

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037504**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.06

(21) Номер заявки
201790468

(22) Дата подачи заявки
2015.08.25

(51) Int. Cl. **C13K 1/00** (2006.01)
C09J 103/02 (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C08J 5/08 (2006.01)

(54) БИОСВЯЗУЮЩЕЕ

(31) 14182162.9

(32) 2014.08.25

(33) EP

(43) 2017.08.31

(86) PCT/EP2015/069390

(87) WO 2016/030343 2016.03.03

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

(72) Изобретатель:
**Хьелмгард Томас, Ниссен Пауль,
Хансен Эрлинг Леннарт, Наэрум Ларс
(DK)**

(74) Представитель:
Трошина Л.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(56) EP-A1-2230222
EP-A1-2549006
EP-A1-1382642
US-A1-2013046055
WO-A1-9936368
WO-A1-2013030390

(57) Изобретение относится к композиции водного связующего для минеральных волокон, содержащей компонент (i) одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из L-аскорбиновой кислоты, D-изоаскорбиновой кислоты, 5,6-изопропилиденаскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновой кислоты и/или солей данных соединений, выбранных из солей кальция, натрия, калия, магния или железа; компонент (ii) одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из аммиака, пиперазина, гексаметилендиамина, м-ксилилендиамина, диэтилентриамина, триэтилтетраамина, тетраэтиленпентаамина, моноэтанолamina, диэтанолamina и/или триэтанолamina или любых их солей; компонент (iii) один или несколько углеводов. Изобретение также относится к способу изготовления продукта, содержащего связанные минеральные волокна, использующему композицию связующего в соответствии с изобретением, а также к применению композиции водного связующего в соответствии с изобретением для изготовления продукта, содержащего минеральное волокно.

037504 B1

037504 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к водному связующему для продуктов на основе минерального волокна, способу изготовления продукта на основе связанного минерального волокна, использующему упомянутое связующее, и к применению такого водного связующего для изготовления продукта на основе минерального волокна, содержащего минеральные волокна, находящиеся в контакте с отвержденным связующим.

Уровень техники

Продукты на основе минерального волокна в общем случае содержат искусственные стекловидные волокна (ИСВ), такие как, например, стекловолокно, керамические волокна, базальтовые волокна, шлаковая вата, минеральная вата и каменная вата (каменная минеральная вата), которые связаны друг с другом при использовании отвержденного термореактивного полимерного связующего материала. При использовании в качестве продуктов для тепловой или звуковой изоляции связанные маты на основе минерального волокна в общем случае изготавливают в результате превращения расплава, полученного из подходящих для использования материалов исходного сырья, в волокна обычным образом, например, при использовании способа с вращающимся стаканом или при использовании способа с каскадным ротором. Волокна вдувают в формующую камеру и во время их пребывания в воздухе во взвешенном и все еще горячем состоянии подвергают воздействию распыления раствора связующего и случайным образом осаждают в виде мата или полотна на движущийся транспортер. После этого волокнистый мат переводят в печь отверждения, где через мат продувают нагретый воздух для отверждения связующего и жесткого связывания минеральных волокон друг с другом.

В прошлом предпочитаемыми связующими смолами являлись фенолформальдегидные смолы, которые могут быть изготовлены экономичным образом и могут быть разбавлены мочевиной перед использованием в качестве связующего. Однако существующие и предложенные законопроекты, направленные на уменьшение или исключение эмиссии формальдегида, привели к разработке свободных от формальдегида связующих, таких как, например, композиции связующих на основе поликарбоксополимеров и полиолов или полиаминов, такие как варианты, раскрытые в публикациях EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5318990 и US-A-2007/0173588.

Еще одну группу нефенолформальдегидных связующих представляют продукты реакции присоединения/отщепления между алифатическими и/или ароматическими ангидридами и алканоламинами, например, соответствующие раскрытиям изобретений в публикациях WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 и WO 2006/061249. Данные композиции связующих являются растворимыми в воде и обнаруживают превосходную связующую способность при выражении через скорость отверждения и плотность отверждения. В публикации WO 2008/023032 раскрываются мочевиномодифицированные связующие, относящиеся к такому типу, который обеспечивает получение продуктов на основе минеральной ваты, характеризующихся уменьшенным влагопоглощением.

Поскольку некоторые из исходных материалов, используемых при изготовлении данных связующих, представляют собой довольно дорогостоящие химические реагенты, имеет место постоянная потребность в предложении свободных от формальдегида связующих, которые изготавливают экономичным образом.

Один дополнительный эффект в связи с известными прежде композициями водных связующих с минеральных волокон заключается в том, что, по меньшей мере, большинство исходных материалов, используемых для изготовления данных связующих, имеет своим происхождением ископаемые топлива. У потребителей наблюдается постоянная тенденция к предпочтению продуктов, которые полностью или, по меньшей мере, частично изготавливают из возобновляемых материалов, поэтому существует потребность в предложении связующих для минеральной ваты, которые, по меньшей мере частично, изготавливают из возобновляемых материалов.

Сущность изобретения

В соответствии с этим одна цель настоящего изобретения заключается в предложении композиции водного связующего, которая является в особенности хорошо подходящей для использования при связывании минеральных волокон, изготавливается экономичным образом и использует возобновляемые материалы в качестве исходных продуктов для получения композиции водного связующего.

Одна дополнительная цель настоящего изобретения заключалась в предложении продукта на основе минерального волокна, связанного при использовании такой композиции связующего.

В соответствии с одним первым аспектом настоящего изобретения предлагается композиция водного связующего для минеральных волокон, содержащая

компонент (i) одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из L-аскорбиновой кислоты, D-изоаскорбиновой кислоты, 5,6-изопропилиденаскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновой кислоты и/или солей данных соединений, выбранных из солей кальция, натрия, калия, магния или железа;

компонент (ii) одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из аммиака, пиперазина, гексадиметилендиамина, м-ксилилендиамина, диэтилентриамин, триэтилентетрамина, тетраэтиленпентамина, моноэтанолamina, диэтанолamina и/или триэтанолamina или любых их солей;

компонент (iii) один или несколько углеводов.

В соответствии с одним вторым аспектом настоящего изобретения предлагается способ изготовления продукта, содержащего связанные минеральные волокна, который включает стадии введения минеральных волокон в контакт с композицией водного связующего в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения и отверждения композиции связующего, при этом минеральные волокна выбирают из искусственных стекловидных волокон (ИСВ), стекловолокон, керамических волокон, базальтовых волокон, шлаковых волокон, каменных волокон.

В соответствии с одним третьим аспектом настоящего изобретения предлагается применение композиции водного связующего в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения для изготовления продукта, содержащего минеральное волокно, выбранное из искусственных стекловидных волокон (ИСВ), стекловолокон, керамических волокон, базальтовых волокон, шлаковых волокон, каменных волокон.

Как это к своему удивлению обнаружили изобретатели настоящего изобретения, возможным является получение композиции связующего для минеральных волокон, в которой в большой степени используют исходные материалы, которые являются возобновляемыми и в то же самое время делают возможным экономичное изготовление связующего. Поскольку значительная часть исходных материалов, используемых для связующего, соответствующего настоящему изобретению, имеет своим происхождением биомассу, и в то же самое время используемые материалы имеют сравнительно низкую цену, связующее, соответствующее настоящему изобретению, является как экономически, так и экологически выгодным. Комбинация из данных двух аспектов является в особенности примечательной, поскольку "биоматериалы" зачастую являются более дорогостоящими в сопоставлении с обычными материалами.

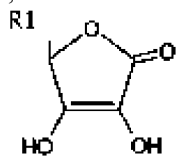
В то же самое время связующие, соответствующие настоящему изобретению, демонстрируют превосходные свойства при использовании для связывания минеральных волокон. Механическая прочность улучшается, а также демонстрирует неожиданный высокий уровень при воздействии условий старения.

Одно дополнительное преимущество связующих, соответствующих настоящему изобретению, заключается в демонстрации ими сравнительно высокой скорости отверждения при низкой температуре отверждения.

Кроме того, связующие, соответствующие одному варианту осуществления настоящего изобретения, не являются сильно кислотными и поэтому преодолевают проблемы с коррозией, связанные с сильно кислотными связующими, известными на предшествующем уровне техники.

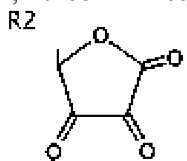
Описание предпочтительных вариантов осуществления

Композиция водного связующего, соответствующая настоящему изобретению, содержит компонент (i) в виде одного или нескольких соединений, выбираемых из соединений, описываемых формулой, и любых их солей



в которой R1 соответствует H, алкилу, моногидроксиалкилу, дигидроксиалкилу, полигидроксиалкилу, алкилену, алкокси, амину;

соединений, описываемых формулой, и любых их солей



в которой R2 соответствует H, алкилу, моногидроксиалкилу, дигидроксиалкилу, полигидроксиалкилу, алкилену, алкокси, амину;

компонент (ii) в виде одного или нескольких соединений, выбираемых из аммиака, аминов или любых их солей;

компонент (iii) в виде одного или нескольких углеводов.

Предпочтительно связующие, соответствующие настоящему изобретению, характеризуются значением pH в диапазоне 6-9.

Предпочтительно алкилом является C₁-C₁₀-алкил.

Предпочтительно моногидроксиалкилом является моногидрокси(C₁-C₁₀-алкил).

Предпочтительно дигидроксиалкилом является дигидрокси(C₁-C₁₀-алкил).

Предпочтительно полигидроксиалкилом является полигидрокси(C₁-C₁₀-алкил).

Предпочтительно алкилен представляет собой алкилен(C₁-C₁₀-алкил).

Предпочтительно алкокси представляет собой алкокси(C₁-C₁₀-алкил).

Предпочтительно связующие, соответствующие настоящему изобретению, являются свободными

от формальдегида.

Для целей настоящей заявки термин "свободный от формальдегида" определяется как описывающий характеристики продукта на основе минеральной ваты, где эмиссия является меньшей чем 5 мкг/м²/ч формальдегида из продукта на основе минеральной ваты, предпочтительно меньшей чем 3 мкг/м²/ч. Предпочтительно при проведении испытания на эмиссию альдегида испытание проводят в соответствии с документом ISO 16000.

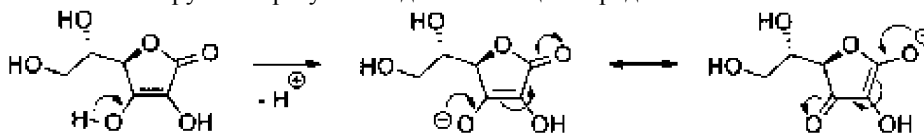
Компонент (i) связующего.

Предпочтительно компонент (i) имеет вид одного или нескольких компонентов, выбираемых из аскорбиновой кислоты или ее изомеров или солей или производных, предпочтительно окисленных производных.

Как это к своему удивлению обнаружили изобретатели настоящего изобретения, аскорбиновая кислота, которая представляет собой сравнительно малоценный материал и может быть изготовлена из биомассы, или ее производные могут быть использованы в качестве основы композиции связующего для минеральных волокон.

Аскорбиновая кислота или витамин С представляет собой нетоксичное встречающееся в природе органическое соединение, обладающее антиоксидантными свойствами. В промышленном масштабе аскорбиновая кислота, например, может быть получена в результате ферментации глюкозы. Сердцевинная структура аскорбиновой кислоты содержит уникальное пятичленное кольцо - γ -лактон, содержащий ендол. Таким образом, аскорбиновая кислота при классифицировании может быть отнесена к категории 3,4-дигидроксифуран-2-она.

Даже несмотря на отсутствие у аскорбиновой кислоты функциональности карбоновой кислоты 3-гидроксигруппа является умеренно кислотной (pKa = 4,04), поскольку получающийся в результате аскорбинат-анион стабилизируется в результате делокализации заряда.



В одном предпочтительном варианте осуществления компонент (i) выбирают из L-аскорбиновой кислоты, D-изоаскорбиновой кислоты, 5,6-изопропилиденаскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновой кислоты и/или любой соли данных соединений, предпочтительно солей кальция, натрия, калия, магния или железа.

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления компонент (i) выбирают из L-аскорбиновой кислоты, D-изоаскорбиновой кислоты, 5,6-изопропилиденаскорбиновой кислоты и дегидроаскорбиновой кислоты.

Компонент (ii) связующего.

Компонент (ii) выбирают из аммиака, аминов или любых их солей. В одном предпочтительном варианте осуществления компонент (ii) выбирают из аммиака, пиперазина, гексаметиленамина, м-ксилилендиамина, диэтилентриамина, триэтилтетраамин, тетраэтиленпентаамина, моноэтаноламина, диэтаноламина и/или триэтаноламина.

Компонент (iii) связующего.

Компонент (iii) имеет вид одного или нескольких углеводов.

В качестве материала исходного сырья для различных углеводов, таких как крахмальные патоки и декстрозы, может быть использован крахмал. В зависимости от условий проведения реакции, используемых при гидролизе крахмала, получают широкий спектр смесей из декстрозы и промежуточных соединений, которые могут быть охарактеризованы при использовании их числа DE, DE представляет собой сокращение для термина "декстрозный эквивалент" и определяется как уровень содержания восстанавливающих сахаров, выражаемый через количество граммов безводной D-глюкозы при расчете на 100 г сухого вещества в образце в соответствии с определением при использовании метода, указанного в документе International Standard ISO 5377-1981 (E). В данном методе измеряют количество восстанавливающих концевых групп и относят значение DE 100 к чистой декстрозе, а значение DE 0 - к чистому крахмалу.

В одном предпочтительном варианте осуществления углеводов выбирают из сахарозы, восстанавливающих сахаров, в частности декстрозы, полиуглеводов и их смесей, предпочтительно декстринов и мальтодекстринов, более предпочтительно крахмальных патонок, а более предпочтительно крахмальных патонок, характеризующихся значением декстрозного эквивалента DE = 20-99, таким как DE = 50-85, таким как DE = 60-99. Термин "декстроза" в соответствии с использованием в данной заявке определяется как охватывающий глюкозу и ее гидраты.

В одном в особенности предпочтительном варианте осуществления компонент (iii) выбирают из декстрозы, крахмальной патоки, ксилозы, фруктозы или сахарозы.

Массовые соотношения компонентов композиции водного связующего.

В одном предпочтительном варианте осуществления соотношения компонентов (i), (ii) и (iii) нахо-

дятся в диапазоне от 1 до 50 мас.% компонента (i) при расчете на массу компонентов (i) и (iii), в диапазоне от 50 до 99 мас.% компонента (iii) при расчете на массу компонентов (i) и (iii) и в диапазоне от 0,1 до 10,0 мол.экв. компонента (ii) по отношению к компоненту (i).

Компонент (iv) связующего.

В одном предпочтительном варианте осуществления композиция связующего, соответствующая настоящему изобретению, кроме того, содержит компонент (iv) в виде одной или нескольких добавок. Данные добавки также могут иметь вид одного или нескольких катализаторов.

В одном в особенности предпочтительном варианте осуществления добавка представляет собой минеральную кислоту или ее соли и предпочтительно присутствует в количестве в диапазоне от 0,05 до 10 мас.%, таком как от 1 до 7 мас.% при расчете на массу компонентов (i) и (iii), при этом компонент (ii) предпочтительно присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 10 мол.экв. компонента (ii) по отношению к объединенным молярным эквивалентам компонента (i) и компонента (iv).

В одном в особенности предпочтительном варианте осуществления добавку выбирают из перечня, состоящего из солей на основе сульфатов аммония, солей на основе фосфатов аммония, солей на основе нитратов аммония и солей на основе карбонатов аммония.

Соли на основе сульфатов аммония могут включать $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Соли на основе карбонатов аммония могут включать $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4HCO_3 .

Соли на основе фосфатов аммония могут включать $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и полифосфат аммония.

В одном в особенности предпочтительном варианте осуществления добавку выбирают из группы, состоящей из серной кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, гипофосфористой кислоты и фосфорной кислоты и их солей, предпочтительно натриевой соли гипофосфористой кислоты.

Как это к удивлению было обнаружено, в результате добавления к композиции водного связующего минеральной кислоты, такой как гипофосфористая кислота, могут быть сильно улучшены свойства композиции водного связующего, соответствующей настоящему изобретению.

В частности, как это обнаружили изобретатели настоящего изобретения, в результате включения минеральной кислоты, такой как гипофосфористая кислота или серная кислота, в композицию связующего, соответствующую настоящему изобретению, может быть сильно уменьшена температура начала отверждения и окончания отверждения. Кроме того, в результате включения минеральной кислоты, такой как гипофосфористая кислота или серная кислота, может быть уменьшена потеря степени прохождения реакции при одновременном сохранении механических свойств продукта на основе минерального волокна, содержащего минеральные волокна, находящиеся в контакте с композициями отвержденного связующего.

Еще более низкая потеря степени прохождения реакции может быть достигнута в результате включения соли на основе сульфатов аммония таким образом, как в результате добавления к серной кислоте аммиака, в качестве добавки в композицию связующего, соответствующую настоящему изобретению.

Как это можно видеть исходя из экспериментального результата, задокументированного в приведенных ниже примерах, композиция водного связующего, соответствующая настоящему изобретению, даже в случае отсутствия компонента (iv) в виде одной или нескольких добавок характеризуется значительно более низкой потерей степени прохождения реакции в сопоставлении с эталонным связующим А. Включение добавки, например, в виде гипофосфористой кислоты или соли на основе сульфата аммония, кроме того, приводит к уменьшению данной уже низкой потери степени прохождения реакции. Потеря степени прохождения реакции, достигаемая в результате включения таких добавок в связующие, соответствующие настоящему изобретению, находится на том же самом уровне, что и потеря степени прохождения реакции для эталонных связующих В, С и D (см. приведенные ниже примеры). Однако в отличие от связующих, соответствующих настоящему изобретению, данные эталонные связующие В, С и D для получения связующих требуют проведения предварительной реакции.

В соответствии с этим связующие, соответствующие настоящему изобретению, являются явно выгодными в сопоставлении со связующими, известными на предшествующем уровне техники. С одной стороны, потеря степени прохождения реакции для связующих, соответствующих настоящему изобретению, является явно меньшей в сопоставлении с потерей степени прохождения реакции для эталонного связующего А (см. приведенные ниже примеры). С другой стороны, связующие, соответствующие настоящему изобретению, обеспечивают достижение той же самой низкой потери степени прохождения реакции, что и эталонные связующие В, С и D (см. приведенные ниже примеры), при одновременном отсутствии потребности в проведении предварительной реакции. Достижения комбинации из низкой потери степени прохождения реакции и отсутствия потребности в проведении предварительной реакции для компонентов не добиваются при использовании любого из связующих предшествующего уровня техники.

Компонент (v) связующего.

Необязательно композиция водного связующего, соответствующая настоящему изобретению, содержит, кроме того, компонент (v), который имеет вид одного или нескольких реакционноспособных или неакционноспособных силиконов.

В одном предпочтительном варианте осуществления компонент (v) выбирается из группы, состоя-

шей из силикона, сформированного из основной цепи, образованной из органосилоксановых остатков, в особенности дифенилсилоксановых остатков, алкилсилоксановых остатков, предпочтительно диметилсилоксановых остатков, содержащих по меньшей мере одну гидроксил-, карбоксил- или ангидрид-, амин-, эпокси- или винилфункциональную группу, способную вступать в реакцию по меньшей мере с одним из ингредиентов композиции связующего, и предпочтительно присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 0,3 до 8 мас.% при расчете на твердые вещества связующего.

Компонент (vi) связующего.

Необязательно композиция водного связующего, соответствующая настоящему изобретению, кроме того, содержит компонент (vi) в виде мочевины, предпочтительно в количестве в диапазоне от 0 до 40 мас.% мочевины, предпочтительно от 0 до 20 мас.% мочевины при расчете на массу компонентов (i) и (iii).

Дополнительные компоненты композиции связующего.

Необязательно композиция водного связующего, соответствующая настоящему изобретению, может содержать дополнительные компоненты помимо вышеупомянутых компонентов (i), (ii), (iii), (iv), (v) и (vi). Однако в одном предпочтительном варианте осуществления >95 мас.% от совокупного уровня содержания твердых веществ композиции образованы компонентом (i), компонентом (ii), компонентом (iii), компонентом (iv), компонентом (v) и компонентом (vi) при расчете на уровень содержания твердых веществ компонентов связующего.

Другими словами, любые дополнительные компоненты в случае наличия таковых предпочтительно присутствуют в количестве <5 мас.% от совокупного уровня содержания твердых веществ компонентов связующего в композиции связующего.

Настоящее изобретение также направлено на способ изготовления связанного продукта на основе минерального волокна, который включает стадии введения минеральных волокон в контакт с композицией связующего, соответствующей настоящему изобретению, и отверждения композиции связующего.

Настоящее изобретение также направлено на продукт на основе минерального волокна, содержащий минеральные волокна, находящиеся в контакте с описанной выше композицией отвержденного связующего.

Продукт на основе минерального волокна.

Используемыми минеральными волокнами могут быть любые из искусственных стекловидных волокон (ИСВ), стекловолокна, керамических волокон, базальтовых волокон, шлаковых волокон, каменных волокон и других волокон. Данные волокна могут присутствовать в виде продукта на основе ваты, например, подобного продукту на основе каменной ваты.

Подходящие для использования способы формирования волокон и последующие производственные стадии для изготовления продукта на основе минерального волокна представляют собой варианты, являющиеся обычными на современном уровне техники. В общем случае связующее непосредственно после образования фибрилл из минерального расплава распыляют на взвешенные в воздухе минеральные волокна. Композицию водного связующего обычно наносят в количестве в диапазоне от 0,1 до 18%, предпочтительно от 0,2 до 8 мас.% от связанного продукта на основе минерального волокна при расчете на сухое вещество.

Полотно из минерального волокна с нанесенным в результате распыления покрытием в общем случае отверждают в печи отверждения при использовании потока горячего воздуха. Поток горячего воздуха может быть введен в полотно из минерального волокна снизу или сверху или с альтернативных направлений в специальных зонах в направлении по длине печи отверждения.

Обычно печь отверждения функционирует при температуре в диапазоне от приблизительно 150 до приблизительно 350°C. Предпочтительно температура отверждения находится в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 300°C. В общем случае время пребывания в печи отверждения находится в диапазоне от 30 с до 20 мин в зависимости, например, от плотности продукта.

При желании полотно из минеральной ваты перед отверждением может быть подвергнуто воздействию способа профилирования. Связанный продукт на основе минерального волокна, выходящий из печи отверждения, может быть разрезан в желательном формате, например в виде коврика. Таким образом, изготовленные продукты на основе минерального волокна, например, имеют вид тканого и нетканого материалов, матов, ковриков, плит, листов, пластин, полос, рулонов, гранулятов и других профилированных изделий, которые находят себе применение, например, в качестве материалов для тепловой или звуковой изоляции, при демпфировании колебаний, в качестве строительных материалов, при изоляции фасада, в качестве упрочняющих материалов для нанесения кровельных или напольных покрытий, в качестве фильтровальной массы, в качестве сред для выращивания плодовоовощных культур и в других областях применения.

В соответствии с настоящим изобретением возможным также является изготовление композитных материалов в результате объединения связанного продукта на основе минерального волокна с подходящими для использования композитными слоями или ламинатными слоями, такими как, например, в случае металла, стеклянных подкладочных войлоков и других тканых или нетканых материалов.

Продукты на основе минерального волокна, соответствующие настоящему изобретению, в общем случае имеют плотность в диапазоне от 6 до 250 кг/м³, предпочтительно от 20 до 200 кг/м³. Продукты на основе минерального волокна в общем случае характеризуются потерями при прокаливании (НИИ) в диапазоне от 0,3 до 18,0%, предпочтительно от 0,5 до 8,0%.

Несмотря на особенную пригодность композиции водного связующего, соответствующей настоящему изобретению, для использования при связывании минеральных волокон она равным образом может быть использована и в других областях применения, типичных для связующих и проклеивающих веществ, например, в качестве связующего для формовочного песка, древесностружечной плиты, стекловолокнистого войлока, целлюлозных волокон, нетканых бумажных продуктов, композитов, формованных изделий, покрытий и т.п.

Следующие далее примеры предназначены для дополнительного иллюстрирования изобретения без ограничения его объема.

Примеры

В следующих далее примерах получали и сопоставляли со связующими, соответствующими предшествующему уровню техники, несколько связующих, которые согласуются с определением настоящего изобретения.

Для связующих, соответствующих настоящему изобретению, и связующих, соответствующих предшествующему уровню техники, определяли следующие далее свойства соответственно:

Уровень содержания твердых веществ компонентов связующего.

Уровень содержания каждого из компонентов в заданном растворе связующего перед отверждением получают при расчете на безводную массу компонентов.

За исключением дигидрата аскорбината кальция (Sigma Aldrich), 28%-го водного раствора аммиака (Sigma Aldrich), 75%-го водного раствора крахмальной патоки, характеризующейся значением DE в диапазоне от 95 до менее чем 100 (C*sweet D 02767 от компании Cargill), и 50%-го водного раствора гипофосфористой кислоты (Sigma Aldrich) все другие компоненты поставляли при высокой степени чистоты из компании Sigma-Aldrich.

Твердые вещества связующего.

Уровень содержания связующего после отверждения обозначают термином "твердые вещества связующего".

Дискообразные образцы каменной ваты (диаметр 5 см; высота 1 см) отрезали от каменной ваты и подвергали термической обработке при 580°C в течение по меньшей мере 30 мин для удаления всех органических веществ. Измерения для твердых веществ связующего из заданного раствора связующего проводили в результате распределения двух образцов раствора связующего (каждый приблизительно в 2,0 г) на двух подвергнутых термической обработке дисках из каменной ваты, которые взвешивали до и после нанесения раствора связующего. После этого диски из каменной ваты с введенным связующим нагревали при 200°C в течение 1 ч. После охлаждения и хранения при комнатной температуре в течение 10 мин образцы взвешивали и проводили вычисление для твердых веществ связующего в виде среднего значения для двух результатов. После этого связующее, содержащее желательные твердые вещества связующего, могло быть изготовлено в результате разбавления требуемым количеством воды или воды и 10%-го водного раствора силана (Momentive VS-142).

Потеря степени прохождения реакции.

Потерю степени прохождения реакции определяют как разницу между уровнем содержания твердых веществ компонентов связующего и твердыми веществами связующего.

Характеристики отверждения - измерения в методе ДМА (динамического механического анализа).

Раствор связующего при 15% твердых веществ связующего получали в соответствии с представленным выше описанием изобретения. В раствор связующего на 10 с погружали отрезанные и взвешенные стекломикроволоконные фильтры Whatman™ (GF/B, 150 мм Ø, номер по каталогу 1821 150) (2,5×1 см). После этого получающийся в результате фильтр, пропитанный связующим, высушивали в "сэндвичевой конструкции", состоящей из (1) металлической пластины при 0,60 кг с размерами 8×8×1 см, (2) четырех слоев стандартной фильтровальной бумаги, (3) фильтра из стекломикроволокна, пропитанного связующим, (4) четырех слоев стандартной фильтровальной бумаги, (5) металлической пластины при 0,60 кг с размерами 8×8×1 см в течение приблизительно 2×2 мин в результате наложения массы 3,21 кг поверх "сэндвичевой конструкции". В одном типичном эксперименте стекломикроволоконный фильтр Whatman™ весил 0,035 г до нанесения связующего и 0,125 г после нанесения и высушивания, что соответствует уровню введения раствора связующего 72%. Все измерения в методе ДМА проводили при уровнях введения раствора связующего 72±1%.

Результаты измерений в методе ДМА получали при использовании прибора Mettler Toledo DMA 1, прокалированного по поверенному термометру при температуре окружающей среды и температурах плавления сертифицированных индия и олова. Аппарат функционировал в режиме одноконсольного изгибания; титановые зажимы; расстояние между зажимами 1,0 см; тип температурного сегмента; температурный диапазон 40-280°C; скорость нагревания 3°C/мин; смещение 20 мкм; частота 1 Гц; режим одно-

частотного колебания. Начало и окончание отверждения оценивали при использовании программного обеспечения STARe software Version 12.00.

Исследования механической прочности.

Механическую прочность связующих подвергали испытаниям в таблеточном испытании. Для каждого связующего из смеси из связующего и навесок каменной ваты от производства по формованию каменной ваты изготавливали четыре таблетки. Навески представляют собой частицы, которые имеют тот же самый состав расплава, что и волокна каменной ваты, и навески обычно рассматривают в качестве бросового продукта данного способа формования. Навески, использующиеся для композиции таблеток, имеют размер в диапазоне 0,25-0,50 мм.

Раствор связующего при 15% твердых веществ связующего, содержащий 0,5% силана (Momentive VS-142) от твердых веществ связующего, получали в соответствии с представленным выше описанием изобретения. После этого четыре образца раствора связующего (в каждом случае 4,0 г) хорошо перемешивали с четырьмя образцами навесок (в каждом случае 20,0 г). Затем получающиеся в результате смеси переводили в четыре круглых контейнера из алюминиевой фольги (низ $\varnothing = 4,5$ см, верх $\varnothing = 7,5$ см, высота = 1,5 см). После этого смеси одну за другой сильно сдавливали плоскостонным стеклянным химическим стаканом с подходящим для использования размером для создания ровной поверхности таблетки. Затем получающиеся в результате таблетки отверждали при 250°C в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры таблетки осторожно вынимали из контейнеров. После этого две из четырех таблеток погружали в водяную ванну при 80°C на 3 ч для моделирования старения. После высушивания в течение 1-2 дней таблетки вручную разбивали на две половины, при этом могла быть оценена способность заданного связующего связывать навески воедино. Связующим давали обозначения: сильное (***) , среднее (**) или слабое (*).

Для исследования свойств связующих, соответствующих настоящему изобретению, получали большое количество композиций связующих, соответствующих настоящему изобретению, которые использовали для связывания навесок минералов и сопоставляли с соответствующими результатами для связующих, соответствующих предшествующему уровню техники.

Результаты по оценке связующих, соответствующих настоящему изобретению, и связующих, соответствующих предшествующему уровню техники, обобщенно представлены в табл. 1.

Эталонные связующие с предшествующего уровня техники, полученные в качестве сравнительных примеров.

Пример связующего, эталонное связующее А.

Смесь из безводной лимонной кислоты (1,7 г, 8,84 ммоль) и моногидрата декстрозы (9,55 г; таким образом, эффективно 8,68 г, 48,2 ммоль декстрозы) в воде (26,3 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора. После этого по капельно добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (1,30 г; таким образом, эффективно 0,36 г, 21,4 ммоль аммиака) (pH 5,18). Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (16,8%).

Для исследований в методе ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,121 г/г смеси связующего). Для исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,113 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным раствором силана (0,008 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для исследований механической прочности характеризовалась значением pH 5,0.

Пример связующего, эталонное связующее В.

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

Фенолформальдегидную смолу получают в результате проведения реакции между 37%-ным водным раствором формальдегида (606 г) и фенолом (189 г) в присутствии 46%-ного водного раствора гидроксида калия (25,5 г) при температуре реакции 84°C, достижению которой предшествует скорость нагревания, составляющая приблизительно 1°C в минуту. Реакцию продолжают при 84°C вплоть до достижения кислотостойкости смолы 4 и превращения большей части фенола. После этого добавляют мочевины (241 г) и смесь охлаждают.

Кислотостойкость (АТ) выражает число раз возможности разбавления заданного объема связующего кислотой без замутнения смеси (связующее осаждается). Серную кислоту используют для определения критерия остановки производства связующего, и кислотостойкость, меньшая чем 4, указывает на окончание реакции для связующего.

Для проведения измерений значения АТ титрант производят в результате разбавления 2,5 мл концентрированной серной кислоты (>99%) при использовании 1 л воды, подвергнутой ионному обмену. После этого при использовании данного титранта при комнатной температуре титруют 5 мл исследуемого связующего при одновременном сохранении связующего в движении в результате встряхивания его вручную; в случае предпочтительности такового при использовании магнитного перемешивающего устройства и магнитной мешалки. Титрование продолжают вплоть до появления в связующем легкого замутнения, которое не исчезает при встряхивании связующего.

Кислотостойкость (АТ) рассчитывают в результате деления количества кислоты, используемого для титрования, (мл) на количество образца (мл)

$$AT = (\text{используемый объем для титрования (мл)}) / (\text{объем образца (мл)})$$

При использовании полученной мочевиномодифицированной фенолформальдегидной смолы получают связующее в результате добавления 25%-ного водного раствора аммиака (90 мл) и сульфата аммония (13,2 г) с последующим добавлением воды (1,30 кг).

После этого проводили измерения для твердых веществ связующего в соответствии с представленным выше описанием изобретения и смесь разбавляли требуемым количеством воды для проведения измерений методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) или воды и силана (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) для проведения измерений механической прочности.

Пример связующего, эталонное связующее С.

Данное связующее имеет в своей основе продукты реакции алканоламин-ангидрид поликарбоновой кислоты.

В 5-литровый стеклянный реактор, снабженный перемешивающим устройством и обогревающей/охлаждающей рубашкой, помещают диэтаноламин (DEA, 231,4 г). Температуру диэтанолamina увеличивают до 60°C, после чего добавляют тетрагидрофталевый ангидрид (ТНРА, 128,9 г). После увеличения температуры и сохранения ее на уровне 130°C добавляют вторую часть тетрагидрофталевого ангидрида (64,5 г) с последующим добавлением тримеллитового ангидрида (ТМА, 128,9 г). После проведения реакции при 130°C в течение 1 ч смесь охлаждают до 95°C. Добавляют воду (190,8 г) и продолжают перемешивание в течение 1 ч. После охлаждения до температуры окружающей среды смесь выливают в воду (3,40 кг) и при перемешивании добавляют 50%-ный водный раствор гипофосфористой кислоты (9,6 г) и 25%-ный водный раствор аммиака (107,9 г). Нагревают до 60°C, а после этого при перемешивании добавляют крахмальную патоку (1,11 кг) с последующим добавлением 50%-ного водного раствора силана (Momentive VS-142) (5,0 г).

После этого проводили измерения для твердых веществ связующего в соответствии с представленным выше описанием изобретения и смесь разбавляли требуемым количеством воды для проведения измерений методом ДМА и измерений механической прочности (растворы при 15% твердых веществ связующего).

Пример связующего, эталонное связующее D.

Данное связующее имеет в своей основе продукты реакции алканоламин-ангидрид поликарбоновой кислоты.

В 5-литровый стеклянный реактор, снабженный перемешивающим устройством и обогревающей/охлаждающей рубашкой, помещают диэтаноламин (DEA, 120,5 г). Температуру диэтанолamina увеличивают до 60°C, после чего добавляют тетрагидрофталевый ангидрид (ТНРА, 67,1 г). После увеличения температуры и сохранения ее на уровне 130°C добавляют вторую часть тетрагидрофталевого ангидрида (33,6 г) с последующим добавлением тримеллитового ангидрида (ТМА, 67,1 г). После проведения реакции при 130°C в течение 1 ч смесь охлаждают до 95°C. Добавляют воду (241,7 г) и продолжают перемешивание в течение 1 ч. После этого добавляют мочевины (216,1 г) и продолжают перемешивание вплоть до растворения всех твердых веществ. После охлаждения до температуры окружающей среды смесь выливают в воду (3,32 кг) и при перемешивании добавляют 50%-ный водный раствор гипофосфористой кислоты (5,0 г) и 25%-ный водный раствор аммиака (56,3 г).

Нагревают до 60°C, а после этого при перемешивании добавляют крахмальную патоку (1,24 кг) с последующим добавлением 50%-ного водного раствора силана (Momentive VS-142) (5,0 г).

После этого проводили измерения для твердых веществ связующего в соответствии с представленным выше описанием изобретения и смесь разбавляли требуемым количеством воды для проведения измерений методом ДМА и измерений механической прочности (растворы при 15% твердых веществ связующего).

Композиции связующих, соответствующие настоящему изобретению.

В последующем изложении номер записи для примеров связующих соответствует номеру записи, используемому в табл. 1.

Пример связующего, номер записи 2.

Смесь из L-аскорбиновой кислоты (3,75 г, 21,3 ммоль) и 75,1%-го водного раствора крахмальной патоки (15,0 г; таким образом, эффективно 11,3 г крахмальной патоки) в воде (31,3 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора (рН 1,9). После этого по капельно добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (1,64 г; таким образом, эффективно 0,46 г, 27,0 ммоль аммиака) вплоть до достижения значения рН 6,1. Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (18,6%).

Для проведения исследований методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,240 г/г смеси связующего). Для проведения исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,231 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным рас-

твором силана (0,009 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для проведения исследований механической прочности характеризовалась значением рН 6,1.

Пример связующего, номер записи 12.

Смесь из L-аскорбиновой кислоты (1,50 г, 8,52 ммоль) и 75,1%-ного водного раствора крахмальной патоки (18,0 г; таким образом, эффективно 13,5 г крахмальной патоки) в воде (30,5 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора (рН 1,8). После этого по капельно добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (0,76 г; таким образом, эффективно 0,21 г, 12,5 ммоль аммиака) вплоть до достижения значения рН 6,7. Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (18,8%).

Для проведения исследований методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,250 г/г смеси связующего). Для проведения исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,241 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным раствором силана (0,009 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для проведения исследований механической прочности характеризовалась значением рН 6,7.

Пример связующего, номер записи 19.

Смесь из L-аскорбиновой кислоты (3,75 г, 21,3 ммоль) и 75,1%-ного водного раствора крахмальной патоки (15,0 г; таким образом, эффективно 11,3 г крахмальной патоки) в воде (31,3 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора (рН 2,0). После этого по капельно добавляли триэтанолламин (3,22 г, 2,16 ммоль) вплоть до достижения значения рН 6,1. Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (18,6%).

Для проведения исследований методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,238 г/г смеси связующего). Для проведения исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,229 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным раствором силана (0,009 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для проведения исследований механической прочности характеризовалась значением рН 6,1.

Пример связующего, номер записи 23.

Смесь из L-аскорбиновой кислоты (3,75 г, 21,3 ммоль) и 75,1%-ного водного раствора крахмальной патоки (15,0 г; таким образом, эффективно 11,3 г крахмальной патоки) в воде (31,3 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора (рН 1,8). После этого по капельно добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (1,89 г; таким образом, эффективно 0,53 г, 31,1 ммоль) вплоть до достижения значения рН 8,5. Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (19,1%).

Для проведения исследований методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,272 г/г смеси связующего). Для проведения исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,262 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным раствором силана (0,010 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для проведения исследований механической прочности характеризовалась значением рН 8,5.

Пример связующего, номер записи 25.

Смесь из L-аскорбиновой кислоты (3,75 г, 21,3 ммоль) и ксилитозы (11,3 г, 62,5 ммоль) в воде (35,0 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора (рН 2,0). После этого по капельно добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (1,72 г; таким образом, эффективно 0,48 г, 28,3 ммоль) вплоть до достижения значения рН 6,0. Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (17,5%).

Для проведения исследований методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,168 г/г смеси связующего). Для проведения исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,159 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным раствором силана (0,009 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для проведения исследований механической прочности характеризовалась значением рН 6,0.

Пример связующего, номер записи 30.

Смесь из дегидроаскорбиновой кислоты (3,75 г, 21,5 ммоль) и 75,1%-ного водного раствора крахмальной патоки (15,0 г; таким образом, эффективно 11,3 г крахмальной патоки) в воде (31,3 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора (рН 1,6). После этого по капельно добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (5,11 г; таким образом, эффективно 1,43 г, 84,0 ммоль) вплоть до достижения значения рН 6,4. Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (18,8%).

Для проведения исследований методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,253 г/г смеси связующего). Для проведения исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ

связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,244 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным раствором силана (0,009 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для проведения исследований механической прочности характеризовалась значением рН 6,4.

Пример связующего, номер записи 38.

Смесь из L-аскорбиновой кислоты (1,50 г, 8,52 ммоль) и 75,1%-ного водного раствора крахмальной патоки (18,0 г; таким образом, эффективно 13,5 г крахмальной патоки) в воде (30,5 г) перемешивали при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора. Затем добавляли 50%-ный водный раствор гипофосфористой кислоты (0,60 г; таким образом, эффективно 0,30 г, 4,55 ммоль гипофосфористой кислоты) (рН 1,3). После этого по капельно добавляли 28%-ный водный раствор аммиака (0,99 г; таким образом, эффективно 0,28 г, 16,3 ммоль аммиака) вплоть до достижения значения рН 6,7. Затем проводили измерения для твердых веществ связующего (20,1%).

Для проведения исследований методом ДМА (раствор при 15% твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,341 г/г смеси связующего). Для проведения исследований механической прочности (раствор при 15% твердых веществ связующего, 0,5% силана от твердых веществ связующего) смесь связующего разбавляли водой (0,331 г/г смеси связующего) и 10%-ным водным раствором силана (0,010 г/г смеси связующего). Конечная смесь связующего для проведения исследований механической прочности характеризовалась значением рН 6,4.

Другие связующие, упомянутые в табл. 1, получали при использовании способа, аналогичного продемонстрированному выше получению.

Таблица 1-1

Номер записи	Эталонные связующие				Аскорбиновая кислота или ее производное, крахмальная патока, аммиак							Аскорбиновая кислота + крахмальная патока + аммиак						
	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6	7	8	9	2	10	11	12	13
Композиция связующего																		
Аскорбиновая кислота или ее производное (% (масс.)) ^[a]	-	-	-	-	100	25	-	-	100	25	-	50	75	25	20	15	10	5
L-аскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D-изоаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат кальция	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат натрия	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дегидроаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,6-изопропилиденаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Углевод (% (масс.))^[a]																		
Крахмальная патока	-	-	-	-	-	75	75	75	-	75	100	50	25	75	80	85	90	95
Ксилоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фруктоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сахароза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Добавка (% (масс.))^[a]																		
Мочевина	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гипофосфористая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Серная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фосфорная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Борная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Амин (эквив.)^[b]																		
Аммиак	-	-	-	-	1,4	1,3	-	-	-	-	-	1,1	1,1	1,3	1,4	1,3	1,5	1,5
Пиперазин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гексаметилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-ксилилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтилентриамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Свойства связующего																		
Начало отверждения (°C)	144	159	178	196	167	171	181	185	193	212	221	160	167	171	184	193	202	208
Окончание отверждения (°C)	166	172	210	220	183	194	212	207	208	239	247	184	183	194	202	209	218	228
Потеря степени прохождения реакции (%)	39	28	28	30	40	37	41	44	30	28	-	40	41	37	37	38	37	39
рН 15%-ного раствора	5,0	10,0	6,1	6,2	5,9	6,1	6,8	7,1	1,8	2,2	8,4	6,1	6,1	6,1	6,4	6,2	6,7	7,5
Механическая прочность, до старения	***	***	***	**	*	***	*	*	*	*	***	*	-	***	***	***	***	***
Механическая прочность, после старения	**	**	***	**	*	**	*	*	*	*	**	*	-	**	***	***	***	**

^[a] от аскорбиновой кислоты (или ее производного) + углевода;

^[b] молярные эквиваленты по отношению к аскорбиновой кислоте (или ее производному) + минеральной кислоте.

Таблица 1-2

Номер записи	Аскорбиновая кислота + крахмальная патока + амин							Аскорбиновая кислота + крахмальная патока + амин, рН					
	14	15	16	2	17	18	19	20	21	22	23	2	24
Композиция связующего													
Аскорбиновая кислота или ее производное (% (масс.)) ^[a]	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
L-аскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D-изоаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат кальция	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат натрия	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дегидроаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,6-изопропилиденаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Углевод (% (масс.))^[a]													
Крахмальная патока	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Ксилроза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фруктоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сахароза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Добавка (% (масс.))^[a]													
Мочевина	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гипофосфористая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Серная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фосфорная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Борная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Амин (эквив.)^[b]													
Аммиак	-	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	1,5	1,3	1,0
Пиперазин	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гексаметилендиамин	-	1,0	-	-	-	-	-	1,0	1,0	0,9	-	-	-
m-ксилилендиамин	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтилентриамин	-	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтаноламин	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Свойства связующего													
Начало отверждения (°C)	147	168	171	171	182	183	191	168	168	172	170	171	174
Окончание отверждения (°C)	174	194	195	194	201	208	212	194	194	196	194	194	196
Потеря степени прохождения реакции (%)	43,0	38,2	33,3	37,8	37,0	44,1	45,7	38,2	36,0	36,0	36,2	37,8	36,3
рН 15%-ного раствора	5,5	6,4	6,2	6,1	5,7	6,2	6,1	6,4	8,1	5,0	8,5	6,1	5,2
Механическая прочность, до старения	*	**	**	***	**	***	***	**	***	***	***	***	**
Механическая прочность, после старения	*	**	**	**	*	***	***	**	**	**	**	**	**

[a] от аскорбиновой кислоты (или ее производного) + углевода;

[b] молярные эквиваленты по отношению к аскорбиновой кислоте (или ее производному) + минеральной кислоте.

Таблица 1-3

Номер записи	Аскорбиновая кислота + углевод + аммиак				Производное аскорбиновой кислоты + крахмальная патока + аммиак					
	25	2	26	27	2	28	29	30	31	32
Композиция связующего										
Аскорбиновая кислота или ее производное (% (масс.))										
L-аскорбиновая кислота	25	25	25	25	25	-	18,8	-	18,8	-
D-изоаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
Аскорбинат кальция	-	-	-	-	-	-	6,2	-	-	-
Аскорбинат натрия	-	-	-	-	-	-	-	-	6,2	-
Дегидроаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
5,6-изопропилиденаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
Углевод (% (масс.))										
Крахмальная патока	-	75	-	-	75	75	75	75	75	75
Ксилоза	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фруктоза	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-
Сахароза	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-
Добавка (% (масс.)) [a]										
Мочевина	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гипофосфористая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Серная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фосфорная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Борная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Амин (эквив.) [b]										
Аммиак	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,1	3,9	1,1	1,7
Пиперазин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гексаметилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-ксилилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтилентриамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Свойства связующего										
Начало отверждения (°C)	166	171	184	197	171	173	176	181	181	185
Окончание отверждения (°C)	185	194	207	221	194	197	197	203	199	204
Потеря степени прохождения реакции (%)	41,5	37,8	40,8	36,9	37,8	37,9	37,6	36,9	38,3	40,2
pH 15%-ного раствора	6,0	6,1	6,4	6,4	6,1	6,3	6,1	6,4	6,2	6,1
Механическая прочность, до старения	**	***	**	***	***	***	***	**	***	***
Механическая прочность, после старения	**	**	**	**	**	**	**	**	**	***

[a] от аскорбиновой кислоты (или ее производного) + углевода;

[b] молярные эквиваленты по отношению к аскорбиновой кислоте (или ее производному) + минеральной кислоте.

Таблица 1-4

Номер записи	Аскорбиновая кислота + крахмальная патока + минеральная кислота + аммиак															
	33	34	35	36	2	37	38	39	40	41	42	43	12	44	13	45
Композиция связующего																
Аскорбиновая кислота или ее производное (% (масс.)) ^[a]																
L-аскорбиновая кислота	25	25	25	25	25	10	10	10	10	10	10	10	10	5	5	-
D-изоаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат кальция	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат натрия	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дегидроаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,6-изопропиленаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Углевод (% (масс.)) ^[b]																
Крахмальная патока	75	75	75	75	75	90	90	90	90	90	90	90	90	95	95	100
Ксилроза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фруктоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сахароза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Добавка (% (масс.)) ^[a]																
Мочевина	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гипофосфористая кислота	5	2	1	0,5	-	5	2	-	-	1	0,5	-	-	5	-	2
Серная кислота	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Фосфорная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Борная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
Амин (эквив.) ^[b]																
Аммиак	1,1	1,2	1,2	1,2	1,3	1,2	1,2	1,5	1,4	1,4	1,2	1,1	1,5	1,2	1,5	1,7
Пиперазин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гексаметилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-ксилилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтилентриамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Свойства связующего																
Начало отверждения (°C)	139	144	159	166	171	148	172	175	185	187	196	200	202	155	208	205
Окончание отверждения (°C)	157	179	190	193	194	169	193	199	203	206	214	221	218	175	228	236
Потеря степени прохождения реакции (%)	33,8	35,6	36,2	36,8	37,8	33,8	33,4	30,8	34,7	33,5	34,8	30,8	37,4	34,0	39,3	28,0
pH 15%-ного раствора	6,1	6,0	6,3	6,1	6,1	6,4	6,4	6,2	6,1	6,5	6,5	6,2	6,7	6,3	7,5	8,4
Механическая прочность, до старения	**	***	**	***	***	***	***	***	**	***	***	***	***	**	***	***
Механическая прочность, после старения	**	**	**	**	**	**	***	**	*	**	***	***	***	*	**	*

^[a] от аскорбиновой кислоты (или ее производного) + углевода;

^[b] молярные эквиваленты по отношению к аскорбиновой кислоте (или ее производному) + минеральной кислоте.

Таблица 1-5

Номер записи	Аскорбиновая кислота + крахмальная патока + минеральная кислота и/или мочевина + аммиак									
	46	34	47	48	2	49	38	50	51	12
Композиция связующего										
Аскорбиновая кислота или ее производное (% (масс.)) ^[a]										
L-аскорбиновая кислота	25	25	25	25	25	10	10	10	10	10
D-изоаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат кальция	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аскорбинат натрия	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дегидроаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,6-изопропилденаскорбиновая кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Углевод (% (масс.)) ^[a]										
Крахмальная патока	75	75	75	75	75	90	90	90	90	90
Ксилоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фруктоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сахароза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Добавка (% (масс.)) ^[a]										
Мочевина	10	-	10	20	-	10	-	10	20	-
Гипофосфористая кислота	2	2	-	-	-	2	2	-	-	-
Серная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фосфорная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Борная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Амин (эквив.) ^[b]										
Аммиак	1,1	1,2	1,2	1,5	1,3	1,2	1,2	1,7	1,4	1,5
Пиперазин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гексаметилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m-ксилилендиамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтилентриамин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Диэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Свойства связующего										
Начало отверждения (°C)	156	144	177	183	171	166	172	194	195	202
Окончание отверждения (°C)	195	179	204	209	194	195	193	217	215	218
Потеря степени прохождения реакции (%)	37,6	35,6	39,2	40,4	37,8	35,3	33,4	37,5	38,6	37,4
pH 15%-ного раствора	6,1	6,0	6,0	6,1	6,1	6,5	6,4	6,1	6,3	6,7
Механическая прочность, до старения	*	***	*	*	***	**	***	*	*	***
Механическая прочность, после старения	*	**	*	*	**	*	***	*	*	***

^[a] от аскорбиновой кислоты (или ее производного) + углевода;

^[b] молярные эквиваленты по отношению к аскорбиновой кислоте (или ее производному) + минеральной кислоте.

Исходя из экспериментальной работы, задокументированной в табл. от 1-1 до 1-5, могут быть получены следующие далее наблюдения и заключения.

Комбинации из L-аскорбиновой кислоты, солей аскорбиновой кислоты, крахмальной патоки и аммиака при pH 6.

Компоненты связующего в виде L-аскорбиновой кислоты, солей аскорбиновой кислоты, аммиака и крахмальной патоки смешивали в различных комбинациях и количествах.

Комбинации из L-аскорбиновой кислоты, крахмальной патоки и различных аминов при pH 6.

Подвергали испытаниям широкий и разнообразный набор аминов.

Наблюдения: температуры отверждения могут быть значительно промодулированы в результате изменения аминокислотного компонента. Сопоставимые или даже лучшие механические прочности могут быть достигнуты при использовании гексадиметилендиамина, m-ксилилендиамина, диэтанолamina или триэтанолamina вместо аммиака.

Комбинации из L-аскорбиновой кислоты, крахмальной патоки и аминов при pH 5-8,5.

Исследовали воздействие значения pH композиции связующего.

Комбинации из L-аскорбиновой кислоты, различных углеводов и аммиака при pH 6.

Исследовали различный набор углеводов.

Наблюдения: температуры отверждения могут быть значительно промодулированы в результате изменения углеводного компонента. Механические свойства в широком плане сохраняются.

Комбинации из вариаций и производных аскорбиновой кислоты, крахмальной патоки и аммиака при pH 6.

Испытаниям подвергали определенный набор вариаций аскорбиновой кислоты, таких как соли, стереоизомеры и окисленная аскорбиновая кислота.

Наблюдения: свойства связующего значительно не изменяются. Механические свойства в широком плане сохраняются.

Комбинации из L-аскорбиновой кислоты, крахмальной патоки, минеральной кислоты и аммиака при pH 6.

В качестве добавок оценивали определенный набор минеральных кислот.

Наблюдения: включение минеральных кислот приводит к уменьшению температур начала и окон-

чания отверждения и уменьшению потери степени прохождения реакции, а механические свойства в широком плане сохраняются.

Включение гипофосфористой кислоты или серной кислоты приводит к дополнительному улучшению свойств композиции водного связующего, соответствующей настоящему изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция водного связующего для минеральных волокон, содержащая компонент (i) одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из L-аскорбиновой кислоты, D-изоаскорбиновой кислоты, 5,6-изопропилиденаскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновой кислоты и/или солей данных соединений, выбранных из солей кальция, натрия, калия, магния или железа; компонент (ii) одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из аммиака, пиперазина, гексадиметилендиамина, м-ксилилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетраамина, тетраэтиленпентаамина, моноэтаноламина, диэтаноламина и/или триэтаноламина или любых их солей; компонент (iii) один или несколько углеводов.
2. Композиция водного связующего по предшествующему пункту, где компонент (iii) выбран из группы, состоящей из декстрозы, крахмальной патоки, ксилозы, фруктозы или сахарозы.
3. Композиция водного связующего по любому из предшествующих пунктов, содержащая компонент (i) аскорбиновая кислота; компонент (ii) аммиак или диэтаноламин или триэтаноламин; компонент (iii) декстроза или крахмальная патока, характеризующаяся значением декстрозного эквивалента DE в диапазоне 60-99.
4. Композиция водного связующего по любому из предшествующих пунктов, где соотношения компонентов (i), (ii) и (iii) находятся в диапазоне от 1 до 50 мас.% компонента (i) при расчете на массу компонентов (i) и (iii), в диапазоне от 50 до 99 мас.% компонента (iii) при расчете на массу компонентов (i) и (iii) и в диапазоне от 0,1 до 10,0 мол.экв. компонента (ii) по отношению к компоненту (i).
5. Композиция водного связующего по любому из предшествующих пунктов, которая дополнительно содержит компонент (iv), который представляет собой минеральную кислоту, выбранную из группы, состоящей из серной кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, гипофосфористой кислоты и фосфорной кислоты или ее соли.
6. Композиция водного связующего по п.5, где компонент (iv) присутствует в количестве в диапазоне от 0,05 до 10 мас.%, предпочтительно от 1 до 7 мас.% при расчете на массу компонентов (i) и (iii), при этом компонент (ii) присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 10 мол.экв. компонента (ii) по отношению к объединенным молярным эквивалентам компонента (i) и компонента (iv).
7. Композиция водного связующего по п.6, где компонент (iv) выбран из группы, состоящей из солей на основе сульфатов аммония, солей на основе фосфатов аммония, солей на основе нитратов аммония.
8. Композиция водного связующего по любому из предшествующих пунктов, которая дополнительно содержит компонент (vi), который представляет собой мочевины, в количестве до 40 мас.%, предпочтительно до 20 мас.% мочевины при расчете на массу компонентов (i) и (iii).
9. Способ изготовления продукта, содержащего связанные минеральные волокна, который включает стадии введения минеральных волокон в контакт с композицией связующего по любому одному из пп.1-8 и отверждения композиции связующего, где минеральные волокна выбирают из искусственных стекловидных волокон (ИСВ), стекловолокон, керамических волокон, базальтовых волокон, шлаковых волокон, каменных волокон.
10. Применение композиции водного связующего по любому из пп.1-8 для изготовления продукта, содержащего минеральное волокно, выбранное из искусственных стекловидных волокон (ИСВ), стекловолокон, керамических волокон, базальтовых волокон, шлаковых волокон, каменных волокон.

