количеству молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в многоосновной карбоновой кислоте. В одном иллюстративном примере аммониевая соль может быть однозамещенной, двухзамещенной или трехзамещенной, если в качестве многоосновной карбоновой кислоты используется трикарбоновая кислота. Таким образом, количество молярных эквивалентов аммониевого иона может быть меньше или примерно равно количеству молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в многоосновной карбоновой кислоте. Соответственно, соль может быть однозамещенной или двухзамещенной, если в качестве многоосновной карбоновой кислоты используется дикарбоновая кислота. Кроме того, количество молярных эквивалентов аммониевого иона может быть меньше или примерно равно количеству молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в полимерной многоосновной карбоновой кислоте и т. п. Если используется однозамещенная соль дикарбоновой кислоты или если используется двухзамещенная соль трикарбоновой кислоты или если содержащееся количество молярных эквивалентов аммониевого иона меньше количества молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в многоосновной карбоновой кислоте, то для обеспечения щелочной реакции может потребоваться изменение pH композиции связующего.

Неотвержденную, не содержащую формальдегида, термически отверждаемую, щелочную водную композицию связующего можно использовать для изготовления целого ряда различных материалов. В частности, эти связующие можно использовать для обеспечения или стимулирования когезии в несвязанном или слабо связанном веществе путем введения связующего во взаимодействие со связываемым материалом. Для обеспечения взаимодействия водного связующего со связываемым материалом можно использовать любое множество хорошо известных технологий. Например, водное связующее можно распылить (например, при связывании стекловолокон) или нанести в устройстве для нанесения покрытий валиком.

Эти водные связующие можно нанести на мат из стекловолокон (например, распылить на мат) при изготовлении стеклопластиковой изоляции. После соприкосновения водного связующего со стекловолоконными остаточное тепло стекловолокон (отметим, что стекловолокна изготавливаются из расплавленного стекла и поэтому содержат остаточное тепло) и поток воздуха, проходящий через мат из стекловолокон, приведут к испарению (т. е. удалению) воды из связующего. Удаление воды приведет к тому, что компоненты связующего останутся на волокнах в виде покрытия из вязкой или полувязкой жидкости, обладающей большим содержанием твердых веществ. Это покрытие из вязкой или полувязкой жидкости, обладающей большим содержанием твердых веществ, выступает в качестве связующего. В этот момент мат не подвергнут отверждению. Другими словами, неотвержденное связующее связывает стекловолокна, содержащиеся в мате.

Кроме того, следует понимать, что описанные выше водные связующие можно отвердить. Например, любое из описанных выше водных связующих можно нанести (например, распылить) на связываемый материал и затем нагреть. Например, в случае изготовления изолирующих материалов из стеклопластика после нанесения водного связующего на мат, этот мат с покрытием из связующего помещают в печь для отверждения. В печи для отверждения мат нагревают (например, от примерно 148.89°C (300°F) до примерно 315.56°C (600°F)) и связующее отверждается. Отвержденное связующее представляет собой не содержащее формальдегида, водостойкое термореактивное связующее, которое связывает стекловолокна мата. Отметим, что сушка и термическое отверждение могут происходить последовательно, одновременно или параллельно.

При получении связующих, которые после отверждения не растворяются в воде, следует понимать, что отношение количества молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в многоосновной карбоновой кислоте (кислотах), к количеству молярных эквивалентов гидроксигрупп,

содержащихся в моносахариде(ах) может находиться в диапазоне от примерно 0,04:1 до примерно 0,15:1. После отверждения эти композиции переходят в водостойкое термореактивное связующее. В одном варианте количество молярных эквивалентов гидроксигрупп, содержащихся в восстанавливающем сахаре (сахарах), примерно в 25 раз больше количества молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в многоосновной карбоновой кислоте (кислотах). В другом варианте количество молярных эквивалентов гидроксигрупп, содержащихся в моносахариде(ах), примерно в 10 раз больше количества молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в многоосновной карбоновой кислоте (кислотах). В еще одном варианте количество молярных эквивалентов гидроксигрупп, содержащихся в моносахариде(ах), примерно в 6 раз больше количества молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в многоосновной карбоновой кислоте (кислотах).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения связующее, которое уже отверждено, можно нанести на связываемый материал. Как отмечено выше, большинство отвержденных связующих обычно содержат нерастворимые в воде меланоидины. В соответствии с этим, указанные связующие также будут представлять собой водостойкие термореактивные связующие.

Как показано выше, в композицию связующего включено кремнийсодержащее соединение. Многие кремнийсодержащие связывающие реагенты продает компания Dow-Corning Corporation, Petrarch Systems и компания General Electric Company. Например, кремнийсодержащий связывающий реагент включает соединения, такие как силиловые простые эфиры и алкилсилиловые простые эфиры, каждый из которых необязательно может содержать заместители, такие как галоген, алкоксигруппу, аминогруппу и т. п. В одном варианте кремнийсодержащее соединение представляет собой аминозамещенный силан, такой как, гамма-аминопропилтриэтоксисилан (General Electric Silicones, SILQUEST A-1101; Wilton, CT; USA). В другом варианте кремнийсодержащее соединение представляет собой аминозамещенный силан, например, аминотиламинопропилтриметоксисилан (Dow Z-6020; Dow Chemical, Midland, MI; USA). В другом варианте кремнийсодержащее соединение представляет собой гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан (General Electric Silicones, SILQUEST A-187). В еще одном варианте кремнийсодержащее соединение представляет собой n-пропиламинсилан (Creanova (ранее Huls America) HYDROSIL 2627; Creanova; Somerset, N.J.; U.S.A.).

Кремнийсодержащие связывающие реагенты обычно содержатся в связующем в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 1 мас.% в расчете на растворенные твердые вещества связующего (т. е. от примерно 0,1 до примерно 1% в расчете на массу твердых веществ, прибавленных к водному раствору). В одном случае применения одно или большее количество этих кремнийсодержащих соединений можно прибавить к неотвержденному водному связующему. Затем связующее наносят на связываемый материал. После этого при необходимости связующее можно подвергнуть отверждению. Эти кремнийсодержащие соединения улучшают способность связующего прилипать к материалу, на которое нанесено связующее, такому как стекловолокна. Увеличение способности связующего прилипать к материалу улучшает, например, его способность обеспечивать или стимулировать когезию в несвязанном или слабо связанном веществе (веществах).

Связующее, которое включает кремнийсодержащий связывающий реагент, можно получить путем смешивания от примерно 10 до примерно 50 мас.% водного раствора одной или большего количества многоосновных карбоновых кислот, уже нейтрализованного аминовым основанием или нейтрализованного *in situ*, примерно с 10-50 мас.% водного раствора одного или большего количества восстанавливающих Сахаров и эффективного количества кремнийсодержащего связывающего реагента. В одном варианте одну или большее количество многоосновных карбоновых кислот и один или большее количество восстанавливающих Сахаров можно объединить в виде твердых веществ, смешать с водой и затем обработать смесь водным аминовым основанием (для нейтрализации одной или большего количества многоосновных карбоновых кислот) и кремнийсодержащим связывающим реагентом для получения водного раствора, содержащего 10-50 мас.% каждой многоосновной карбоновой кислоты и каждого восстанавливающего сахара.

В другом иллюстративном варианте осуществления связующее, соответствующее настоящему изобретению, может включать один или большее количество ингибиторов коррозии. Эти ингибиторы коррозии предупреждают или ингибируют разъедание или разрушение вещества, такого как металл, вызванное химическим разложением при воздействии, например, кислоты. Если ингибитор коррозии включен в связующее, соответствующее настоящему изобретению, то корродирующее воздействие связующего меньше корродирующего воздействия связующего, не содержащего ингибитора. В одном варианте осуществления эти ингибиторы коррозии можно использовать для уменьшения корродирующей способности содержащих стекловолокно композиций, описанных в настоящем изобретении. Например, ингибиторы коррозии включают одно или большее количество из следующих веществ: обеспыливающее масло или моноаммонийфосфат, пентагидрат метасиликата натрия, меламин, оксалат олова(II) и/или эмульсию метилгидросиликонового жидкости. При включении в связующее, соответствующее настоящему изобретению, ингибиторы коррозии обычно содержатся в связующем в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 2 мас.% в расчете на растворенные твердые вещества связующего.

В соответствии с приведенными указаниями специалист с общей подготовкой в данной области

техники способен менять концентрации реагентов водного связующего и получить широкий спектр композиций связующего. В частности, можно приготовить водные композиции связующего, обладающие щелочной реакцией. Например, значением pH в диапазоне от более или равно примерно 7 до менее или равно примерно 10. Примеры реагентов связующего, концентрации которых можно менять, включают i) реагенты Майяра, состоящие из моносахарида и аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты, и ii) одну или более добавок, по меньшей мере одна из которых представляет собой кремнийсодержащее соединение и (iii) соединения-ингибиторы коррозии. Щелочная реакция водных связующих (например, неотвержденных связующих), соответствующие настоящему изобретению, ингибирует коррозию материалов, соприкасающихся со связующим, таких как оборудование, применяющееся в технологии (например, при производстве стеклопластика). Это особенно заметно при сопоставлении корродирующей способности кислых связующих со связующими, соответствующими настоящему изобретению. В связи с этим увеличивается срок эксплуатации оборудования при снижении стоимости технического обслуживания этого оборудования. Кроме того, при использовании связующих, соответствующих настоящему изобретению, можно применять стандартное оборудование, а не коррозионно стойкие компоненты оборудования, детали которого соприкасаются с кислотными связующими, такие как изготовленные из нержавеющей стали. Поэтому связующие, описанные в настоящем изобретении, снижают стоимость изготовленных связующих материалов.

Приведенные ниже примеры более подробно иллюстрируют предпочтительные варианты осуществления. Эти примеры приведены только для иллюстративных целей и их не следует рассматривать, как ограничивающие настоящее изобретение или идею изобретения какой-либо конкретной конфигурацией. Например, хотя в примере 1 для получения водных связующих смешивают 25% (мас.%) водные растворы триаммонийцитрата и моногидрата декстрозы, следует понимать, что в разновидностях вариантов осуществления, описанных в настоящем изобретении, массовую концентрацию водного раствора аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты и массовую концентрацию водного раствора восстанавливающего сахара можно изменять, не изменяя характер настоящего изобретения. Например, можно смешивать водные растворы аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты и восстанавливающего сахара, концентрации которых находятся в диапазоне примерно 10-50 мас.%. Кроме того, хотя в примерах 8-12 для получения композиций связующее/стекловолокно используют водные растворы, содержащие 10-50% (мас.%) растворенных твердых триаммонийцитрата и моногидрата декстрозы, следует понимать, что массовую концентрацию водного раствора, содержащего аммониевую соль многоосновной карбоновой кислоты/восстанавливающий сахар можно изменять, не изменяя характер настоящего изобретения. Например, готовить водные растворы, содержащие аммониевую соль многоосновной карбоновой кислоты и восстанавливающий сахар, массовые концентрации которых находятся в диапазоне примерно 10-50 мас.%. Кроме того, хотя в приведенных ниже примерах используется аммониевая, т. е. $^+NH_4$, соль многоосновной карбоновой кислоты в качестве аммониевой соли многоосновной карбоновой кислоты, следует понимать, что можно использовать другие амины, не изменяя характер настоящего изобретения, такие как соли первичного амина или вторичного амина и многоосновной карбоновой кислоты.

Пример 1. Получение водных связующих триаммонийцитрат-декстроза.

Водные связующие триаммонийцитрат-декстроза получают по следующей методике: водные растворы (25%) триаммонийцитрата (81,9 г лимонной кислоты, 203,7 г воды и 114,4 г 19% раствора аммиака) и моногидрат декстрозы (50,0 г моногидрата декстрозы в 150,0 г воды) объединяют при комнатной температуре в следующих объемных отношениях: 1:24, 1:12, 1:8, 1:6, 1:5, 1:4 и 1:3, где относительное значение объема цитрата триаммонийцитрата указано, как "1." Например, 10 мл водного раствора триаммонийцитрата смешивают с 50 мл водного раствора моногидрата декстрозы и получают раствор "1:5", в котором отношение массового содержания триаммонийцитрата к содержанию моногидрата декстрозы составляет примерно 1:5, отношение количества молей триаммонийцитрата к количеству молей моногидрата декстрозы составляет примерно 1:6 и отношение количества молярных эквивалентов кислотных солеобразующих групп, содержащихся в триаммонийцитрате, к количеству молярных эквивалентов гидроксигрупп, содержащихся в моногидрате декстрозы, составляет примерно 0,10:1. Полученные растворы перемешивают при комнатной температуре в течение нескольких минут и затем отбирают образцы по 2 г и термически отверждают, как это описано в примере 2.

Пример 2. Получение отвержденных образцов связующего триаммонийцитрат-декстроза из водных связующих триаммонийцитрат-декстроза.

Образцы каждого связующего массой 2 г, полученные в примере 1, помещают в 3 в алюминиевые формы для спекания массой 1 г. Затем в предварительно нагретых термостатируемых конвекционных печах связующие спекают при следующих условиях: 15 мин при 204.44°C (400°F), 30 мин при 176.67°C (350°F) и 30 мин при 148.89°C (300°F) и получают соответствующие образцы отвержденных связующих.

Пример 3. Исследование/оценка отвержденных образцов связующего триаммонийцитрат-декстроза, полученных из водных связующих триаммонийцитрат-декстроза.

Для всех образцов отвержденного связующего триаммонийцитрат-декстроза, полученные в примере 2, исследуют влагостойкость - то, в какой степени каждый образец отвержденного связующего остается

ся неповрежденным и стойким к растворению после прибавления воды в алюминиевую форму для спекания и последующего выдерживания при комнатной температуре. Регистрируют влагостойкость, как соответствующую растворению (отсутствие влагостойкости), частичному растворению (минимальная влагостойкость), размягчению (промежуточная влагостойкость) или непроницаемости (высокая влагостойкость) образца. Также определяют цвет воды после ее взаимодействия с образцами отвержденного связующего триаммонийцитрат-декстроза. В приведенной ниже табл. 1 представлены иллюстративные примеры связующих триаммонийцитрат-декстроза, полученных в соответствии с примером 1, условия их отверждения в соответствии с примером 2 и результаты исследования и оценок в соответствии с примером 3.

Пример 4. Элементный анализ отвержденных образцов связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6).

Элементный анализ на углерод, водород и азот (т. е. C, H, N) проводят для обладающих массой 5 г образцов связующего 15% триаммонийцитрат-декстроза (1:6), полученных, как это описано в примере 1 и отвержденных, как это описано ниже, и обладающие массой 0,75 г отвержденные образцы характеризуются молярным отношением триаммонийцитрат : моногидрат декстрозы, составляющим примерно 1:6. Образцы связующих отверждают при разных температурах и в течение разного времени в следующих режимах: 148.89°C (300°F) в течение 1 ч; 176.67°C (350°F) в течение 0,5 ч; и 204.44°C (400°F) в течение 0,33 ч. Элементный анализ проводят в Galbraith Laboratories, Inc. in Knoxville, TN. Как показано в табл. 2, элементный анализ обнаруживает увеличение отношения C:N при увеличении температуры в диапазоне от 148.89°C (300°F) до 176.67°C (350°F), что согласуется с данными для полученного связующего, содержащего меланоидин. Кроме того, в табл. 2, также продемонстрировано увеличение отношения C:H при увеличении температуры, что согласуется с протеканием дегидратации, что, как известно, происходит во время образования меланоидинов, происходящего при отверждении связующего.

Пример 5. Получение связующих поликарбоксилат аммония-сахар, применяющихся для приготовления изделий типа "Shell Bone" (далее "Shell Bone"), содержащие шарики, матов, содержащих стекловолокно, и древесноволокнистых плит.

Водные связующие триаммонийцитрат-декстроза (1:6), которые используют для изготовления "Shell Bone" из стеклянных шариков и матов, содержащих стекловолокно, получают по следующей общей методике. Порошкообразный моногидрат декстрозы (915 г) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (152,5 г) объединяют в реакторе объемом 3,79 л (1 галлон), в который прибавлено 880 г дистиллированной воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 265 г 19% водного раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение нескольких минут до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 3,3 г силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, обладающий pH ~8-9 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 50% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204.44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 30% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). Если в связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6) включают не SILQUEST A-1101, а другой силан, то используют силан SILQUEST A-187, силан HYDROSIL 2627 или силан Z-6020. Если в связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6) включают добавки для получения вариантов связующего, то стандартный раствор разливают в сосуды порциями по 300 г и затем в них прибавляют отдельные добавки.

ИК-Фурье спектр высушенного (неотвержденного) связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6), полученный для тонкой пленки, предназначенной для микроскопа, изготовленной из обладающего массой 10 г образца высушенного в вакууме 30% связующего (содержащего растворенных твердых веществ), приведен на фиг. 3. ИК-Фурье спектр отвержденного связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6) Майяра, полученный для тонкой пленки, предназначенной для микроскопа, изготовленной из обладающего массой 10 г образца 30% связующего (содержащего растворенных твердых веществ) после отверждения, приведен на фиг. 4.

Если для получения вариантов водного связующего поликарбоксилат аммония-сахар используются многоосновные карбоновые кислоты кроме лимонной кислоты, сахара кроме декстрозы и/или добавки то используют ту же общую методику, которая описана выше для получения водного связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6). В состав вариантов связующего поликарбоксилат аммония-сахар вносят изменения, необходимые для учета включения, например, дикарбоновой кислоты или полимерной многоосновной карбоновой кислоты вместо лимонной кислоты, или для учета включения, например, триозы вместо декстрозы, или для учета включения, например, одной или большего количества добавок. Такие изменения включают, например, изменение объема водного раствора аммиака, необходимого для образования аммониевой соли, изменение количества реагентов, необходимых для обеспечения необходимого молярного соотношения поликарбоксилата аммония и сахара, и/или включение добавки при необходимом массовом содержании.

Пример 6. Получение/выветривание/исследование композиций для производства Shell Bone, приготовленных со связующими поликарбоксилат аммония-сахар.

Определение прочности на разрыв в сухом состоянии и после "выветривания" композиций для Shell Bone, приготовленных с данным связующим, дает информацию соответственно о вероятной прочности на разрыв и вероятной долговечности изоляции из стеклопластика, изготовленной с использованием конкретного связующего. Предсказываемая долговечность основана на значении отношения прочности на разрыв в выветренном состоянии к прочности на разрыв в сухом состоянии для Shell Bone. Shell Bone изготавливают, подвергают выветриванию и исследуют, как это описано ниже. Методика изготовления Shell Bone.

Форму для изготовления Shell Bone (Dietert Foundry Testing Equipment; Heated Shell Curing Accessory, Model 366, and Shell Mold Accessory) нагревают и поддерживают необходимую температуру, обычно 218.33°C (425°F), и ей дают нагреться в течение не менее 1 ч. Пока форма для Shell Bone нагревается, примерно 100 г водного связующего поликарбонат аммония-сахар (связующее обычно содержит 30% твердых веществ) готовят, как это описано в примере 5. В большом стеклянном стакане отвешивают 727,5 г стеклянных шариков (Quality Ballotini Impact Beads, Spec. AD, US Sieve 70-140, 106-212 micron-#7, производства компании Potters Industries, Inc.). Стеклянные шарики высыпают в чистый и сухой смесительный бачок, установленный на стойке электрического смесителя. Готовят примерно 75 г водного связующего поликарбонат аммония-сахар и затем связующее медленно выливают на стеклянные шарики, находящиеся в смесительном бачке. Затем включают электрический смеситель, и смесь стеклянные бусы/связующее поликарбонат аммония-сахар перемешивают в течение 1 мин. Большим шпателем с лопасти (смесителя) счищают комки связующего и из углов дна бачка счищают стеклянные шарики. Затем смеситель повторно включают еще на 1 мин, после этого лопасть (смеситель) извлекают и затем снимают смесительный бачок, содержащий смесь стеклянные шарики/связующее поликарбонат аммония-сахар. Большим шпателем счищают как можно большее количество связующего и стеклянных шариков, прилипших к лопасти (смесителю) и перемешивают со смесью стеклянные бусы/связующее поликарбонат аммония-сахар, находящейся в смесительном бачке. Затем стенки бачка очищают от связующего, которое могло на них накопиться. Смесь стеклянные шарики/связующее поликарбонат аммония-сахар готова для формования в форме для Shell Bone.

Проверяют совпадение направлений салазок формы для Shell Bone и нижней пластины формы. Затем большим шпателем смесь стеклянные шарики/связующее поликарбонат аммония-сахар быстро помещают в 3 полости формы для Shell Bone. Поверхность смеси в каждой полости выравнивают и избыток смеси удаляют так, чтобы поверхность Shell Bone была ровной. Пустоты и неровности, имеющиеся в полостях, заполняют дополнительным количеством смеси стеклянные шарики/связующее поликарбонат аммония-сахар и затем выравнивают. После помещения смеси стеклянные шарики/связующее поликарбонат аммония-сахар в полости формы для Shell Bone и нагревания смеси начинается отверждение. Поскольку длительность этих операций может повлиять на результаты измерений, например, могут получиться Shell Bone с двумя по-разному отвержденными слоями, Shell Bone готовят одновременно и быстро. После заполнения формы для Shell Bone верхнюю пластину быстро помещают на нижнюю пластину. Одновременно или вскоре после этого с помощью секундомера начинают измерять время отверждения, т. е. время, за которое температура нижней пластины становится равной от примерно 204.44°C (400°F) до примерно 221.11°C (430°F), а температура верхней пластины становится равной от примерно 226.67°C (440°F) до примерно 243.33°C (440°F). Через 7 мин верхнюю пластину удаляют и выдвигают салазки так, чтобы можно было извлечь все три Shell Bone. Затем свежеприготовленные Shell Bone помещают на проволочную решетку, находящуюся рядом с пластиной формы для Shell Bone. После этого каждый Shell Bone маркируют и по отдельности помещают в пластиковый пакет для хранения, соответствующим образом маркированный. Если Shell Bone невозможно исследовать в день их приготовления, то пластиковые пакеты, содержащие Shell Bone, помещают в сушильный аппарат.

Методика кондиционирования (выветривания) Shell Bone.

Камеру для климатических испытаний Blue M включают и устанавливают на условия выветривания - температуру 32.22°C (90°F) и относительную влажность 90% (т. е. 32.22°C/90% ОВ). Бачок с водой, находящийся сбоку от камеры для климатических испытаний, регулярно проверяют и заполняют обычно при каждом включении. В камере для климатических испытаний дают возможность установиться заданным условиям выветривания в течение не менее 4 ч, типичным является установление равновесия в течение дня. Через открытые дверцы камеры для климатических испытаний на верхнюю решетчатую полку камеры для климатических испытаний быстро (поскольку при открытой дверце камеры быстро снижаются и влажность, и температура) по одному помещают Shell Bone. Регистрируют время внесения Shell Bone в камеру для климатических испытаний и в течение 24 ч проводят выветривание. Затем открывают дверцы камеры для климатических испытаний и быстро извлекают один набор Shell Bone и по отдельности помещают в полностью герметичные пластиковые пакеты для хранения. Обычно выветриванию, описанному выше, подвергают от 1 до 4 наборов Shell Bone. Подвергнутые выветриванию Shell Bone сразу же переносят в помещения для исследования с помощью прибора Instron и исследуют.

Методика исследования разрушения Shell Bone.

В помещении для исследования с помощью прибора Instron исследуемые Shell Bone помещают в прибор 5500 R Instron, содержащий соответствующий динамометрический датчик (т. е. статический ди-

наометрический датчик на 5 кН) и прибору дают нагреваться в течение 15 мин. В это время проверяют, содержит ли прибор зажимы для исследования. Динамометрический датчик сбрасывают на ноль и выравнивают и затем исследуют по одному набору Shell Bone одновременно по следующей методике: Shell Bone извлекают из пластикового пакета, в котором он хранился, и взвешивают. Значение массы (в граммах) вводят в компьютер, соединенный с прибором Instron.

Затем измеренную толщину Shell Bone, принимаемую в качестве образца (в дюймах), трижды вводят в компьютер, соединенный с прибором Instron. После этого образец Shell Bone закрепляют в зажимах прибора Instron и с помощью клавиатуры прибора Instron начинают исследование. После удаления образца Shell Bone полученное значение разрушающего напряжения вводят в компьютер, соединенный с прибором Instron, и исследование продолжают, пока не будут изучены все Shell Bone набора.

Результаты исследований приведены в табл. 3-6: средняя прочность на разрыв в сухом состоянии (Н/м^2), средняя прочность на разрыв после выветривания (Н/м^2) и отношение прочностей на разрыв после выветривания/в сухом состоянии.

Пример 7. Получение/выветривание/исследование матов, содержащих стекловолокно, изготовленных со связующими поликарбоксилат аммония-сахар (1:6).

Определение прочности на разрыв в сухом состоянии и после "выветривания" матов, содержащих стекловолокна, изготовленных с данным связующим, дает информацию соответственно о вероятной прочности на разрыв и вероятной долговечности изоляции из стеклопластика, изготовленной с использованием конкретного связующего. Предсказываемая долговечность основана на значении отношения (прочность на разрыв в выветренном состоянии)/(прочность на разрыв в сухом состоянии) для мата из стеклопластика. Маты из стеклопластика изготавливают, подвергают выветриванию и исследуют, как это описано ниже.

Методика изготовления матов, содержащих стекловолокна.

"Ящик Deckel" 0,33 м (13 дюймов) высотой $\times$ 0,33 м (13 дюймов) шириной $\times$ 0,36 м (14 дюймов) глубиной изготавливают из прозрачного листового акрилового пластика и прикрепляют к подвешенной металлической раме. Под ящиком Deckel в качестве переходника между ним и 0,08 метровой (3-дюймовой) сливной трубой помещают устройство, состоящее из пластины с отверстиями и металлического сита с крупными отверстиями. Под ящиком Deckel закрепляют цельнотканую ленту из пластмассовых нитей (называемую "сеткой"). Для перемешивания используют емкость объемом 18,93 л (5 галлонов), снабженную вертикальным ребром и перемешивающим устройством с пневматический двигателем, обладающим большим сдвиговым усилием. Обычно 15,14 л (4 галлона) воды и волокон, изготовленных из стекла Е (т. е. высокотемпературного стекла) (11 г, 22 г или 33 г) перемешивают в течение 2 мин. Типичное стекло Е обладает следующим составом, мас. %: SiO_2 , 52,5%; Na_2O , 0,3%; CaO , 22,5%; MgO , 1,2%; Al_2O_3 , 14,5%; $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$, 0,2%; K_2O , 0,2%; и B_2O_3 , 8,6%. Сливную трубу и переходник под тросом предварительно заполняют водой, так чтобы смачивалось дно ящика Deckel. Смесь воды со стекловолокнами заливают в ящик Deckel перемешивают в вертикальном направлении с помощью пластины, содержащей сорок девять (49) отверстий размером в 0,0254 м (1 дюйм). Быстро открывают золотниковый клапан, расположенный в конце сливной линии, и стекловолокна собирают на сетке. Сито, уже находящееся под сеткой на раме, облегчает транспортировку образца стекловолокна. Образец обезживают путем пропускания через щель экстрактора с отсасыванием при разрежении 0,64-1,02 м (25-40 дюймов) водяного столба. Образец массой 11 г пропускают 1 раз, образец массой 22 г пропускают 2 раза и образец массой 33 г пропускают 3 раза. Образец переносят на вторую раму с ситом и формирующую сетку удаляют. Затем образец сушат и снимают с сита. Затем образец пропускают над валиком аппликатора диаметром 0,077 м (3 дюйма), вращающийся в ванне, содержащей водное связующее поликарбоксилат аммония-сахар (содержащее 15% растворенных твердых веществ и приготовленное, как это описано в примере 5), на котором стекловолокна насыщаются связующим. Избыток связующего удаляют путем повторного пропускания через щель экстрактора и получают маты, содержащие стекловолокна, которые отверждают при 190.56°C (375°F) в течение 30 мин в печи с принудительной противоточной подачей воздуха.

Методика кондиционирования (выветривания) матов из стекловолокон.

Предназначенные для кондиционирования образцы матов, содержащих стекловолокна, помещают на подвижную тканую ленту, покрытую тефлоном, и прижимают грузом. Из каждого исследуемого связующего поликарбоксилат аммония-сахар изготавливают по 2 образца матов. Маты кондиционируют при температуре и влажности окружающей среды в камере с кондиционированием воздуха, но без регулирования влажности в течение не менее дня. Из каждого мата с помощью штампа соответствующего профиля вырезают по 7 исследуемых образцов; 6 образцов вырезают в одном направлении и один образец вырезают в перпендикулярном направлении и каждый образец хранят отдельно. Каждый образец обладает длиной примерно 0,3 м (12 дюймов) и шириной 0,051 м (2 дюйма) и к середине они сужаются до 0,025 м (1 дюйма). По 3 образца каждого мата на 24 ч помещают в камеру для "выветривания" при температуре 37-38°C и относительно влажности 90%. Обработанные образцы извлекают из камеры и вплоть до исследования хранят в герметичных пластиковых пакетах, каждый из которых содержит увлажненную бумажную салфетку.

Методика исследования разрушения матов из стекловолокна.

В приборе для испытания на растяжение скорость поперечной головки устанавливают равной 0,013 м/мин (0,5 дюйм/мин). Используют зажимное приспособление шириной 0,051 м (2 дюйма) с зажимами примерно 0,038 м (1,5 дюйма). Для каждого мата исследуют 3 сухих образца и 3 подвергнутых выветриванию образца. Сухие образцы используют для определения содержания связующего по данным о потерях при прокаливании (ППК).

Результаты исследований приведены в табл. 7: средние ППК в %, средняя прочность на разрыв в сухом состоянии (Н/м^2), средняя прочность на разрыв после выветривания (Н/м^2) и отношение прочность на разрыв после выветривания/в сухом состоянии.

Пример 8. Получение композиций связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолокно: неотвержденное покрытие и отвержденное покрытие.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (136,1 кг (300 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (22,68 кг (50 фунтов)) объединяют в емкости объемом 984,21 л (260 галлонов). Затем прибавляют мягкую воду до объема, равного 889,6 л (235 галлонов). К этой смеси прибавляют 34,1 л (9,5 галлонов) 19% водного раствора аммиака и полученную смесь перемешивают до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 254 г (0,56 фунтов) силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, содержащий 15,5% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин дает 9,3% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). Раствор перемешивают в течение нескольких минут, а затем подают к насосу для связующего, с помощью которого его используют для изготовления стекловолоконистой изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "влажное покрытие", или неотвержденное покрытие, или "светло-коричневое покрытие", или отвержденное покрытие.

Неотвержденное покрытие и отвержденное покрытие получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны ниже и в патенте США U.S. No. 5318990, раскрытие которого включено в настоящее изобретение для ссылки. Обычно связующее наносят на волокна сразу после их изготовления и формования мата, вода улетучивается из связующего и затем мат из стекловолокна, покрытый связующим, обладающим большим содержанием твердых веществ, нагревают для отверждения связующего и таким образом получают готовый мат из стекловолокна, который можно использовать, например, в качестве тепло- или звукоизоляционного материала, упрочняющего материала для изготавливаемого после этого композиционного материала и т. п.

Пористый мат из стекловолокна изготавливают путем формирования волокон из расплавленного стекла и формования мата из стекловолокна, проводимого сразу же после этого на движущемся конвейере.

Стекло плавят в емкости и подают в устройство для формирования волокон, такое как мунштук или фильера. Стекловолокно вытягивают из устройства и затем обычно обдувают сверху в камере формования. Стекловолокна обычно обладают диаметром, равным от примерно 2 до примерно 9 мкм и обладают длиной, равной от примерно 0,0063 м (0,25 дюйма) до примерно 0,076 м (3 дюйма). Обычно диаметр стекловолокон составляет от примерно 3 до примерно 6 мкм, и длина составляет от примерно 0,013 м (0,5 дюйма) до примерно 0,038 м (1,5 дюйма). Стекловолокна наносят на перфорированный бесконечный формующий конвейер. После формирования стекловолокон на них с помощью подходящего распылителя наносят связующее так, чтобы связующее распределилось по сформованному мату из стекловолокон. Стекловолокна с прилипшим к ним связующим собирают и формируют в мат на бесконечном конвейере, находящемся в камере формования, с помощью вакуума, создаваемого снизу от формующего конвейера. Остаточное тепло, содержащееся в стекловолоконках, а также проходящий через мат поток воздуха, приводят к испарению из мата большей части воды до выхода из камеры формования. (Воду удаляют настолько, чтобы неотвержденное связующее могло выступать в качестве связующего; количество воды, которое необходимо удалить в каждом конкретном случае, специалист с общей подготовкой в данной области техники может определить по стандартным методикам).

После выхода мата из стекловолокон, покрытого связующим, обладающим большим содержанием твердых веществ, из камеры формования он расширяется в вертикальном направлении, что обусловлено эластичностью стекловолокон. Затем расширенный мат направляют в печь для отверждения и проводят через нее и в ней через мат для отверждения связующего пропускают нагретый воздух. Пластины, расположенные выше и ниже мата, немного сжимают мат и получают готовый продукт заранее заданной толщины с поверхностной отделкой. Обычно печь для отверждения работает при температуре в диапазоне от примерно 176,67°C (350°F) до примерно 315,56°C (600°F). Обычно мат находится в печи в течение от примерно 0,5 до примерно 3 мин. Для изготовления обычных тепло- или звукоизолирующих материалов это время составляет от примерно 0,75 до примерно 1,5 мин. Стекловолокно в отвержденной жесткой матрице из связующего выходит из печи в виде "войлока", который можно спрессовать для упаковки и транспортировки и толщина которого при снятии нагрузки в основном восстанавливается. Например, мат из стекловолокон при выходе из камеры формования обладающий толщиной, равной 0,032 м (1,25 дюйма), в зоне перемещения расширяется до 0,23 м (9 дюймов) и в печи для отверждения его толщина

уменьшается примерно до 0,15 м (6 дюймов). Номинальные характеристики отвержденного покрытия, изготовленного, как это описано выше, являются следующими: поверхностная плотность - примерно 4,31 Па (0,09 фунтов на квадратный фут), плотность - примерно 11,21 кг/м³ (0,7 фунтов на кубический фут), толщина - примерно 0,038 м (1,5 дюйма), диаметр волокон - примерно 22 сотых дюйма (5,6 мкм), содержание связующего после отверждения - примерно 11% и содержание минерального масла для обеспыливания - примерно 0,7% (обеспыливающее масло). Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 237,78°C (460°F). Неотвержденное покрытие при выходе из камеры формования обладает белым или почти белым цветом, тогда как отвержденное покрытие при выходе из печи обладает темно-коричневым цветом и прочно связано. После образования нескольких рулонов отвержденного покрытия мат отрезают перед печью и для исследований также отбирают неотвержденное покрытие.

Пример 9. Получение композиции связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолокно: изготовление панелей для воздуховодов.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (816,5 кг (1800 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (136,1 кг (300 фунтов)) объединяют в баке для смешивания объемом 2000 галлонов, который содержит 2812,56 л (743,2 галлонов) мягкой воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 196,84 л (52,9 галлонов) 19% водного раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 4,08 кг (9 фунтов) силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, обладающий pH ~8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 25% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 15% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). Раствор перемешивают в течение нескольких минут и затем подают в бак для хранения связующего, из которого его отбирают для изготовления стекловолнистой изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "панель для воздуховодов".

Панель для воздуховодов получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики материала панели для воздуховодов являются следующими: поверхностная плотность - примерно 19,15 Па (0,4 фунтов на квадратный фут), плотность - примерно 72,08 кг/м³ (4,5 фунтов на кубический фут), толщина - 0,025 м (1 дюйм), диаметр волокон - примерно 32 сотых дюйма (8,1 мкм) и содержание связующего - примерно 14,3% при содержании минерального масла для обеспыливания - 0,7% (обеспыливающее масло). Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 287,78°C (550°F). При выходе из печи продукт обладает темно-коричневым цветом и прочно связан.

Пример 10. Получение композиции связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолокно: бытовое покрытие R30.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (544,3 кг (1200 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (90,7 кг (200 фунтов)) объединяют в баке для смешивания объемом 7570,82 л (2000 галлонов), который содержит 4179,1 л (1104 галлонов) мягкой воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 159 л (42,3 галлонов) 19% водного раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 2,7 кг (6 фунтов) силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, обладающий pH ~8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 13,4% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 8% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). Раствор перемешивают в течение нескольких минут и затем подают в бак для хранения связующего, из которого его отбирают для изготовления стекловолнистой изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "бытовое покрытие R30."

Бытовое покрытие R30 получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики материала бытового покрытия R30 являются следующими: поверхностная плотность - 19,15 Па (0,4 фунтов на квадратный фут), восстановленная толщина в конце технологической линии - 0,25 м (10 дюймов), диаметр волокон - 18 сотых дюйма (4,6 мкм), содержание связующего - 3,8% и содержание минерального масла для обеспыливания - 0,7% (обеспыливающее масло). Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 298,9°C (570°F). При выходе из печи продукт обладает коричневым цветом и прочно связан.

Пример 11. Получение композиции связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолокно: бытовое покрытие R19.

Партия A-1.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (544,3 кг (1200 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (90,7 кг (200 фунтов)) объединяют в баке для смешивания объемом 159 л (200 галлонов), который содержит 4179,1 л (1104 галлонов) мягкой воды. К этой смеси при перемешивании при-

бавляют 132,5 л (35,3 галлонов) 19% раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 2,7 кг (6 фунтов) силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, обладающий pH ~8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 13,3% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 8% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). Раствор перемешивают в течение нескольких минут и затем подают в бак для хранения связующего, из которого его отбирают для изготовления стекловолоконной изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "бытовое покрытие R19."

Бытовое покрытие R19, партия А-1, получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики материала бытового покрытия R19 являются следующими: поверхностная плотность - примерно 9,6 Па (0,2 фунтов) на квадратный фут, плотность - 3,2 кг/м³ (0,2 фунтов на кубический фут), восстановленная толщина в конце технологической линии - 0,165 м (6,5 дюймов), диаметр волокон - 18 сотых дюйма (4,6 мкм), содержание связующего - 3,8% и содержание минерального масла - 0,7% (для обеспыливания). Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 298,9°C (570°F). При выходе из печи продукт обладает коричневым цветом и прочно связан.

Партия А-2.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (544,3 кг (1200 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (90,7 кг (200 фунтов)) объединяют в баке для смешивания объемом 7570,82 л (2000 галлонов), который содержит 2112,26 л (558 галлонов) мягкой воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 132,5 л (35,3 галлонов) 19% раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 2,3 кг (5 фунтов) силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, обладающий pH ~ 8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 20,5% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 12% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). Раствор перемешивают в течение нескольких минут и затем подают в бак для хранения связующего, из которого его отбирают для изготовления стекловолоконной изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "бытовое покрытие R19."

Бытовое покрытие R19, партия А-2, получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики материала бытового покрытия R19 являются следующими: поверхностная плотность - примерно 9,6 Па (0,2 фунтов на квадратный фут), примерно плотность - 6,41 кг/м³ (0,4 фунтов на кубический фут), восстановленная толщина в конце технологической линии - 0,16 м (6,5 дюймов), диаметр волокон - 18 сотых дюйма (4,6 мкм), содержание связующего - 3,8% и содержание минерального масла - 0,7% (для обеспыливания). Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 298,9°C (570°F). При выходе из печи продукт обладает коричневым цветом и прочно связан.

Партия В.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (136,07 кг (300 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (22,7 кг (50 фунтов)) объединяют в контейнере для бестарных грузов международного стандарта (КМС) объемом 984,2 л (260 галлонов), который уже содержит 632,2 л (167 галлонов) дистиллированной воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 37,9 л (10,6 галлонов) 19% раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 1,5 фунтов силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, обладающий pH ~8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 20,1% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 12% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). КМС, содержащий водное связующее, размещают на участке, на котором связующее перекачивают на кольца для распыления связующего в насадке для формования, в ней разбавляют дистиллированной водой и затем связующее отбирают для изготовления стекловолоконной изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "бытовое покрытие R19."

Бытовое покрытие R19, партия В, получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики материала бытового покрытия R19 являются следующими: поверхностная плотность - примерно 9,6 Па (0,2 фунтов на квадратный фут), примерно плотность - 6,41 кг/м³ (0,4 фунтов на кубический фут), восстановленная толщина в конце технологической линии - 0,165 м (6,5 дюймов), диаметр волокон - 18 сотых дюйма (4,6 мкм), содержание связующего - 3,8% и содержание минерального масла - 0,7% (для обеспыливания).

Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 298,9°C (570°F). При выходе из печи продукт обладает коричневым цветом и прочно связан.

Партия С.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (136,07 кг (300 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (22,7 кг (50 фунтов)) объединяют в контейнере для бестарных грузов международного стандарта (КМС) объемом 984,2 л (260 галлонов), который уже содержит 632,2 л (167 галлонов) дистиллированной воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 37,9 л (10,6 галлонов) 19% раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 680,4 г (1,5 фунтов) силана SILQUEST A-1101, а затем 3,8 л (1,80 галлонов) эмульсии метилгидросилоконовой жидкости BS 1040 (производства компании Wacker Chemical Corporation) и получают раствор, обладающий pH ~ 8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 20,2% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 12% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). КМС, содержащий водное связующее, размещают на участке, на котором связующее перекачивают на кольца для распыления связующего в насадке для формования, в ней разбавляют дистиллированной водой и затем связующее отбирают для изготовления стекловолокнистой изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "бытовое покрытие R19."

Бытовое покрытие R19, партия С, получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики материала бытового покрытия R19 являются следующими: поверхностная плотность - примерно 9,6 Па (0,2 фунтов на квадратный фут), примерно плотность - 6,41 кг/м³ (0,4 фунтов на кубический фут), восстановленная толщина в конце технологической линии - 0,165 м (6,5 дюймов), диаметр волокон -18 сотысячных дюйма (4,6 мкм), содержание связующего - 3,8% и содержание минерального масла - 0,7% (для обеспыливания). Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 298,9°C (570°F). При выходе из печи продукт обладает коричневым цветом и прочно связан.

Партия D.

Порошкообразный моногидрат декстрозы ((136,07 кг (300 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (22,7 кг (50 фунтов)) объединяют в контейнере для бестарных грузов международного стандарта (КМС) объемом 984,2 л (260 галлонов), который уже содержит 632,2 л (167 галлонов) дистиллированной воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 37,9 л (10,6 галлонов) 19% раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 680,4 г (1,5 фунтов) силана SILQUEST A-1101, а затем 9,98 г (22 фунтов) глинистого вещества Bentalite L10 (производства компании Southern Clay Products) и получают раствор, обладающий pH ~8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 21,0% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обладающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 12,6% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). КМС, содержащий водное связующее Майяра, размещают на участке, на котором связующее перекачивают на кольца для распыления связующего в насадке для формования, в ней разбавляют дистиллированной водой и затем связующее отбирают для изготовления стекловолокнистой изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "бытовое покрытие R19."

Бытовое покрытие R19, партия D, получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики материала бытового покрытия R19 являются следующими: поверхностная плотность - примерно 9,6 Па (0,2 фунтов на квадратный фут), примерно плотность - 6,41 кг/м³ (0,4 фунтов на кубический фут), восстановленная толщина в конце технологической линии - 0,165 м (6,5 дюймов), диаметр волокон -18 сотысячных дюйма (4,6 мкм), содержание связующего - 3,8% и содержание минерального масла - 0,7% (для обеспыливания). Температуру печи для отверждения устанавливают равной примерно 298,9°C (570°F). При выходе из печи продукт обладает коричневым цветом и прочно связан.

Пример 12. Получение композиции связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолочно: неотвержденная изоляция для труб.

Порошкообразный моногидрат декстрозы (544,3 кг (1200 фунтов)) и порошкообразную безводную лимонную кислоту (90,7 кг (200 фунтов)) объединяют в баке для смешивания объемом 7570,82 л (2000 галлонов), который содержит 813,86 л (215 галлонов) мягкой воды. К этой смеси при перемешивании прибавляют 159 л (42,3 галлонов) 19% водного раствора аммиака и перемешивание продолжают в течение примерно 30 мин до полного растворения твердых веществ. К полученному раствору прибавляют 2,7 кг (6 фунтов) силана SILQUEST A-1101 и получают раствор, обладающий pH ~ 8 (по индикаторной бумаге), который содержит примерно 41,7% растворенного твердого моногидрата декстрозы и растворенного твердого цитрата аммония (в процентах от полной массы раствора); образец этого раствора, обла-

дающий массой 2 г, после термического отверждения при 204,44°C (400°F) в течение 30 мин, дает 25% твердых веществ (потеря массы объяснена дегидратацией, происходящей во время образования термореактивного связующего). Раствор перемешивают в течение нескольких минут и затем подают в бак для хранения связующего, из которого его отбирают для изготовления стекловолоконистой изоляции, точнее, для изготовления материала, называемого "неотвержденная изоляция для труб."

Неотвержденную изоляцию для труб получают по обычным технологиям изготовления стеклопластика; такие технологии в целом описаны в примере 8. Номинальные характеристики неотвержденной изоляции для труб являются следующими: поверхностная плотность - примерно 3,3 Па (0,07 фунтов на квадратный фут), плотность - примерно 13,62 кг/м³ (0,85 фунтов на кубический фут), оцененная толщина - 0,025 м (1 дюйм), диаметр волокон - 30 сотых тысяч дюйма (7,6 мкм) и содержание связующего после отверждения - 7%. Неотвержденную изоляцию для труб транспортируют на участок формования изоляции для труб, где ее формуют в цилиндрические оболочки с наружным диаметром 0,15 м (6 дюймов) и внутренним диаметром 0,08 м (3 дюйма) и плотностью 64,1 кг/м³ (4 фунтов на кубический фут), предназначенные для применения в качестве изоляции для труб. Эти оболочки отверждают в печи, температуру которой устанавливают равной примерно 232,22°C (400°F) и получают темно-коричневую прочно связанную изоляцию для труб. Оболочки, отвержденные при более высоких температурах, оказались некачественными и их нельзя было использовать для исследований.

Пример 13. Получение композиции связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолоконно: древесноволокнистая плита.

Для получения древесноволокнистых плит/листов, связанных связующим триаммонийцитрат-декстроза (1:6), используют разные технологии. Типичная технология, с помощью которой получают прочные, однородные образцы, является следующей. Древесину в виде сортированной деревянной стружки и древесных опилок из древесины деревьев хвойных пород приобретают в местном магазине, поставляющем продукцию для сельского хозяйства. Образцы древесноволокнистых плит изготавливают из необработанного полученного материала, а также из материала, разделенного на стружку и опилки. Древесный материал сначала сушат в печи в течение ночи при температуре, равной примерно 93,3°C (200°F), и эта сушка приводит к удалению влаги до 14-15% в случае деревянной стружки и примерно до 11% в случае древесных опилок. Затем высушенный древесный материал помещают в пластиковый контейнер высотой 0,2 м (8 дюймов), шириной 0,3 м (12 дюймов) и глубиной 0,27 м (10,5 дюйма) (размеры приблизительные). Связующее триаммонийцитрат-декстроза (1:6) готовят (в связующем содержится 36% твердых веществ), как это описано в примере 5, и затем 160 г связующего с помощью гидравлического сопла распыляют на обладающий массой 400 г образец, находящийся в контейнере, при этом контейнер отклоняют от вертикали на 30-40° и медленно вращают (примерно 5-15 оборотов/мин). Во время этой обработки древесный материал медленно переворачивается и на него равномерно наносится покрытие.

Образцы пропитанного смолой древесного материала помещают в раздвижную раму и прессуют между нагретыми пластинами при следующих условиях: пропитанная смолой деревянная стружка, 2068427.2 Н/м² (300 фунт-сила/дюйм²); пропитанные смолой древесные опилки, 4136854.4 Н/м² (600 фунт-сила/дюйм²). Каждый пропитанный смолой образец отверждают при 176,7°C (350°F) в течение от 25 до 30 мин. Полученные образцы плит до обрезки обладают примерно следующими размерами: длина 0,25 м (10 дюймов), ширина 0,25 м (10 дюймов) и толщина - примерно 0,01 м (0,4 дюйма), они прочно связаны, обладают гладкой поверхностью и ровно обрезаны ленточной пилой. Плотность обрезанного образца и размеры всех обрезанных образцов изготовленных плит являются следующими: образец плиты из деревянной стружки, плотность ~865 кг/м³ (54 фунтов на кубический фут), размеры: длина - 0,21 м (8,3 дюйма), ширина 0,23 м (9 дюймов), толщина 0,009 м (0,36 дюйма); образец плиты из древесных опилок, плотность ~ 704,8 кг/м³ (44 фунтов на кубический фут), размеры: длина ~0,222 м (8,7 дюйма), ширина 0,223 м (8,8 дюйма), толщина 0,01 м (0,41 дюйма). Оцененное содержание связующего во всех образцах плиты составляет ~12,6%.

Пример 14. Исследование/оценка композиций триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолоконно.

Композиции триаммонийцитрат-декстроза (1:6)/стекловолоконно, полученные в примерах 8-12, т. е. отвержденное покрытие, панель для воздуховодов, бытовое покрытие R30, бытовое покрытие R19 и неотвержденную изоляцию для труб, исследовали и сопоставляли с соответствующей композицией фенолформальдегидное (ФФ) связующее/стекловолоконно и определяли одну или большее количество следующих характеристик: выделение веществ из продуктов, плотность, потери при прокаливании, восстановленную толщину, выделение пыли, прочность на разрыв, прочность на раздир, долговечность прочности на раздир, прочность связывания, поглощение воды, характеристики горячей поверхности, корродирующее воздействие на сталь, жесткость на изгиб, жесткость на провис, прочность на сжатие, прочность на сжатие после кондиционирования, модуль упругости при сжатии, модуль упругости при сжатии после кондиционирования и образование дыма при прокаливании. Результаты этих исследований приведены в табл. 8-13. Также изучены газообразные соединения, образующиеся при пиролизе отвержденного покрытия, полученного в примере 8, и газообразные соединения, образующиеся при термическом отверждении неотвержденной изоляции для труб, полученной в примере 12; результаты этих исследований приведены в табл. 14-15. Характеристики горячей поверхности отвержденной изоляции для труб приведены на фиг.

5 и фиг. 6. Описания конкретных исследований и условий проведения этих исследований приведены ниже.

Исследование выделения веществ из продуктов.

Выделение веществ из отвержденного покрытия, полученного в примере 8, и панели для воздуховода, полученной в примере 9, определяют по методикам AQS Greenguard. Для изоляционных материалов определяют полное выделение летучих органических соединений (ЛОС), формальдегида, суммарное выделение выбранных альдегидов в соответствии с ASTM D5116 ("Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products"), требованиями Агентства охраны окружающей среды США (US EPA) и Нормами IAQ от января 1994 г. штата Вашингтон. Данные по выделению накапливают при выдерживании материалов в течение недели и определяют концентрации всех указанных веществ в воздухе. Предсказанные концентрации в воздухе отслеживают с помощью компьютера на основании Норм штата Вашингтон, что включает выдерживание в стандартном помещении при условиях вентиляции в соответствии со стандартом ASHRAE Standard 62-1999. Материалы выдерживают в стандартном помещении площадью 32 м³ с площадью стен 28,1 м².

Исследование выделения веществ - выбранные альдегиды.

Изоляционные материалы исследуют в небольшой климатической камере объемом 0,0855 м³ и выделения химических веществ определяют аналитически. Выделение выбранных альдегидов, включая формальдегид, определяют в соответствии с ASTM D5197 ("Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air (Active Sampler Methodology)) с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для поглощения формальдегида и других карбонильных соединений с низкой молекулярной массой из воздуха камеры используют картриджи с твердым сорбентом 2,4-динитрофенилгидразом (ДНФГ). Содержащийся в картридже реагент ДНФГ взаимодействует с собранными карбонильными соединениями, образуя стабильные производные гидразина, удерживающиеся в картридже. Из картриджа элюируют в градиентном режиме с помощью акрилонитрила квалификации "для ВЭЖХ". Аликвоты образца анализируют на содержание гидразонов альдегидов, обладающих низкой молекулярной массой, с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с обращенной фазой и УФ-детектированием. Поглощение производных измеряют при 360 нм. Массовые содержания, соответствующие полученным пикам, определяют с помощью калибровочных графиков, полученных по большому количеству данных для стандартных растворов гидразонов. При объеме обработанного воздуха, равном 45 л при стандартных условиях, значения приведены с пределом обнаружения, равным 0,2 мкг.

Исследование выделения веществ - летучие органические соединения (ЛОС).

Исследование ЛОС проводят с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС). Воздух из камеры пропускают через твердый сорбент, из которого адсорбированные вещества десорбируют в прибор ГХ/МС. Методики сорбции, выделения и детектирования изменены по сравнению с методиками US EPA и других исследователей. Методики соответствуют US EPA Method IP-1B и обычно применимы для органических соединений C₅-C₁₆, обладающих температурами кипения в диапазоне от 35 до 250°C. При объеме обработанного воздуха, равном 18 л при стандартных условиях, значения приведены с пределом обнаружения, равным 0,4 мкг. Отдельные ЛОС выделяют и детектируют с помощью ГХ/МС. Данные по полному содержанию ЛОС получены путем суммирования значений для всех отдельных ЛОС, полученных с помощью масс-спектрометрии, и калибровки полной массы по толуолу.

Исследование выделения веществ - определение концентраций в воздухе.

Данные по количеству выделившихся формальдегида, всех альдегидов и ПЛОС используют в компьютерной модели для определения возможных концентраций веществ в воздухе. В компьютерной модели изменения измеренных значений в течение недели используют для определения изменений концентраций в воздухе, которые должны наблюдаться за этот же период. В модели используют следующие допущения: в зоне вдыхания рабочего пространства воздух в открытых офисных помещениях здания хорошо перемешан; характеристики среды - относительная влажность 50% и температура 73°F (23°C); отсутствуют дополнительные источники этих соединений; в исследуемом объеме для этих веществ отсутствуют участки, на которых они удаляются или возвращаются. Модель US EPA's Indoor Air Exposure Model, Version 2.0, модифицирована для этого продукта и исследуемых химикатов. Условия вентиляции и количество персонала соответствуют стандарту ASHRAE Standard 62-1999.

Плотность.

Плотность отвержденного покрытия, полученного в примере 8, определяют в соответствии с собственной методикой компании PTL-1, "Test Method for Плотность and Thickness of Blanket or Batt Thermal Insulation," которая практически совпадает с ASTM C 167. Плотность панели для воздуховода, полученной в примере 9, определяют в соответствии с собственной методикой компании PTL-3, "Test Procedure for Плотность Preformed Block-Type Thermal Insulation," которая практически совпадает с ASTM C 303.

Потери при прокаливании (ППК).

Потери при прокаливании для отвержденного покрытия, полученного в примере 8, и панели для воздуховода, полученной в примере 9, определяют в соответствии с собственной методикой компании K-

157, "Ignition Loss отвержденного покрытия (LOI)." Исследование проводят на проволоочном лотке, помещенном в печь при температуре $537,78 \pm 10^\circ\text{C}$ ($1000 \pm 50^\circ\text{F}$), в течение от 15 до 20 мин для обеспечения полного окисления и полученные после обработки образцы взвешивают.

Прочность на раздир.

Прочность на раздир отвержденного покрытия, полученного в примере 8, бытового покрытия R30, полученного в примере 10, и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, определяют в соответствии с собственной методикой компании KRD-161, которая практически совпадает с ASTM C 686, "Parting Strength of Mineral Fiber Batt and Blanket-Type Insulation."

Долговечность прочности на раздир.

Долговечность прочности на раздир бытового покрытия R30, полученного в примере 10 и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, определяют в соответствии с ASTM C 686, "Parting Strength of Mineral Fiber Batt and Blanket-Type Insulation" после кондиционирования в течение одной недели при температуре $32,2^\circ\text{C}$ (90°F) и относительной влажности 95%.

Прочность на разрыв.

Прочность на разрыв отвержденного покрытия, полученного в примере 8 и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, определяют в соответствии с собственной методикой компании KRD-161, "Tensile Strength Test Procedure." Исследуют образцы, вырезанные и в поперечном направлении, и в продольном направлении. Образцы кондиционируют в течение 24 ч при температуре $23,9^\circ\text{C}$ (75°F) и относительной влажности 50%. Исследуют по 10 образцов для каждого направления в среде при температуре $23,9^\circ\text{C}$ (75°F), относительной влажности 50%. Используют гантелеобразный образец, описанный в ASTM D638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics." Во всех исследованиях используют скорость поперечной головки, равную 0,05 м/мин (2 дюйм/мин).

Прочность связывания.

Прочность связывания слоев отвержденного покрытия, полученного в примере 8, бытового покрытия R30, полученного в примере 10, и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, определяют в соответствии с собственной методикой компании KRD-159, "Bond Strength of Fiberglass Board and Blanket Products." Сформованные образцы с поперечным сечением 0,15 м (6 дюймов)×0,15 м (6 дюймов) покрывают связующим с помощью монтажных пластин размером 0,15 м (6 дюймов)×0,18 м (7 дюймов) и помещают в зажимное устройство, которое прилагает силу, направленную перпендикулярно поверхности образца. Во всех исследованиях используют скорость поперечной головки, равную 0,305 м/мин (2 дюйм/мин).

Восстановление толщины.

Определение толщины неупакованного и перевернутого отвержденного покрытия, полученного в примере 8, в соответствии с собственными методиками компании K-123, "Recovered Thickness - End of Line Dead Pin Method - Roll Products," и K-109, "Test Procedure for Recovered Thickness of Roll Products - Rollover Method." Восстановленную толщину измеряют путем вдавливания пробойника (концевой калибр) в образец отвержденного покрытия, взятый из рулонного материала, через 15 мин после упаковки или в более поздний момент времени, до соприкосновения с плоской твердой поверхностью, находящейся под образцом, а затем стальной линейкой измеряют восстановленную толщину. Исследование толщины проводят для бытового покрытия R30, полученного в примере 10 и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, в соответствии с собственными методиками компании K-120, "Test Procedure for Determining End-of-Line Dead-Pin Thickness - Batts," and K-128, "Test Procedure for Recovered Thickness of Batt Products - Drop Method," обе методики исследований сходны с ASTM C 167, "Standard Test Methods for Thickness and Density of Blanket or Batt Thermal Insulations."

Исследование выделения пыли.

Исследование выделения пыли проводят для отвержденного покрытия, полученного в примере 8, бытового покрытия R30, полученного в примере 10, и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, по собственной методике компании K-102 "Packaged Fiber Glass Dust Test, Batt Method." Пыль, выделившаяся из случайным образом выбранных образцов (войлока) отвержденного покрытия, бытового покрытия R30, и бытового покрытия R19, падающего в короб для сбора пыли, собирают на фильтре и количество пыли определяют по разности масс.

Поглощение воды

Исследование поглощения воды (мас.%) проводят для отвержденного покрытия, полученного в примере 8, и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, в соответствии с ASTM C 1104, "Test Method for Determining the Water Vapor Absorption of Unfaced Mineral Fiber Insulation."

Жесткость на изгиб ($E \times I$).

Жесткость на изгиб панели для воздуховода, полученной в примере 9, которая представляет собой пару сил, необходимую для изгиба жесткой панели для воздуховода, т. е. произведение величины E , модуля упругости, на величину I , момент инерции изгиба, определяют в соответствии с NAIMA AHS 100-74, "Test Method for Flexural Rigidity of Rectangular Rigid Duct Materials."

Жесткость на провис.

Жесткость на провис определяют для бытового покрытия R19, полученного в примере 11 по собственной методике компании K-117, "Test Procedure for Rigidity of Building Insulation." Образец бытового покрытия R19 длиной примерно 1,21 м ($\pm 0,013$ м) (47,5 дюймов ($\pm 0,5$ дюйма)) помещают на центральную опорную планку прибора для исследования жесткости, на котором непосредственно под центром опорной планки установлена шкала угломера. При свободно свисающих концах образца угол (в градусах) отклонения обеих концов образца определяют, смотря на шкалу угломера со стороны нижнего края образца.

Прочность на сжатие.

Прочность на сжатие панели для воздуховода, полученной в примере 9, определяют в соответствии с ASTM C 165, "Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations."

Прочность на сжатие после кондиционирования.

Прочность на сжатие после кондиционирования панели для воздуховода, полученной в примере 9, после выдерживания в течение одной недели при температуре 32,2°C (90°F) и относительной влажности 95% определяют в соответствии с ASTM C 165, "Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations."

Модуль упругости при сжатии.

Модуль упругости при сжатии панели для воздуховода, полученной в примере 9, определяют в соответствии с ASTM C 165, "Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations."

Модуль упругости при сжатии после кондиционирования.

Модуль упругости при сжатии после кондиционирования панели для воздуховода, полученной в примере 9, после выдерживания в течение одной недели при температуре 32,2°C (90°F) и относительной влажности 95% определяют в соответствии с ASTM C 165, "Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations."

Характеристики горячей поверхности.

Исследования характеристик горячей поверхности проводят для отвержденного покрытия, полученного в примере 8, бытового покрытия R30, полученного в примере 10, и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, в соответствии с ASTM C 411, "Test Method for Hot Surface Performance of High Temperature Thermal Insulation." Исследования характеристик горячей поверхности проводят с отрезками 3 ± 6 дюймов отвержденного изоляционного материала для труб, полученного в примере 12, при 343,3°C (650°F) и 537,8°C (1000°F) в соответствии с ASTM C 411, "Test Method for Hot Surface Performance of High Temperature Thermal Insulation." Не обнаружено повышения внутренней температуры поверхности в изоляции по сравнению с температурой горячей поверхности трубы.

Корродирующее воздействие на сталь.

Исследование корродирующего воздействия проводят для бытового покрытия R30, полученного в примере 10 и бытового покрытия R19, полученного в примере 11, с использованием образцов стали по собственной методике компании Knauf PTL-14, которая практически совпадает с ASTM C 665.

Образование дыма при прокаливании.

Образование дыма при прокаливании для отвержденного покрытия, полученного в примере 8, с расчетом удельной поверхности тушения (УПТ), исследуют с помощью конусной калориметрии в соответствии с ASTM E 1354, "Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter."

Газообразные соединения, образующиеся при пиролизе.

Газообразные соединения, образующиеся при пиролизе отвержденного покрытия, полученного в примере 8, определяют следующим образом. Примерно 10 г отвержденного покрытия помещают в пробирку, которую затем нагревают при 537,8°C (1000°F) в течение 2,5 мин и затем отбирают пробу из свободного пространства над продуктом и ее анализируют с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) при следующих условиях: печь, 50°C в течение 1 мин - 10°C/мин до 300°C в течение 10 мин; напуск, 280°C без деления пробы; колонка, HP-5 30 мм $\pm$ 0,32 мм $\pm$ 0,25 мкм; поток через колонку, 1,11 мл/мин гелия; детектор, MSD 280°C; инжектируемый объем, 1 мл; режим детектирования, сканирование в диапазоне 34-700 ат. ед. массы; порог, 50; скорость исследования, 22 сканирования/с. Компьютерный поиск масс-спектров, соответствующих хроматографическим пикам образца проводят в библиотеке масс-спектров Wiley. Приведены данные, полученные при наилучшем согласии спектров. Получены индексы качества (степень близости к спектрам библиотеки) в диапазоне от 0 до 99. Приведены данные для пиков с показателями качества, равными или большими, чем 90.

Газообразные соединения, образующиеся при термическом отверждении Газообразные соединения, образующиеся при термическом отверждении неотвержденной изоляции для труб, полученной в примере 12, определяют следующим образом. Примерно 0,6 г неотвержденной изоляции для труб помещают в пробирку, которую затем нагревают при 282,2°C (540°F) в течение 2,5 мин и затем отбирают пробу из свободного пространства над продуктом и ее анализируют с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии при следующих условиях: печь, 50°C в течение 1 мин - 10°C/мин до 300°C в течение 10

мин; напуск, 280°C без деления пробы; колонка, HP-5 30 мм± 0,32 мм± 0,25 мкм; поток через колонку, 1,11 мл/мин гелия; детектор, MSD 280°C; инжестируемый объем, 1 мл; режим детектирования, сканирование в диапазоне 34-700 ат. ед. массы; порог, 50; и скорость исследования, 22 сканирования/с. Компьютерный поиск масс-спектров, соответствующих хроматографическим пикам образца проводят в библиотеке масс-спектров Wiley. Приведены данные, полученные при наилучшем согласии спектров. Получены индексы качества (степень близости к спектрам библиотеки) в диапазоне от 0 до 99. Приведены данные для пиков с показателями качества, равными или большими, чем 90.

Таблица 1. Исследование/оценка отвержденных образцов связующего триаммонийцитрат-декстроза^a

КОМПОЗИЦИЯ СВЯЗУЮЩЕГО			Влагостойкость	Цвет воды	Влагостойкость	Цвет воды	Влагостойкость	Цвет воды
Триаммонийцитрат ^b ; декстроза.Н ₂ O ^c			204,4°C (400°F)	204,4°C (400°F)	176,7°C (350°F)	176,7°C (350°F)	148,9°C (300°F)	148,9°C (300°F)
Массовое отношение	Молярное отношение ^d	COOH:OH отношение ^d						
1 : 24	(1:30)	0,02:1	Растворение	Бледно-светло-коричневый	Растворение	Бледно-светло-коричневый	Растворение	Бледно-светло-коричневый
1 : 12	(1:15)	0,04:1	Непроницаемость	Прозрачный и бесцветный	Растворение	Светло-коричневый	Растворение	Светло-коричневый
1 : 8	(1:10)	0,06:1	Непроницаемость	Прозрачный и бесцветный	Частичное растворение	Светло-коричневый	Растворение	Светло-коричневый
1 : 6	(1:7)	0,08:1	Непроницаемость	Прозрачный и бесцветный	Размягчение	Прозрачный желтый	Растворение	Светло-коричневый
1 : 5	(1:6)	0,10:1	Непроницаемость	Прозрачный и бесцветный	Размягчение	Прозрачный желтый	Растворение	Светло-коричневый
1 : 4 ^e	(1:5) ^e	0,12:1 ^e	Непроницаемость	Прозрачный и бесцветный	Размягчение	Прозрачный желтый	Растворение	Светло-коричневый
1 : 3 ^e	(1:4) ^e	0,15:1 ^e	Непроницаемость	Прозрачный и бесцветный	Размягчение	Прозрачный оранжевый	Растворение	Светло-коричневый

^a Получено в примере 1; ^b MM (молекулярная масса) = 243 г/моль; 25% (мас. %) раствор ^c MM = 198 г/моль; 25% (мас.%) раствор; ^d примерно; ^e явный запах аммиака.

Таблица 2. Данные элементного анализа отвержденных образцов связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6)^a в зависимости от температуры и времени

Температура отверждения	Время отверждения	Элементный анализ	Данные анализа	элементного
				$\frac{C:H}{C:N}$
148,9°C (300°F)	1 ч	Углерод	48,75%	8,70
		Водород	5,60%	11,89
		Азот	4,10%	
148,9°C (300°F)	1 ч	Углерод	49,47%	8,91
		Водород	5,55%	12,00
		Азот	4,12%	
148,9°C (300°F)	1 ч	Углерод	50,35%	9,31
		Водород	5,41%	12,04
		Азот	4,18%	
				Среднее значение --
				8,97
				11,98
176,7°C (350°F)	0,5 ч	Углерод	52,55%	10,10
		Водород	5,20%	12,36
		Азот	4,25%	
176,7°C (350°F)	0,5 ч	Углерод	54,19%	10,67
		Водород	5,08%	12,31
		Азот	4,40%	
176,7°C (350°F)	0,5 ч	Углерод	52,86%	10,22
		Водород	5,17%	12,47
		Азот	4,24%	
				Среднее значение --
				10,33
				12,38
204,4°C (400°F)	0,33 ч	Углерод	54,35%	10,68
		Водород	5,09%	12,21
		Азот	4,45%	
204,4°C (400°F)	0,33 ч	Углерод	55,63%	10,99
		Водород	5,06%	12,15
		Азот	4,58%	
204,4°C (400°F)	0,33 ч	Углерод	56,10%	11,47
		Водород	4,89%	12,06
		Азот	4,65%	
				Среднее значение --
				11,05
				12,14

^a Получено в примере 4.

Таблица 3. Сопоставление измеренной прочности на разрыв композиций панцирей из стеклянных шариков^а, изготовленных со связующим триаммонийцитрат-декстроза (1:6) и со стандартным связующим ФФ

Описание связующего	Отношение прочностей на разрыв после выветривания/в сухом состоянии	Средняя ^с прочность на разрыв в сухом состоянии (фунт-сила/дюйм ²)*	Средняя ^с прочность на разрыв после выветривания (фунт-сила/дюйм ²)*
Триаммонийцитрат-декстроза ^д	0,71	286	202
Триаммонийцитрат-декстроза ^д	0,76	368	281
Триаммонийцитрат-декстроза ^д	0,79	345	271
Триаммонийцитрат-декстроза ^д	0,77	333	256
Триаммонийцитрат-декстроза ^д	0,82	345	284
Триаммонийцитрат-декстроза ^д	0,75	379	286
Триаммонийцитрат-декстроза ^д	0,74	447	330
Триаммонийцитрат-декстроза ^е	0,76 ^е	358 ^е	273 ^е
Триаммонийцитрат-декстроза:			
---День изготовления связующего	0,79	345	271
---1 День после изготовления связующего	0,76	352	266
---2 Дня после изготовления связующего	0,72	379	272
---1 неделя после изготовления связующего	0,88	361	316
---2 недели после изготовления связующего	0,82	342	280
Триаммонийцитрат-декстроза с заменой силана:			
---силан SILQUEST A-187, в массовом отношении 1:1 заменяющий силан SILQUEST A-1101	0,69	324	222
---силан SILQUEST A-187, в массовом отношении 2:1 заменяющий SILQUEST A-1101	0,71	351	250
---силан HYDROSIL 2627, в массовом отношении 1:1 заменяющий SILQUEST A-1101	0,87	337	293
---силан HYDROSIL 2627, в массовом отношении 2:1 заменяющий SILQUEST A-1101	0,99	316	312
---силан Z-6020, в массовом отношении 1:1 заменяющий SILQUEST A-1101	0,78	357	279
---силан Z-6020, в массовом отношении 2:1 заменяющий SILQUEST A-1101	0,78	373	291
Стандартное связующее ФФ (Ductliner)	0,79	637	505

^а Получено в примере 6; ^б получено в примере 5; ^с среднее значение для 9 образцов панцирей;

^д одна из 7 разных партий связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6), изготовленных в течение 5 месяцев;

^е среднее значение для 7 разных партий связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6), изготовленных в течение 5 месяцев;

* 1 фунт-сила/дюйм² = 6894.75 Н/м².

Таблица 4. Сопоставление измеренной прочности на разрыв композиций панцирей из стеклянных шариков^a, изготовленных с разными вариантами связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6)^b и со стандартным связующим ФФ

Описание связующего	Количество добавки в 300 г связующего (г)	Отношение прочностей на разрыв после выветривания в сухом состоянии	Средняя прочность на разрыв в сухом состоянии (фунт-сила/дюйм ²)*	Средняя прочность на разрыв после выветривания (фунт-сила/дюйм ²)*
Триаммонийцитрат-декстроза ^d	--	0,76 ^d	358 ^d	273 ^d
Триаммонийцитрат-декстроза с добавкой:				
-Silres BS 1042 ^e	1,6	0,84	381	325
-Silres BS 1042	3,2	0,94	388	363
-Silres BS 1042	4,8	1,01	358	362
-карбоната натрия	0,45	0,88	281	248
-карбоната натрия	0,9	0,71	339	242
-карбоната натрия	1,35	0,89	282	251
-Silres BS 1042 +карбоната натрия	1,6 + 1,35	0,84	335	280
-Silres BS 1042 +карбоната натрия	3,2 + 0,9	0,93	299	277
-Silres BS 1042 +карбоната натрия	4,8 + 0,48	0,73	368	270
-карбоната натрия ^f	0,9	0,83	211	175
-карбоната натрия ^f	0,9	0,69	387	266
-карбоната натрия	1,8	0,81	222	180
-карбоната натрия ^g	1,8	0,66	394	259
-LE 46 ^h	6,4	0,80	309	248
-LE 46	12,9	0,98	261	256
-TPX5688/AQUA-TRETE BSM40 ⁱ	5,6	0,78	320	250
-Silres BS 1042	6,4	0,91	308	280
-триметилметоксисилана	0,9	0,78	262	205
-перманганата калия	0,2	0,69	302	207
-PGN ^j	9	0,82	246	201
-Cloisite NA+ ^k	9	0,71	280	199
-вспененной соевой эмульсии (25%) ^l	18	1,04	239	248
-эмульсии льняного масла (25%)	18	0,90	362	326
-бентонита L-10 ^m	9	1,00	288	288
-эмульсии Michem 45745 PE (50%) ⁿ	9	0,81	335	270
-раствора костного клея ^o	15	0,82	435	358
-дубильной кислоты	4,5	0,79	474	375
-глицина	4,5	0,80	346	277
-глицерина	5,28	0,69	361	249
-декагидрата тетрабората натрия	+ 0,9 + 4,5	0,74	378	280
глицерина				
-декагидрата тетрабората натрия 1%	0,9	0,86	387	331
-декагидрата тетрабората натрия 2%	1,8	0,80	335	267
-декагидрата тетрабората натрия 3%	2,5	0,84	334	282
-Axel INT-26-LF95 ^p	0,9	0,70	374	263
-ISO Chill Whey ^q 1%	0,9	0,74	444	328
-ISO Chill Whey 2%	1,8	1,01	407	412
-ISO Chill Whey 5%	4,5	NC ^r	473	NM ^s
-резорцина 5%	4,5	0,76	331	251
-мальтита	3,23	0,82	311	256
Стандартное связующее ФФ --	--	0,79	637	505
(Ductliner)				

^a Получено в примере 6; ^b получено в примере 5; ^c среднее значение для 9 образцов панциря.

^d Среднее значение для 7 разных партий связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6), изготовленных в течение 5 месяцев.

^e Silres BS 1042 - содержащая 50% твердых веществ эмульсия метилгидрополисилоксана.

^f Повторные образцы; ^g повторный образец.

^h LE 46 - содержащая 35% твердых веществ эмульсия полидиметилсилоксана ⁱ TPX5688/AQUA-TRETE BSM40 - 40% эмульсия алкилсилана.

^j PGN, марка глины, монтмориллонита, производства компании Nanocor ^k Cloisite NA+, натриевая соль глины производства компании Southern Clay Products.

^l Вспененная соевая эмульсия (25%), содержащая 25% твердых веществ эмульсия соевого масла с

прибавлением диолеата ПЭГ (полиэтиленгликоль) 400 (4% в расчете на твердые вещества) и гуаровой камеди (1% в расчете на твердые вещества) ^m Бентонит L-10, глина производства компании Southern Clay Products ⁿ Эмульсия Michem 45745 PE (50%), содержащая 25% твердых веществ эмульсия обладающего низкой молекулярной массой полиэтилена.

^o Раствор костного клея, содержащий 30% твердых веществ.

^p Axel INT-26-LF95, реагент/эмульсия на основе жира для отделения от пресс-форм.

^q ISO Chill Whey 9010.

^r Не рассчитано.

^s Не измерено * 1 фунт-сила/дюйм² = 6894.75 Н/м².

Таблица 5. Сопоставление измеренной прочности на разрыв композиций панцирей из стеклянных шариков ^a, изготовленных с разными вариантами связующего поликарбоксилат аммония-декстроза ^b, и со связующими на основе многоосновной карбоновой кислоты, и со стандартным связующим ФФ

Описание связующего	Отношение прочностей на разрыв после выветривания/в сухом состоянии	Средняя ^c на прочность на разрыв в сухом состоянии (фунт- сила/дюйм ²)*	Средняя ^c на прочность на разрыв после выветривания (фунт- сила/дюйм ²)*
Триаммонийцитрат- декстроза (1:6) ^d	0,76 ^d	358 ^d	273 ^d
Триаммонийцитрат- декстроза (1:5)	0,68	377	257
+ карбонат натрия (0,9 г)	0,71	341	243
+ карбонат натрия (1,8 г)	0,78	313	243
AQUASET- 529+Dex+аммиак ^e	0,41	499	205
AQUASET-529+Dex+силан ^f	0,57	541	306
AQUASET- 529+аммиак+силан ^g	0,11	314	33
AQUASET-529 + силан ^h	0,48	605	293
PETol+малеиновая кислота+силан ⁱ	0,73	654	477
PETol+малеиновая кислота+TSA+силан ^j	0,64	614	390
[Связующее ⁱ +аммиак+Dex+силан] ^k	0,58	420	245
PETol + лимонная кислота + силан ^l	0,56	539	303
CRITERION 2000 + глицерин ^m	0,26	532	136
CRITERION 2000 + глицерин ⁿ	0,20	472	95
SOKALAN + Dex + аммиак ^o	0,66	664	437
NF1 + Dex + аммиак ^p	0,50	877	443
Стандартное ФФ (Ductliner)	0,79	637	505

^a Получено в примере 6;

^b получено в примере 5;

- ^c среднее значение для 9 образцов панциря;
- ^d среднее значение для 7 разных партий связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6), изготовленных в течение 5 месяцев;
- ^e 200 г AQUASET-529 + 87 г 19% аммиака + 301 г декстрозы + 301 г воды с образованием 30% раствора;
- ^f 300 мл раствора связующего^e + 0,32 г SILQUEST A-1101;
- ^g 200 г AQUASET-529 + 87 г 19% аммиака + 101 г воды + 0,6 г SILQUEST A-1101;
- ^h AQUASET-529 + SILQUEST A-1101 (0,5% твердых веществ связующего), разбавляют до содержания твердых веществ, равного 30%;
- ⁱ 136 г пентаэритрита + 98 г малеинового ангидрида + 130 г воды кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин; 232 г полученного раствора смешивают с 170 г воды и 0,6 г SILQUEST A-1101;
- ^j 136 г пентаэритрита + 98 г малеинового ангидрида + 130 г воды + 1,5 мл 66% п-толуолсульфоновой кислоты кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин;
- 232 г полученного раствора смешивают с 170 г воды и 0,6 г SILQUEST A-1101;
- ^k 220 г связующегоⁱ + 39 г 19% аммиака + 135 г декстрозы + 97 г воды + 0,65 г SILQUEST A-1101;
- ^l 128 г лимонной кислоты + 45 г пентаэритрита + 125 г воды кипятят с обратным холодильником в течение 20 мин; полученную смесь разбавляют до содержания твердых веществ, равного 30%, и прибавляют SILQUEST A-1101 в количестве 0,5% в расчете на твердые вещества
- ^m 200 г Kemira CRITERION 2000 + 23 г глицерина + 123 г воды + 0,5 г SILQUEST A-1101;
- ⁿ 200 г Kemira CRITERION 2000 + 30 г глицерина + 164 г воды + 0,6 г SILQUEST A-1101;
- ^o 100 г BASF SOKALAN CP 10 S + 57 г 19% аммиака + 198 г декстрозы + 180 г воды + 0,8 г SILQUEST A-1101;
- ^p 211 г H.B. Fuller NF1 + 93 г 19% аммиака + 321 г декстрозы + 222 г воды + 1,33 г SILQUEST A-1101;
- * 1 фунт-сила/дюйм² = 6894.75 Н/м².

Таблица 6. Сопоставление измеренной прочности на разрыв композиций панцирей из стеклянных шариков^a, изготовленных с разными вариантами связующего поликарбоксилат аммония-сахар^b и со стандартным связующим ФФ

Описание связующего	Молярное отношение	Отношение прочностей на разрыв после выветривания/в сухом состоянии	Средняя ^c прочност ^e на разрыв в сухом состоянии (фунт-сила/дюйм ²)*	Средняя ^c прочност ^e на разрыв в после выветривания (фунт-сила/дюйм ²)*
Триаммонийцитрат-декстроза ^d	декстроза=2хСООН	0,76 ^d	358 ^d	273 ^d
Триаммонийцитрат-ДГА ^e	ДГА = 2хСООН	1,02	130	132
Триаммонийцитрат-ксилоза	ксилоза = 2хСООН	0,75	322	241
Триаммонийцитрат-фруктоза	фруктоза=2хСООН	0,79	363	286
Диаммонийтарtrat-декстроза	декстроза=2хСООН	0,76	314	239
диаммониймалеат-декстроза	декстроза=2хСООН	0,78	393	308
Диаммониймалеат-декстроза	декстроза=2хСООН	0,67	49	280
Диаммонийсукцинат-декстроза	декстроза=2хСООН	0,70	400	281
Аммонийлактат ^f -декстроза	декстроза=2хСООН	0,68	257	175
Аммиак + дубильная кислота ^g -декстроза	декстроза=2 х NH ₄ ⁺ ^h	0,50	395	199
Стандартное связующее ФФ --- (Ductliner)		0,79	637	505

^a Получено в примере 6;

^b получено в примере 5;

^c среднее значение для 9 образцов панциря;

^d среднее значение для 7 партий;

^e ДГА = дигидроксиацетон монокарбоксилат;

^g Не карбоновая кислота;

^h рН ≥ 7 * 1 фунт-сила/дюйм² = 6894.75 Н/м².

Таблица 7. Сопоставление измеренных прочности на разрыв и потерь при сушке для матов из стеклянных шариков^a, изготовленных с разными вариантами связующего поликарбоксилат аммония-сахар (1:6)^b и со стандартным связующим ФФ

Композиция связующего	Среднее значение ИПК, %	Отношение прочностей на разрыв после выветривания в сухом состоянии	Средняя прочность на разрыв сухом состоянии (фунт-сила/дюйм ²)*	Средняя прочность на разрыв после выветривания (фунт-сила/дюйм ²)*
Триаммонийцитрат-Dex ^d	5,90	0,63	11,4	7,2
Триаммонийцитрат-Dex	6,69	0,72	14,6	10,5
Диаммониймалеат-Dex	5,02	0,86	10,2	8,8
Диаммониймалеат-Dex	6,36	0,78	10,6	8,3
Диаммонийсукцинат-Dex	5,12	0,61	8,0	4,9
Диаммонийсукцинат-Dex	4,97	0,76	7,5	5,7
Триаммонийцитрат-Fruc ^e	5,80	0,57	11,9	6,8
Триаммонийцитрат-Fruc	5,96	0,60	11,4	6,8
Диаммониймалеат-Fruc	6,01	0,60	9,0	5,4
Диаммониймалеат-Fruc	5,74	0,71	7,9	5,6
Диаммонийсукцинат-Fruc	4,60	1,05	3,7	3,9
диаммонийсукцинат-Fruc	4,13	0,79	4,4	3,5
Триаммонийцитрат-ДГА ^f	4,45	0,96	4,7	4,5
Триаммонийцитрат-ДГА	4,28	0,74	5,4	4,0
Триаммонийцитрат-ДГА-глицерин ^g	3,75	0,52	8,5	4,4
Триаммонийцитрат-ДГА-глицерин ^g	3,38	0,59	8,0	4,7
Триаммонийцитрат-ДГА-РЕТол ^h	4,96	0,61	10,7	6,5
Триаммонийцитрат-ДГА-РЕТол ^h	5,23	0,65	9,4	6,1
Триаммонийцитрат-ДГА-РВОН ⁱ	5,11	0,74	15,7	11,6
Триаммонийцитрат-ДГА-РВОН ⁱ	5,23	0,85	14,9	12,6
Стандартное связующее ФФ ^j	7,22	0,75	15,9	12,0
Стандартное связующее ФФ ^j	8,05	0,75	18,8	14,2

^a Получено в примере 7;

^b получено в примере 5;

^c среднее значение для 3 матов из стекловолокна;

^d Dex = декстроза;

^e Fruc = фруктоза;

^f ДГА = Дигидроксиацетон;

^g глицерин вместо 25 мас. % ДГА;

^h РЕТол = Пентаэритрит вместо 25 мас. % ДГА;

ⁱ РВОН = Поливиниловый спирт (на 86-89% гидролизированный поливинилацетат, ММ ~ 22К-26К), вместо 20 мас. % ДГА;

^j связующее Ductliner;

* 1 фунт-сила/дюйм² = 6894.75 Н/м²;

Таблица 8. Результаты исследований отвержденного покрытия, полученного в примере 8: сопоставление связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6) и стандартного связующего ФФ

ИССЛЕДОВАНИЕ	Меланоидин-стеклопластик отвержденное покрытие "BINDER"	Связующее ФФ - стеклопластик отвержденное покрытие "STANDARD"	BINDER, % по сравнению с STANDARD
Плотность	0,65	0,67	97%
Потери при прокаливании (%)	13,24%	10,32%	128%
Восстановленная толщина (при вдавливании, дюймы)*	1,46	1,59	92%
Восстановленная толщина (при падении, дюймы)*	1,55	1,64	94%
Выделение пыли (мг)	8,93	8,80	102%
Прочность на разрыв (фунт/дюйм ширины)**			
Продольное направление	2,77	3,81	73%
Поперечное направление	1,93	2,33	83%
Среднее значение	2,35	3,07	76%
Прочность на раздир (г/г)			
Продольное направление	439,22	511,92	86%
Поперечное направление	315,95	468,99	67%
Среднее значение	377,59	490,46	77%
Прочность связывания (фунт/фут ²)*	11,58	14,23	81%
Поглощение воды (мас. %)	1,24%	1,06%	116%
Характеристики горячей поверхности	Проходит	Проходит	--
Выделение веществ из продуктов (за 96 ч)			
Всего ЛОС (мкг/м ³)	0	6	0%
Всего НСНО (мас. част./млн)	0	56	0%
Всего альдегидов (мас. част./млн)	6	56	11%

* 1 дюйм = 0,0254 м; ** 1 фунт/дюйм ширины = 17,87 кг/м ширины; *** 1 фунт/фут² = 47,9 Па.

Таблица 9. Образование дыма при прокаливании для отвержденного покрытия, полученного в примере 8: сопоставление связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6) и стандартного связующего ФФ. Среднее значение УПТ^a

Поток тепла снаружи	Меланоидин-стеклопластик отвержденное покрытие	Связующее ФФ - стеклопластик отвержденное покрытие
35 кВт/м ²	2,396 м ² /кг	4,923 м ² /кг
35 кВт/м ²	1,496 м ² /кг	11,488 м ² /кг
35 кВт/м ²	3,738 м ² /кг	6,848 м ² /кг
	Общее среднее значение = 2,543 м ² /кг	Общее среднее значение=7,756 м ² /кг
50 кВт/м ²	2,079 м ² /кг	7,305 м ² /кг
50 кВт/м ²	3,336 м ² /кг	6,476 м ² /кг
50 кВт/м ²	1,467 м ² /кг	1,156 м ² /кг
	Общее среднее значение = 2,294 м ² /кг	Общее среднее значение = 4,979 м ² /кг

^a УПТ = удельная поверхность тушения.

Таблица 10. Результаты исследований панели для воздуховода, полученной в примере 9: сопоставление связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6) и стандартного связующего ФФ

ИССЛЕДОВАНИЕ	Меланоидин- стеклопластик панель для воздуховода "BENDER"	Связующее ФФ - стеклопластик панель для воздуховода "STANDARD"	BINDER, % по сравнению с STANDARD
Плотность	4,72	4,66	101%
Потери при прокаливании (%)	18,5%	16,8%	110%
Жесткость на изгиб (фунт.дюйм ² /дюйм ширины)*			
Продольное направление	724	837	86%
Поперечное направление	550	544	101%
Среднее значение	637	691	92%
Прочность на сжатие (фунт- сила/дюйм ²)** при 10%	0,67	0,73	92%
Прочность на сжатие (фунт- сила/дюйм ²)** при 20%	1,34	1,34	100%
Прочность на сжатие после кондиционирования (фунт- сила/дюйм ²)** при 10%	0,719	0,661	109%
Прочность на сжатие после кондиционирования (фунт- сила/дюйм ²)** при 20%	1,31	1,24	106%
Модуль упругости при сжатии (фунт-сила/дюйм ²)**	6,85	7,02	97%
Модуль упругости при сжатии после кондиционирования (фунт-сила/дюйм ²)**	6,57	6,44	102%
Выделение веществ из продуктов (за 96 ч)			
Всего ЛОС (мкг/м ³)	40	39	102%
Всего НСНО (мас.част./млн)	0,007	0,043	16%
Всего альдегидов (мас.част./млн)	0,007	0,043	16%

* 1 фунт.дюйм²/дюйм ширины = 0,0115 кг* м²/м ширины;**1 фунт-сила/дюйм² = 6894.75 Н/м².

Таблица 11. Результаты исследований бытового покрытия R30, полученного в примере 10: сопоставление связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6) и стандартного связующего ФФ

ИССЛЕДОВАНИЕ	Связующее ^a (% стандартного)	от	Связующее ^b (% стандартного)	от	Связующее ^c (% стандартного)	от	Стандартное связующее ФФ
Восстановленная толщина (при вдавлении, дюймы): 1	10,05 (97%)		10,36 (99%)		9,75 (94%)		10,38
неделя	7,17 (91%)		7,45 (94%)		7,28 (92%)		7,90
6 недель							
Восстановленная толщина (при падении, дюймы): 1	11,06 (101%)		4,23 (102%)		11,01 (100%)		11,00
6 недель	9,07 (101%)		9,06 (101%)		9,31 (103%)		8,99
Прочность на раздир (г/г)							
Продольное направление	214,62 (78%)		186,80 (68%)		228,22 (83%)		275,65
Поперечное направление	219,23 (75%)		202,80 (70%)		210,62 (72%)		290,12
Среднее значение	216,93 (77%)		194,80 (69%)		219,42 (77%)		282,89
Долговечность прочности на раздир (г/г)							
Продольное направление	214,62 (84%)		209,54 (82%)		259,58 (102%)		254,11
Поперечное направление	219,23 (87%)		204,12 (81%)		221,44 (88%)		252,14
Среднее значение	216,93 (86%)		206,83 (82%)		240,51 95%)		253,13
Прочность связывания (фунт/фут ²)*	1,86 (84%)		NM ^d		NM ^d		2,20
Выделение пыли (мг)	0,0113 (79%)		0,0137 (96%)		0,0101 (71%)		0,0142
Характеристики горячей поверхности (проходит/не проходит исследование)	Проходит		Проходит		Проходит		Проходит
Корродирующая способность (сталь) (проходит/не проходит исследование)	Проходит		Проходит		Проходит		NM ^d

^a Меланоидиновое связующее; номинальные условия работы машины для обеспечения потерь при прокаливании, равных 5%.

^b Меланоидиновое связующее; регулировка машины для увеличения потерь при прокаливании до 6,3%.

^c Меланоидиновое связующее; регулировка машины для увеличения потерь при прокаливании до 6,6%.

^d Не измерено.

*1 фунт/фут²= 47,9 Па.

Таблица 12. Результаты исследований бытового покрытия R19, полученного в примере 11 (партия А-1): сопоставление связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6) и стандартного связующего ФФ

ИССЛЕДОВАНИЕ	Меланоидин-стеклопластик бытовое покрытие R19 "BINDER"	Связующее ФФ - стеклопластик бытовое покрытие R19 "STANDARD"	BINDER, % по сравнению с STANDARD
Восстановленная толщина (при вдавлении, дюймы): 1 неделя	6,02	6,05	99%
5 недель	6,15	6,67	92%
6 недель	4,97	5,14	97%
3 месяца	6,63	6,20	107%
Восстановленная толщина (при падении, дюймы): 1 неделя	6,79	6,69	101%
4 недели	6,92	7,11	97%
6 недель	5,83	6,07	96%
3 месяца	7,27	6,79	107%
Выделение пыли (мг)	2,88	8,03	36%
Прочность на разрыв (фунт/дюйм ширины)*			
Продольное направление	2,42	3,47	70%
Поперечное направление	2,00	3,03	66%
Среднее значение	2,21	3,25	68%
Прочность на раздир (г/г)			
Продольное направление	128,18	173,98	74%
Поперечное направление	118,75	159,42	74%
Среднее значение	123,47	166,70	74%
Долговечность прочности на раздир (г/г)			
Продольное направление	143,69	161,73	89%
Поперечное направление	127,30	149,20	85%
Среднее значение	135,50	155,47	87%
Прочность связывания (фунт/фут ²)**	1,97	2,37	83%
Поглощение воды (%)	7,1	7,21	98%
Характеристики горячей поверхности	Проходит	Проходит	---
Корродирующая способность	Проходит	Проходит	---
Жесткость на провис	49,31	44,94	110%

* 1 фунт/дюйм ширины = 17,87 кг/м ширины.

* 1 фунт/фут² = 47,9 Па.

Таблица 13. Результаты исследований бытового покрытия R19, полученного в примере 11: сопоставление вариантов связующего триаммонийцитрат-декстроза (1:6) и стандартного связующего ФФ

Исследование	Связующее, партия А-2 ^a (% от стандартного)	Связующее, партия В ^a (% от стандартного)	Связующее, партия С ^a (% от стандартного)	Связующее, партия D ^a (% от стандартного)	Стандартное связующее ФФ
Восстановленная толщина (при вдавливании, дюймы):					
1 неделя	5,94 (99%)	5,86 (98%)	6,09 (101%)	6,25 (104%)	6,01
6 недель	4,86 (91%)	5,29 (99%)	5,0 (93%)	5,10 (95%)	
Восстановленная толщина (при падении, дюймы):					
1 неделя	6,83 (105%)	6,7025 (103%)	6,81 (104%)	6,88 (105%)	6,00
6 недель	5,76 (96%)	6,02 (100%)	5,89 (98%)	6,00 (100%)	
Прочность на разрыв (фунт/дюйм)*					
Продольное направление	1,28 (36%)	1,40 (39%)	1,71 (48%)	1,55 (43%)	3,58
Поперечное направление	1,65 (71%)	1,21 (52%)	1,12 (48%)	1,12 (48%)	2,31
Среднее значение	1,47 (50%)	1,31 (44%)	1,42 (48%)	1,34 (45%)	2,95
Прочность на раздир (г/г)					
Продольное направление	111,82 (42%)	164,73 (62%)	136,00 (51%)	164,56 (62%)	264,81
Поперечное направление	140,11 (85%)	127,93 (78%)	126,46 (77%)	108,44 (66%)	164,60
Среднее значение	125,97 (59%)	146,33 (68%)	131,23 (61%)	136,50 (64%)	214,71
Долговечность прочности на раздир (г/г)					
Продольное направление	138,55 (72%)	745,62 (76%)	113,37 (59%)	176,63 (92%)	191,20
Поперечное направление	158,17 (104%)	116,44 (77%)	97,10 (64%)	162,81 (107%)	151,49
Среднее значение	148,36 (86%)	131,03 (76%)	105,24 (61%)	169,72 (99%)	171,35
Прочность связывания (фунт/фут ²)**	1,30 (52%)	1,50 (60%)	1,60 (64%)	1,60 (64%)	2,50
Выделение пыли (мг)	0,0038 (86%)	0,0079 (179%)	0,0053 (120%)	0,0056 (126%)	0,0044
Жесткость на провис (градусы) в случае меланоидинового связующего	57,50 (N/A)	55,50 (N/A)	61,44 (N/A)	59,06 (N/A)	39,38

* 1 фунт/дюйм = 17,87 кг/м ** 1 фунт/фут² = 47,9 Па.

Таблица 14 Анализ с помощью ГХ/МС газообразных соединений, образующихся при пиролизе отвержденного покрытия (полученного в примере 8), приготовленного со связующим цитрат аммония-декстроза (1:6)

Время удерживания (мин)	Предварительная идентификация	Доля площади пика, %
1,15	2-циклопентен-1-он	10,67
1,34	2,5-диметил-фуран	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

Таблица 15. Анализ с помощью ГХ/МС газообразных соединений, образующихся при термическом отверждении неотвержденной изоляции для труб (полученной в примере 12), приготовленной со связующим цитрат аммония-декстроза (1:6)

Время (мин)	удерживания Идентификация	Доля пика, %	площади
1,33	2,5-диметилфуран	1,02	
2,25	фурфураль ИЛИ 3-фурановый альдегид	2,61	
2,48	2-фуранметанол ИЛИ 3-фуранметанол	1,08	
3,13	1-(2-фуранил)-этанон	0,52	
3,55	фуран	4,92	
3,62	2-пиридинкарбоксальдегид	0,47	
3,81	5-метилфурфураль	3,01	
3,99	метилловый эфир фуранкарбоновой кислоты	0,34	
4,88	3,4-диметил-2,5-фурандион	0,53	
5,41	2-фуранкарбоновая кислота	1,01	
6,37	2-амино-6-гидроксиметилпиридин	1,08	
6,67	6-метил-3-пиридиол	0,49	
7,59	2-фуранкарбоксальдегид	0,47	
7,98	пиколинамид	0,24	
10,34	2Н-1-бензопиран-2-он	0,23	
16,03	гексадекановая кислота	0,21	
17,90	октадекановая кислота	2,97	
22,74	эруциламин	10,02	

Хотя некоторые варианты осуществления настоящего изобретения описаны и/или приведены в качестве примера выше, подразумевается, что возможны их значительные изменения и модификации. В соответствии с этим настоящее изобретение не ограничивается конкретными вариантами осуществления описанными и/или приведенными в качестве примера в настоящем изобретении.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Неотвержденное связующее, не содержащее формальдегид, отличающееся тем, что оно представляет собой водную смесь, которая содержит i) реагенты Майяра, представляющие собой моносахарид и аммониевую соль многоосновной карбоновой кислоты, и ii) одну или более добавок, по меньшей мере одна из которых представляет собой кремнийсодержащее соединение.

2. Связующее по п.1, в котором моносахарид находится в альдозной или кетозной форме.

3. Связующее по п.1, в котором моносахарид представляет собой по меньшей мере декстрозу, ксилузу, фруктозу или дигидроксиацетон.

4. Связующее по п.1, в котором многоосновная карбоновая кислота представляет собой по меньшей мере лимонную кислоту, малеиновую кислоту, винную кислоту, яблочную кислоту или янтарную кислоту.

5. Связующее по п.1, в котором отношение числа молей многоосновной карбоновой кислоты к числу молей моносахарида находится в диапазоне от около 1:4 до около 1:15.

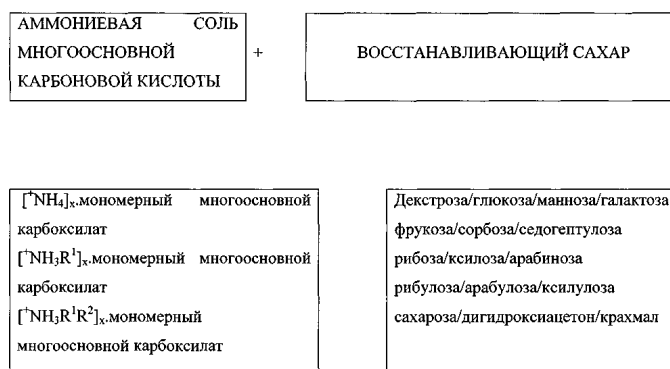
6. Связующее по п.1, отличающееся тем, что в отвержденной форме оно содержит от около 4 до около 5 мас.% азота, как определено с помощью элементного анализа.

7. Связующее по п.1, отличающееся тем, что в отвержденной форме оно приводит к выделению газообразных соединений, при пиролизе которых эруциламид составляет около 10%, как определено по площади пика, вычисленной с помощью ГХ/МС.

8. Композиция для получения связанных волокон, содержащая волокна и связующее по п.1, где связующее нанесено на волокна.

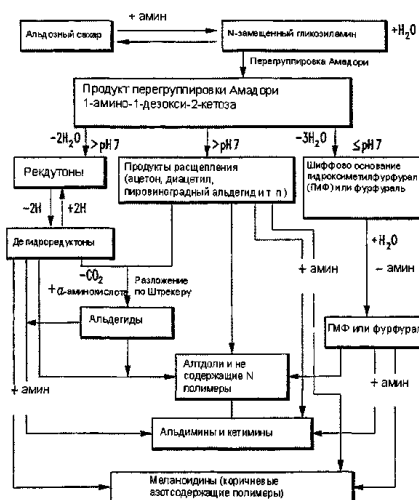
9. Композиция по п.8, в которой волокна представляют собой минеральные волокна, арамидные волокна, керамические волокна, металлические волокна, углеродные волокна, полиимидные волокна, сложные полиэфирные волокна, вискозные волокна, стекловолокно или целлюлозные волокна.

10. Композиция по п.8, в которой волокна представляют собой минеральные волокна.
11. Композиция по п.8, в которой волокна представляют собой целлюлозные волокна.
12. Композиция по п.11, в которой целлюлозные волокна присутствуют в целлюлозном субстрате, выбранном из группы, состоящей из деревянных стружек и древесных опилок.
13. Композиция по п.8, в которой моносахарид находится в альдозной или кетозной форме.
14. Композиция по п.8, в которой моносахарид представляет собой по меньшей мере декстрозу, ксилозу, фруктозу, дигидроксиацетон.
15. Композиция по п.8, в которой многоосновная карбоновая кислота представляет собой по меньшей мере лимонную кислоту, малеиновую кислоту, винную кислоту, яблочную кислоту, янтарную кислоту.
16. Композиция по п.8, в которой многоосновная карбоновая кислота представляет собой лимонную кислоту.
17. Композиция по п.8, в которой кремнийсодержащий связывающий реагент содержит по меньшей мере одно вещество из группы, включающей гамма-аминопропилтриэтоксисилан, гамма-глицидокси-пропилтриметоксисилан, аминоэтиламинопропилтриметоксисилан, н-пропиламинсилан.
18. Композиция по п.8, в которой кремнийсодержащий связывающий реагент представляет собой гамма-аминопропилтриэтоксисилан.
19. Композиция по п.8, где композиция дополнительно содержит добавку, которая является ингибитором коррозии, выбранную из группы, включающей обеспыливающее масло, моноаммоний фосфат, пентагидрат метасиликата натрия, меламин, оксалат олова(II) и эмульсию метилгидросиликоновой жидкости.
20. Композиция по п.8, в которой связующее дополнительно содержит аммиак.
21. Способ получения волокон, связанных связующим, включающий получение неотвержденного связующего по п.1 и нанесение его на волокна с формированием композиции по п.8, дегидратацию водной смеси, присутствующей в неотвержденном связующем, отверждение дегидратированной смеси с образованием меланоидиновых продуктов и их последующее сшивание с многоосновной карбоновой кислотой с формированием связанных волокон.
22. Способ по п.21, где волокна представляют собой минеральные волокна.
23. Способ по п.22, где минеральные волокна содержат от около 80 до около 99 мас.% волокон, связанных связующим.
24. Способ по п.21, где моносахаридный реагент и аммониевая соль многоосновной карбоновой кислоты смешиваются в таких соотношениях, что водная смесь имеет щелочной pH.

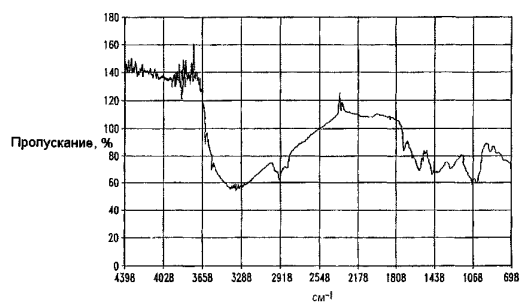


МЕЛАНОИДИНЫ

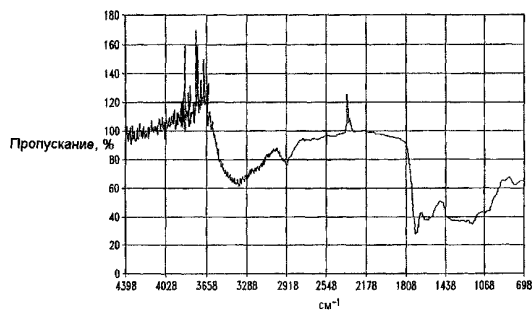
Фиг. 1



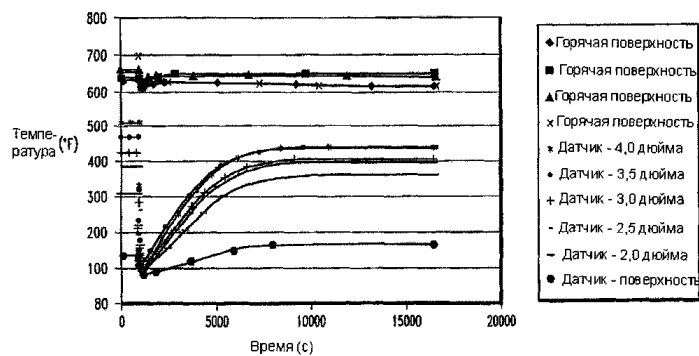
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

