



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 3/04 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08K 5/3412 (2006.01)

C08B 31/00 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08J 5/04 (2020.08); C08J 5/24 (2020.08); C08L 3/04 (2020.08); C08K 5/101 (2020.08); C08K 5/3412 (2020.08); C08B 31/003 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2018116041, 26.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.10.2016

Дата регистрации:  
01.02.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
30.10.2015 GB 1519187.7

(43) Дата публикации заявки: 02.12.2019 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 01.02.2021 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 30.05.2018

(86) Заявка РСТ:  
EP 2016/075823 (26.10.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2017/072184 (04.05.2017)

Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, ООО "Патентные  
поверенные Квашнин, Сапельников и  
партнеры"

(72) Автор(ы):

ХЭМПСОН Карл (GB),  
КХАН Фердоус (GB)

(73) Патентообладатель(и):

КНАУФ ИНЗУЛАЦЬОН СПРЛ (BE)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2010294725 A1, 25.11.2010. US  
6855753 B1, 15.02.2005. WO 2016009062 A1,  
21.01.2016. EP 2730689 A1, 14.05.2014.

## (54) УЛУЧШЕННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к набор субстанций, содержащий изоляционный продукт, содержащий связанный набор волоконных материалов, содержащих минеральные волокна, синтетические волокна или природные волокна, или композитные древесные плиты, содержащие целлюлозные частицы или целлюлозный листовый материал, связанные вместе отверждаемой связующей композицией, содержащей моносахарид и/или полисахарид и сшивающее средство на основе азетидиния и возможно

продукт реакции, полученный в результате сшивания между полисахаридом и сшивающим средством на основе азетидиния, или связующим, полученным посредством воздействия условиями отверждения на водную отверждаемую связующую композицию, содержащую моносахарид и/или полисахарид и сшивающее средство на основе азетидиния и возможно продукт реакции, полученный в результате сшивания между полисахаридом и сшивающим средством на основе азетидиния, где массовое

соотношение на основе сухой массы моносахарида и/или полисахарида и сшивающего средства на основе азетидиния составляет от 99/1 до 60/40. Связующая композиция может дополнительно содержать сшивающее средство, способное подвергаться радикальной

полимеризации. Связующие композиции и способ получения указанного набора субстанций также раскрываются. Изобретение обеспечивает высокую прочность сцепления. 3 н. и 19 з.п. ф-лы, 6 табл., 7 пр., 6 ил.

RU 2 7 4 1 9 9 0 C 2

RU 2 7 4 1 9 9 0 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C08J 5/04* (2006.01)*C08J 5/24* (2006.01)*C08L 3/04* (2006.01)*C08K 5/101* (2006.01)*C08K 5/3412* (2006.01)*C08B 31/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C08J 5/04* (2020.08); *C08J 5/24* (2020.08); *C08L 3/04* (2020.08); *C08K 5/101* (2020.08); *C08K 5/3412* (2020.08); *C08B 31/003* (2020.08)

(21)(22) Application: **2018116041, 26.10.2016**

(24) Effective date for property rights:  
**26.10.2016**

Registration date:  
**01.02.2021**

Priority:

(30) Convention priority:  
**30.10.2015 GB 1519187.7**

(43) Application published: **02.12.2019 Bull. № 34**(45) Date of publication: **01.02.2021 Bull. № 4**(85) Commencement of national phase: **30.05.2018**

(86) PCT application:  
**EP 2016/075823 (26.10.2016)**

(87) PCT publication:  
**WO 2017/072184 (04.05.2017)**

Mail address:  
**105064, Moskva, a/ya 88, OOO "Patentnye  
poverennye Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KHEMPSON Karl (GB),  
KKHAN Ferdous (GB)**

(73) Proprietor(s):

**KNAUF INZULATSON SPRL (BE)**

(54) **IMPROVED BINDER COMPOSITIONS AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: insulating materials.

SUBSTANCE: invention relates to a set of substances comprising an insulating product containing a bundled set of fiber materials, containing mineral fibers, synthetic fibers or natural fibers, or composite wood boards containing cellulose particles or cellulose sheet material, bound together by a curable binding composition containing a monosaccharide and/or polysaccharide and azetidinium-based cross-linking agent and optionally a reaction product, obtained as a result of cross-linking between polysaccharide and azetidine-based cross-linking agent, or binder obtained by exposing curing conditions to a water curable binder

composition, containing a monosaccharide and/or polysaccharide and an azetidinium-based cross-linking agent and optionally a reaction product obtained by cross-linking between the polysaccharide and the azetidinium derivative based cross-linking agent, where the weight ratio based on the dry weight of the monosaccharide and/or polysaccharide and the azetidinium-based crosslinking agent ranges from 99/1 to 60/40. Binding composition can additionally contain a cross-linking agent capable of undergoing radical polymerisation. Binding compositions and method of producing said set of substances are also disclosed.

EFFECT: invention provides high adhesion strength.

R U 2 7 4 1 9 9 0 C 2

R U 2 7 4 1 9 9 0 C 2

Настоящее изобретение относится к новым улучшенным связующим композициям, более конкретно к отверждаемым связующим композициям для использования в производстве продуктов из набора несвязанных или слабо связанных субстанций.

Например, эти связующие композиции могут применяться для производства продуктов из волокон, которые могут быть получены из тканых или нетканых волокон. В одном иллюстративном варианте выполнения настоящего изобретения, связующие композиции применяются для связывания стекловолокна с получением фибрового стекла. В другом иллюстративном варианте выполнения настоящего изобретения, связующие композиции применяются для связывания волокна из минеральной ваты, такого как стекловата или каменная вата, в слой в виде мата, как например изоляционный продукт. В другом варианте выполнения настоящего изобретения связующие используются для изготовления, например, древесноволокнистой плиты, древесностружечной плиты или ориентированностружечной плиты (OSB), которая имеет желательные физические свойства (например, механическую прочность). Кроме того, связующие могут использоваться для сборки листов целлюлозного материала, таких как листы древесины для производства фанеры. Настоящее изобретение, кроме того, относится к способу применения указанных связующих композиций для связывания слабосвязанных субстанций и к продукту, изготовленному из слабосвязанных субстанций, связанных связующим согласно настоящему изобретению.

Недавно были разработаны некоторые не содержащие формальдегид связующие композиции. Одна такая отверждаемая связующая композиция включает постоянно пополняемые вещества и основана на химии полиэфиров, более конкретно отверждаемые водные связующие композиции, содержащие компонент многоосновной кислоты или его ангидрид или производные в виде соли, и полигидроксильный компонент, возможно вместе с кремнийсодержащим соединением. Другая такая композиция включает конденсацию аммониевых солей неорганических кислот или многоосновных карбоновых кислот или амина, предпочтительно полиамина, с восстанавливающими сахарами, в виде термоотверждаемых связующих. Эти химические пути показывают преимущества по сравнению с методиками на основе формальдегида, известными из уровня техники, но приводят к отвержденным смолам, которые показывают окрашивание, которое может быть нежелательным при определенных применениях. Таким образом, все еще сохраняется потребность в улучшенных связующих. Все еще имеется заинтересованность в улучшении прочности связи улучшенных связующих композиций, следовательно обеспечивая улучшенные конечные свойства, показывая улучшенные свойства и/или конечные продукты с уменьшенным содержанием связующего, при более экономически выгодных затратах.

Настоящее изобретение обеспечивает набор субстанций, включающий минеральные волокна, синтетические волокна и природные волокна, целлюлозные частицы или листовой материал, показывающий улучшенные свойства, включая меньшее нежелательное окрашивание и возможно улучшенные механические свойства.

Другая задача настоящего изобретения состоит в обеспечении способа получения набора субстанций, как описано выше в настоящей заявке.

Другая задача настоящего изобретения состоит в обеспечении экономически эффективного способа, подходящего для крупномасштабного получения.

Другая задача настоящего изобретения состоит в обеспечении улучшенной связующей композиции на основе возобновляемых и/или неистощаемых источников.

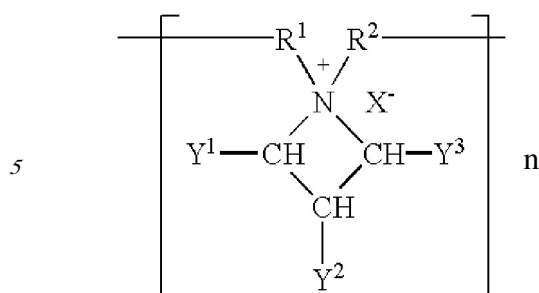
Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает связующие композиции, которые быстро отверждаются в сильные связующие.

Настоящее изобретение также обеспечивает продукт, способ и связующую композицию, как раскрывается в приложенной формуле изобретения.

Продукт согласно настоящему изобретению состоит из набора субстанций, содержащего минеральные волокна, синтетические волокна или природные волокна, целлюлозные частицы или листовой материал, связанные вместе связующим, полученным посредством воздействия условиями отверждения на водную отверждаемую связующую композицию, содержащую моносахарид или полисахарид и сшивающее средство на основе азетидиния. Указанная связующая композиция также может содержать некоторый продукт реакции, полученный в результате сшивания между сахарами и сшивающим средством на основе азетидиния.

Моносахарид предпочтительно может представлять собой моносахарид, содержащий 5 атомов углерода или 6 атомов углерода, предпочтительно декстрозу. Полисахарид содержит по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере 4 сахаридные единицы и до  $10^6$  сахаридных единиц, предпочтительно до 10000 сахаридных единиц, более предпочтительно до 5000 или даже 3000 сахаридных единиц. Он может быть выбран из природного крахмала и производных крахмала. Крахмал содержит два различных полимера D-глюкопиранозы, амилозы и амилопектина. Амилоза представляет собой линейный полисахарид, тогда как амилопектин представляет собой высоко разветвленный полисахарид. Амилоза имеет относительно низкую молекулярную массу со степенью полимеризации в интервале от 1000 до 10000 глюкозных единиц и  $M_w > 10^6$  г/моль, тогда как амилопектин представляет собой высоко разветвленный полисахарид со степенью полимеризации выше  $10^5$  и  $M_w > 10^7$  г/моль. Производные крахмала включают, но не ограничиваются ими, простые эфиры крахмала, такие как карбоксиметилкрахмалы, гидроксипропилкрахмалы, катионные крахмалы, амфотерные крахмалы, сложные эфиры крахмала, такие как ацетаты крахмала, фосфаты крахмала, октенилсукцинат крахмала, кислотно-модифицированный крахмал, оксидно-модифицированный крахмал и частично гидролизованый крахмал, включая, но не ограничиваясь ими, декстрины. Полисахариды также могут быть получены из целлюлозы или других природных или синтетических источников, например, подобных хитину. Производные крахмала включают декстрины и мальтодекстрины, которые состоят из единиц D-глюкозы, связанных в цепи переменной длины, содержащих от 2 до 20 единиц глюкозы.

Сшивающие средства на основе азетидиния известны из уровня техники. Мультифункциональное сшивающее средство на основе азетидиния может быть получено, применяя различные связывающие средства и аминный функциональный мономер при различных соотношениях, содержащий по меньшей мере один замещенный или незамещенный четырехчленный гетероцикл, содержащий азот. Группа азетидиния химически связана с гомополимерной или сополимерной цепью, содержащей одну или более мономерных единиц не на основе азетидиния, включенной в полимерную структуру. Предпочтительно вещество на основе азетидиния, подходящее для применения, содержит по меньшей мере две группы азетидиния в цепи. Предпочтительный полимер на основе азетидиния в соответствии с настоящим изобретением имеет общую структуру, показанную далее:



10 в которой  $n$  представляет собой целое число, в общем  $n \geq 1$ ,  $R_1$  может представлять собой  $C_1 - C_{25}$  алкандиил, предпочтительно  $C_1 - C_{10}$  алкандиил или  $C_1 - C_5$  алкандиил, возможно замещенный гидроксильной группой, карбоксильной функциональной группой или амином,

15  $R_2$  может независимо представлять собой  $R_1$  или  $-R_3-NH-C(O)-R_4-$ , где  $R_3$  и  $R_4$  независимо представляют собой  $C_1 - C_{25}$  алкандиил, предпочтительно  $C_1 - C_{10}$  алкандиил или  $C_1 - C_5$  алкандиил,

$Y_1$  и  $Y_3$  представляют собой H или  $C_1-C_5$  алкильную группу, возможно замещенную гидроксильной группой, амином или карбоксильной группой,

20  $Y_2$  представляет OH или независимо представляет собой  $Y_1$ ,

$X^-$  представляет собой галогенный противоион.

25 Функционализированные азетидинием полимеры имеют высокореакционноспособные четвертичные аммониевые группы, которые могут улучшать свойства конечного продукта и могут обеспечивать антимикробную активность благодаря присутствию катионных групп азетидиния. Функциональные группы азетидиния являются реакционноспособными благодаря деформации угла и могут реагировать с рядом нуклеофилов. Сшивающие средства на основе азетидиния могут полимеризоваться при повышенной температуре и/или путем радикальной инициации.

30 В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения массовое соотношение на основе сухой массы моносахарида и/или полисахарида и сшивающего средства на основе азетидиния составляет от 99/1 до 60/40, предпочтительно от 98/2 до 70/30, более предпочтительно от 95 / 5 до 75/25.

35 Было обнаружено, что когда водная связующая композиция, как определено выше, нанесена на стекловолоконную вуаль, она демонстрирует высокую прочность сцепления при отверждении даже после воздействия атмосферных условий. Потеря прочности сцепления после воздействия атмосферных условий значительно снижается по сравнению с известными термореактивными связующими.

40 На прочность сцепления продукта в виде вуали, связанного связующими композициями согласно настоящему изобретению, может незначительно влиять значение pH композиции, особенно при более низком относительном содержании азетидиния. Более конкретно, щелочное значение pH связующей композиции имеет тенденцию к небольшому уменьшению прочности связи (сухой и влажной), в то время как кислотное значение pH повышает прочность связи при более высоких соотношениях крахмала/азетидиния.

45 Согласно предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения водная связующая композиция содержит моно- и/или полисахарид, сшитый сшивающим средством на основе азетидиния, и дополнительно содержит сшивающее средство, способное подвергаться свободнорадикальной полимеризации. Такое сшивающее

средство может быть выбрано из многоосновной карбоновой кислоты, акриламидов и метакриламидов, акрилатов, акриловых кислот и их солей, акрилонитрила, бисфенольных акриловых смол, углеводных мономеров, фторированных акриловых смол, малеимида, полифункциональных акриловых смол и их смесей. В случае, когда  
 5 свободнорадикальная полимеризация инициируется инициатором свободнорадикальной полимеризации, композиция может дополнительно содержать один или более инициаторов свободнорадикальной полимеризации для инициирования дальнейших реакций сшивания между остатками сахаридов и сшивающим средством. Такие механизмы реакции хорошо известны в данной области техники. Реакцию можно  
 10 инициировать путем подачи энергии, включая тепло и/или подходящее излучение. При отверждении такая связующая композиция производит сильно сшитую смолу, которая придает дополнительно улучшенную прочность сцепления набору субстанций в соответствии с настоящим изобретением. Было обнаружено, что двухстадийная полимеризация, включающая вторую стадию, состоящую в свободнорадикальной  
 15 полимеризации, обеспечивает высоко полимеризованную смолу, демонстрирующей высокую плотность полимеризации. Такие смолы обеспечивают высокую прочность сцепления с подложками из таких волокон и целлюлозных частиц или листовых материалов.

Связующие композиции согласно настоящему изобретению особенно подходит для  
 20 связывания волокон и целлюлозных частиц или листовых материалов, так как при отверждении высвобождается немного воды или она не высвобождается, следовательно, уменьшается количество энергии, необходимое для испарения воды, содержащейся в конечном продукте.

Многоосновная карбоновая кислота предпочтительно может быть выбрана из  
 25 мономерных и полимерных многоосновных карбоновых кислот. Иллюстративно, мономерной многоосновной карбоновой кислотой может быть дикарбоновая кислота, включая, но без ограничения к этому, ненасыщенные алифатические дикарбоновые кислоты, насыщенные алифатические дикарбоновые кислоты, ароматические  
 30 дикарбоновые кислоты, ненасыщенные циклические дикарбоновые кислоты, насыщенные циклические дикарбоновые кислоты, их гидрокси-замещенные производные, и тому подобное. Или, иллюстративно, многоосновная карбоновая кислота (кислоты) сама по себе может (могут) представлять собой трикарбоновые кислоты, включая, но без ограничения к этому, ненасыщенные алифатические  
 35 трикарбоновые кислоты, насыщенные алифатические трикарбоновые кислоты, ароматические трикарбоновые кислоты, ненасыщенные циклические трикарбоновые кислоты, насыщенные циклические трикарбоновые кислоты, их гидрокси-замещенные производные, и тому подобное. Особое значение имеет то, что любая такая многоосновная карбоновая кислота может быть необязательно замещенной, как  
 40 например заместителем гидрокси, гало, алкил, алкокси и тому подобное. В одной вариации, многоосновная карбоновая кислота представляет собой насыщенные алифатические трикарбоновые кислоты, лимонную кислоту. Другие подходящие многоосновные карбоновые кислоты, как рассматривается, включают следующие, но без ограничения к этому, аконитиновая кислота, адипиновая кислота, азелаиновая кислота, бутантетракарбоновая кислота дигидрид, бутантрикарбоновые кислоты,  
 45 хлорэндиковая кислота, цитраконовая кислота, аддукты дициклопентадиен-малеиновой кислоты, диэтилентриаминпентауксусная кислота, аддукты дипентена и малеиновой кислоты, этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), полностью малеинированная смола, малеинированные жирные кислоты таллового масла, фумаровая кислота,



глутаровая кислота, изофталевая кислота, итаконовая кислота, малеинированная смола, окисленная пероксидом калия до спирта, затем карбоновой кислоты, малеиновая кислота, яблочная кислота, мезаконовая кислота, бисфенол А или бисфенол F, прореагировавшие посредством реакции KOLBE-Schmidt с диоксидом углерода для
   
 5 введения 3-4 карбоксильных групп, щавелевая кислота, фталевая кислота, себациновая кислота, янтарная кислота, винная кислота, терефталевая кислота, тетрабромфталевая кислота, тетрахлорофталевая кислота, тетрагидрофталевая кислота, тримеллитовая кислота, тримезиновая кислота, и тому подобное, и их ангидриды, и их комбинации. Иллюстративно, полимерной многоосновной карбоновой кислотой может быть кислота,
   
 10 например, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, полималеиновая кислота, и подобные полимерные многоосновные карбоновые кислоты, их сополимеры, их ангидриды и их смеси. Примеры коммерчески доступных полиакриловых кислот включают AQUASET-529 (Rohm & Haas, Philadelphia, PA, USA), CRITERION 2000 (Kemira, Helsinki, Finland, Europe), NF1 (H.B. Fuller, St. Paul, MN, USA) и SOKALAN (BASF,
   
 15 Ludwigshafen, Germany, Europe). В отношении SOKALAN, он представляет собой растворимый в воде полиакрильный сополимер акриловой кислоты и малеиновой кислоты, имеющий молекулярную массу, равную около 4000. AQUASET-529 представляет собой композицию, содержащую полиакриловую кислоту, поперечно сшитую с глицерином, также содержащую гипофосфит натрия в качестве катализатора.
   
 20 CRITERION 2000 представляет собой кислотный раствор частичной соли полиакриловой кислоты, имеющей молекулярную массу, равную около 2000. В отношении NF1, он представляет собой сополимер, содержащий функциональную группу карбоновой кислоты и гидроксифункциональную группу, а также единицы без функциональных групп; NF1 также содержит агенты переноса цепи, такие как гипофосфит натрия или
   
 25 органофосфатные катализаторы. Полимерной многоосновной карбоновой кислотой может быть гомополимер или сополимер, полученный из ненасыщенных карбоновых кислот, включая, но без ограничения к этому, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, изокротоновую кислоту, малеиновую кислоту, цинаминовую кислоту, 2-метилмалеиновую кислоту, итаконовую кислоту, 2-
   
 30 метилитаконовую кислоту, б,в-метиленглутаровую кислоту и тому подобное. Альтернативно, полимерная многоосновная карбоновая кислота может быть получена из ненасыщенных ангидридов, включая, но без ограничения к этому, малеиновый ангидрид, итаконовый ангидрид, акриловый ангидрид, метакриловый ангидрид и тому подобное, а также их смесей. Способы полимеризации этих кислот и ангидридов хорошо
   
 35 известны в химической области. Полимерная многоосновная карбоновая кислота может дополнительно содержать сополимер одной или более из вышеупомянутых ненасыщенных карбоновых кислот или ангидрид и одного или более виниловых соединений, включая, но без ограничения к этому, стирол, б-метилстирол, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, этилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат,
   
 40 метилметакрилат, н-бутилметакрилат, изобутилметакрилат, глицидилметакрилат, винилметилэфир, винилацетат и тому подобное. Способы получения этих сополимеров хорошо известны в данной области техники. Полимерные многоосновные карбоновые кислоты могут содержать гомополимеры и сополимеры полиакриловой кислоты. Молекулярная масса полимерной многоосновной карбоновой
   
 45 кислоты и в частности полимера полиакриловой кислоты, может быть меньше 10000 Дальтон (Да), меньше 5000 Да или около 3000 Да или менее. Например, молекулярная масса может составлять 2000 Да.

Подходящие примеры акриламидных и метакриламидных мономеров включают

алкилакриламид, N-трет-бутилакриламид, диацетон акриламид, N,N-диэтилакриламид, N,N-диэтилметакриламид, N,N-диметилакриламид, N-[3-(диметиламино)пропил] метакриламид, N-дифенилметилакриламид, N-этилакриламид, N,N'-гексаметиленебис (метакриламид), N-гидроксиэтилакриламид, N-(гидроксиметил)акриламид, N-(2-гидроксипропил)-2-метил-проп-2-енамид, N-(изобутоксиметил)акриламид, N-изопропилакриламид, N-изопропилметакриламид, метакриламид, N-(3-метоксипропил) акриламид, N-фенилакриламид, 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновую кислоту и ее соли, 3-(акриламидо)фенилбороновую кислоту, N-акрилоиламидоэтоксиэтанол, N-(трифенилметил)метакриламид и N-[трис(гидроксиметил)метил]-акриламид.

Примеры подходящих акрилатных мономеров включают 4-Ацетоксифенэтил акрилат, 4-акрилоилморфолин, бутилакрилат, 2-(4-бензоил-3-гидроксифеноксид)этилакрилат, бензил-2-пропилакрилат, трет-бутилакрилат, 2-[[[(бутиламино)карбонил]окси]этил акрилат, 4-трет-бутилциклогексилакрилат, 2-карбоксиэтилакрилат, 2-(диэтиламино) этилакрилат, ди(этиленгликоль)этилэфир акрилат, ди(этиленгликоль)-2-этилгексилэфир акрилат, 2-(диметиламино)этилакрилат, 3-(диметиламино)пропилакрилат, дипентаэритрит-пента-/гекса-акрилат, этилакрилат, этилцис-(β-циано)акрилат, этиленгликоля дициклопентенилэфир акрилат, этиленгликоля метилэфир акрилат, этиленгликоля фенилэфир акрилат, этил-2-этилакрилат, 2-этилгексилакрилат, этил-2-пропилакрилат, эти-2-(триметилсилилметил)акрилат, гексилакрилат, 4-гидроксипропилакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидрокси-3-феноксипропилакрилат, гидроксипропилакрилат, изобутилакрилат, изодецилакрилат, изооктилакрилат, лаурилакрилат, метил-2-ацетамидоакрилат, метилакрилат, метил-3-гидрокси-2-метиленебутират, октадецилакрилат, поли(этиленгликоля) акрилат, поли(этиленгликоля) диакрилат, поли(этиленгликоля) метилэфир акрилат, поли(пропиленгликоля) акрилат, 3-сульфопропилакрилат и соли, тетрагидрофурфурилакрилат, 2-тетрагидропиранилакрилат, 3-(триметоксисилил)пропилакрилат, 3,5,5-триметилгексилакрилат, 10-ундеценилакрилат, и уретана акрилат метакрилат.

Предпочтительные метакрилатные момеры могут включать аллилметакрилат, аминоэтилметакрилат, 2-[3-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4-гидроксифенил]этилметакрилат, бензилметакрилат, бис(2-метакрилоил)оксиэтил дисульфид, бис(2-метакрилоил)оксиэтил дисульфид, 2-(2-бромизобутирилокси)этил метакрилат, 2-(трет-бутиламино)этил метакрилат, бутилметакрилат, трет-бутилметакрилат, карбазол-9-этилметакрилат, 3-хлор-2-гидроксипропил метакрилат, циклогексилметакрилат, 2-(диэтиламино) этилметакрилат, диэтиленгликолябутилэфир метакрилат, ди(этиленгликоля) метилэфир метакрилат, 2-(диизопропиламино)этилметакрилат, 2-(диметиламино)этилметакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат, этиленгликоля дициклопентенилэфир метакрилат, этиленгликоля метакрилат фосфат, этиленгликоля метилэфир метакрилат, этиленгликоля фенилэфир метакрилат, этилгексилметакрилат, этилметакрилат, фурфурилметакрилат, глицидилметакрилат, гликозилоксиэтилметакрилат, гексилметакрилат, гидроксибутилметакрилат, гидроксиэтилметакрилат, гидроксипропилметакрилат, гидроксипропилметакрилаты, 2-гидроксипропил 2-(метакрилоилокси)этилфталат, 2-гидрокси-3-{3-[2,4,6,8-тетраметил-4,6,8-трис(пропилглицидилэфир)-2-циклотетрасилоксанил]пропокси}пропилметакрилат, изобутилметакрилат, 2-изоцианатоэтилметакрилат, изодецилметакрилат, лаурилметакрилат, сложный эфир метакриловой кислоты и N-гидроксисукцинимид, метилметакрилат, 2-(метилтио) этилметакрилат, моно-2-(метакрилоилокси)этилмалеат, моно-2-(метакрилоилокси) этилсукцинат, 2-N-морфолиноэтилметакрилат, нафтилметакрилат, 2-(2-оксо-1-имидазолидинил)этилметакрилат, пентабромфенилметакрилат, 1,4-

фенилендиметакрилат, фенилметакрилат, сложный эфир фосфорной кислоты и 2-гидроксиэтилметакрилата, поли(этиленгликоля)бегенилэфир метакрилат, поли(пропиленгликоля) метакрилат, пропилметакрилат, 1-пиренметилметакрилат, стеарилметакрилат, 3-сульфопропилметакрилат и соли, 3-(триметоксисил)

5 пропилметакрилат, 3,3,5-триметилциклогексилметакрилат, (триметилсил)метакрилат, уретана акрилат метакрилат, уретана эпоксиметакрилат и винилметакрилат.

На самом деле полифункциональные акриловые смолы применяются в качестве сшивающего средства, и наиболее предпочтительные полифункциональные акриловые соединения выбирают из 3-(акрилоилокси)-2-гидроксипропилметакрилата, бис[2-  
10 (метакрилоилокси)этил]фосфата, бисфенола А пропоксилат диакрилата, 1, 3- или 4-бутандиолдиакрилата, 1,3 или 4-бутандиолдиметакрилата, N,N'-(1,2-дигидроксиэтилен) бисакриламида, ди(этиленгликоля)диметакрилата, ди(триметилпропан)тетраакрилата, диуретан диметакрилата, N,N'-этиленбис(акриламида), этиленгликоля диметакрилата, глицерина 1,3-диглицеролат диакрилата, глицерина диметакрилата, глицерина  
15 пропоксилат триакрилата, 1,6-гександиол диакрилата, 1,6-гександиол диметакрилата, 1,6-гександиол этоксилат диакрилата, 1,6-гександиолбис[окси(2-гидрокси-3,1-пропандиол)]бисакрилата, гидроксипивалил гидроксипивалат бис[6-(акрилоилокси)гексаноата], неопентилгликоль диакрилата, неопентилгликоль пропоксилат диакрилата, пентаэритрита диакрилата моностеарата, пентаэритрит тетраакрилата, пентаэритрит  
20 триакрилата, поли(пропиленгликоля) диакрилата, поли(пропиленгликоля) диметакрилата, 1,3,5-триакрилоилгексагидро-1,3,5-триазна, трицикло-декадиметанол диакрилата, триметилпропан этоксилат метилэфир диакрилата, триметилпропан этоксилат триакрилата, триметилпропан этоксилат триакрилата, триметилпропан пропоксилат триакрилата,  
25 триметилпропан триакрилата, триметилпропан триметакрилата, три (пропиленгликоля) диакрилата и трис[2-(акрилоилокси)этил] изоцианурата.

Массовое соотношение по сухой массе сшивающего средства, способного подвергаться свободнорадикальной полимеризации и инициатора свободнорадикальной полимеризации для инициирования дальнейших реакций сшивания между сахаридными  
30 остатками и сшивающим средством, может варьироваться от 2/0,5 до 20/1, предпочтительно от 5/1 до 10/1. Массовая доля по сухой массе сшивающего средства в связующей композиции может преимущественно варьироваться от 2 до 30 мас.%, предпочтительно от 5 до 20 мас.%, более предпочтительно от 5 до 15 мас.%.  
Инициатор свободнорадикальной полимеризации может содержать неорганические

35 пероксиды, преимущественно выбранные из пероксида водорода или пероксодисульфатов, таких как моно- или дисоли щелочного металла или аммония и пероксодисерной кислоты, такие как их моно- и дисоли натрия и аммония. Предпочтительными неорганическими пероксидами могут быть персульфаты аммония или натрия или калия или их смеси.

40 Инициатор свободнорадикальной полимеризации могут дополнительно содержать органические пероксиды, предпочтительно выбранные из алкилгидропероксидов, например, трет-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид, кумолгидропероксид, и диалкил- или диарилпероксидов, таких как ди-трет-бутил или дикумилпероксид, ди-трет-амилпероксид, бензилпероксид, бутанонпероксид, лауроилпероксид, 2,5-бис(трет-  
45 бутилперокси)-2,5-диметилгексан, 1,1-бис(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, 1,1-бис(трет-амилперокси)циклогексан, трет-бутилпероксибензол, и трет-бутилперокси 2-этилгексилкарбонат.

Азосоединения могут также применяться в качестве инициатора свободнорадикальной

полимеризации и могут в общем быть выбраны из изобис(изобутиронитрила) (AIBN), 2,2'-азобис(2-метилпропионитрила), 4,4'-азобис(4-циановалерьяновой кислоты), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила), 2,2-азобис(2,4-диметилвалеронитрила) и 2,2'-азобис(амидинопропил) дигидрохлорида (AIBA).

5 Подходящие окисляющие средства для окислительно-восстановительных инициаторов могут быть выбраны из вышеуказанных пероксидов. Соответствующие  
восстанавливающие средства могут быть выбраны из соединений серы с низкой  
валентностью, отвечающей степени окисления, таких как сульфиты щелочных металлов,  
например, сульфит калия и/или натрия, гидросульфитов щелочных металлов, таких как  
10 калия и/или натрия, метабисульфитов щелочных металлов, таких как калия и/или натрия, солей щелочных металлов, особенно солей алифатических сульфоновых кислот калия и/или натрия, гидросульфидов щелочных металлов, таких гидросульфид калия и/или  
натрия, солей поливалентных металлов, такие как сульфат железа (II), железа (II)  
аммония сульфат, фосфат железа (II), и иона четырехвалентного церия, такого как  
15 нитрат церия аммония.

Было обнаружено, что связующая композиция согласно настоящему изобретению показывает меньшую склонность к образованию связующих смол темно-коричневого цвета (например, бледно-палевый цвет, тапиока, ванильный крем, папирус, бежевый, пшеничный и т.д.), что характерно для связующих на основе углеводов.

20 Согласно предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения, водная связующая композиция содержит полисахарид, сшитый сшивающим средством на основе азетидиния, содержащим по меньшей мере две группы азетидиния, и дополнительно содержит многоосновную карбоновую кислоту и инициатор  
свободнорадикальной полимеризации для инициации дальнейших реакций сшивания  
25 между сахаридными остатками и многоосновной карбоновой кислотой. При отверждении, такая связующая композиция обеспечивает весьма сшитую смолу, которая показывает далее улучшенную прочность сцепления.

Связующие композиции согласно настоящему изобретению и связующие, полученные из них, по существу не содержат формальдегид (то есть содержащие менее около 1  
30 части на миллион формальдегида на основе массы композиции) и по существу не выделяют формальдегид.

Композиции согласно настоящему изобретению очевидно могут дополнительно содержать связывающие средства, красители, противогрибковые средства, бактерицидные средства, гидрофобы и другие добавки, известные в данной области  
35 техники для применений таких связующих, когда это является приемлемым. Кремнийсодержащие связывающие средства, как правило, присутствуют в таких связующих, в общем в интервале от около 0.1 до около 1 мас.% на основе массы твердых веществ в связующей композиции. Эти добавки очевидно выбираются так, чтобы не противодействовать ни адгезивным свойствам связующего, ни механическим и другим  
40 желаемым свойствам конечного продукта, содержащего такую связующую композицию или связующее, полученное из нее, и предпочтительно соответствуют строгим требованиям, связанным с окружающей средой и здоровьем.

Не желая ограничиваться конкретной теорией, полагают, что отверждение приводит к образованию весьма связанных высокомолекулярных полимеров. Это можно  
45 проанализировать с помощью методик, в общем известных специалистам в данной области техники, включая определение молекулярной массы, и другие известные методики.

Согласно настоящему изобретению, термин "связующая композиция" конкретно не

ограничен и в общем включает любую композицию, которая способна связывать слабо связанные субстанции, либо как таковая, либо при отверждении. Связующая композиция предпочтительно представляет собой водную неотвержденную композицию, содержащую исходные вещества для образования термореактивной связующей смолы и возможно продукт реакции, полученный в результате реакции или частичной реакции по меньшей мере части релевантных исходных веществ и возможно добавок.

Как применяется в настоящей заявке, термин “водная” конкретно не ограничен и в общем относится к раствору и/или дисперсии, которая основана на воде в качестве растворителя. Указанный термин также охватывает композиции или смеси, которые содержат воду и один или более дополнительных растворителей. “Водная связующая композиция” согласно настоящему изобретению может представлять собой раствор или частичный раствор одного или более из указанных связующих компонентов, или может представлять собой дисперсию, такую как эмульсия или суспензия.

Содержание твердых веществ водной связующей композиции согласно настоящему изобретению может быть в интервале от 5 до 95 мас.%, предпочтительно от 8 до 90 мас.%, предпочтительно от 10 до 85 мас.%, на основе массы всей водной связующей композиции. Более конкретно, при применении связующего для изоляции из минеральной ваты, содержание твердых веществ водной связующей композиции может быть в интервале от 5 до 25 мас.%, предпочтительно от 8 до 20 мас.%, более предпочтительно от 10 до 20 мас.% или даже от 12 до 18 мас.%, на основе массы всей водной связующей композиции. При применении в качестве связующего для древесных плит, содержание твердых веществ водной связующей композиции может быть в интервале от 50 до 95 мас.%, предпочтительно от 50 до 90 мас.%, более предпочтительно от 55 до 85 мас.% или даже от 60 до 80 мас.%, на основе массы всей водной связующей композиции.

Связующие композиции согласно настоящему изобретению могут дополнительно содержать наночастицы, полученные из неорганических веществ, таких как оксиды металлов, предпочтительно  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $CaCO_4$ . Кроме того, наноглины могут быть включены в связующие композиции. Такие наноглины включают, без ограничения к этому, монтмориллонит, бентонит, каолинит, гекторит, и галлуазит и другие органически-модифицированные наноглины, и/или их смеси. Такие неорганические вещества могут присутствовать в количестве в интервале от 0.1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0.1 до 5 мас.% от всего содержания твердых веществ композиции.

Компоненты связующих композиций согласно настоящему изобретению могут транспортироваться по отдельности и объединяться только перед применением на заводе изготовителя. Также возможно транспортировать связующую композицию как таковую. В альтернативном варианте предварительно прореагировавший сшитый крахмал может транспортироваться отдельно от дополнительного сшивающего средства и, возможно, инициатора свободнорадикальной полимеризации; релевантные компоненты могут быть затем объединены незадолго до использования в соответствии с настоящим изобретением.

Связующие согласно настоящему изобретению могут применяться для связывания набора несвязанных или слабосвязанных субстанций. Набор субстанций включает любой набор субстанций, который содержит волокна, выбранные из группы, состоящей из минерального волокна, включая волокна шлаковой ваты, волокна каменной ваты, стекловолокна, арамидные волокна, керамические волокна, металлические волокна, углеродные волокна, полиимидные волокна, сложные полиэфирные волокна, вискозные волокна, и целлюлозные частицы. Другие примеры набора субстанций включают: частицы, такие как уголь, песок; целлюлозные частицы; древесную стружку, древесные

опилки, древесную пульпу, древесную массу, древесную щепку, древесные нити, древесные слои; другие природные волокна, такие как джут, лен, конопля, солома; древесный шпон, древесную стружку и другие частицы, тканые или нетканые материалы. Согласно конкретному варианту выполнения настоящего изобретения, набор субстанций

выбирается из частиц древесины и минеральных волокон. В одном иллюстративном варианте выполнения настоящего изобретения, связующая композиция согласно настоящему изобретению может применяться для получения изоляционных продуктов, содержащих минеральные волокна. В таком применении волокна связываются вместе так, что они становятся организованными в волоконный

мат, который может быть затем обработан в изоляционный продукт. В таком применении, волокна в общем присутствуют в количестве в интервале от 70 до 99%. Согласно другому варианту выполнения настоящего изобретения, связующее может применяться для связывания целлюлозных частиц, таких как целлюлозные частицы, деревянная стружка, древесная пульпа и другие материалы, в общем применяемые для получения плит из древесной массы, включая древесноволокнистые плиты, древесно-стружечные плиты, ориентированно-стружечные плиты и т.д. Такие древесные плиты показывают номинальную толщину в интервале от 6 до 30 мм и модуль упругости, равный по меньшей мере около  $1000 \text{ Н/мм}^2$ , прочность связывания, равную около 5  $\text{Н/мм}^2$ , и/или внутреннюю прочность связи, равную по меньшей мере  $0.10 \text{ Н/мм}^2$ . В таких применениях, содержание связующего в конечной древесной плите может быть в интервале от около 5 до 30 мас.% относительно общей массы древесной плиты, а именно от 9 до 20%.

Согласно настоящему изобретению, водная связующая композиция может наноситься по существу известным образом на материал из волокон или частиц. Связующая композиция может предпочтительно наноситься путем распыления. Другие методики включают прокатывание или смешивание и/или кантование набора субстанций со связующей композицией. Так как вода испаряется, связующая композиция образует гель, который связывает материал из частиц вместе, при расположении в желаемом виде, как подробно описано далее. При отверждении реакционноспособные компоненты связующего вступают в реакцию с образованием по существу не растворимого в воде макромолекулярного связующего, смешанного с матричным полимером. Отверждение, таким образом, обеспечивает усиленную адгезию, износостойкость и резистентность к воде, по сравнению с неотвержденным связующим. Отверждение может осуществляться при температурах от температуры окружающей среды (от около 10 до  $25^\circ\text{C}$ ) и до  $280^\circ\text{C}$ .

Другим объектом настоящего изобретения является способ получения связанного набора волокнистых субстанций или частиц или листовых материалов посредством применения водной связующей композиции согласно настоящему изобретению, отверждения и испарения воды. Полученный продукт может затем далее обрабатываться на подходящих стадиях способа с получением промежуточных или конечных продуктов, включая, но без ограничения к тому, изоляционные продукты или древесные плиты. Более конкретно, способ получения набора волокон или целлюлозных частиц или листов может содержать (i) обеспечение (a) моносахарида или полисахарида, (ii) обеспечение подходящих количеств (b) сшивающего средства на основе азетидиния, (iii) последовательное или одновременное нанесение (a) и (b), возможно в виде водной композиции, содержащей (a) и (b), и возможно (a), сшитый посредством (b), на волокнистый материал или целлюлозные частицы или листовой материал с получением просмоленного материала, и (v) воздействие на полученный просмоленный материал условиями отверждения и обеспечение испарения избытка воды.

Согласно конкретному варианту выполнения способа согласно настоящему изобретению, способ получения набора волокнистого материала или материала в виде частиц или листового материала может включать последовательное или одновременное нанесение на волокнистый материал или целлюлозные частицы или листового материала водной композиции, содержащей (а), сшитый посредством (b), и (с) дополнительное сшивающее средство и (d) инициатор свободнорадикальной полимеризации, возможно в виде единой водной композиции, с получением просмоленного материала, возможно позволяя происходить сшиванию, и воздействие на полученную водную композицию условиями отверждения и обеспечение испарения избытка воды.

Реакция сополимеризации мономера (b) с (а) может осуществляться при температуре в интервале от температуры окружающей среды (между 10 и 25°C) до 200°C, предпочтительно 40 – 95°C. Дополнительное сшивание с (с), возможно в присутствии (d), может быть осуществлено в том же диапазоне температур. Реакции полимеризации также могут быть осуществлены одновременно в том же диапазоне температур.

Отверждение может происходить при температуре в интервале от 90 - 200°C, предпочтительно выше 140°C, более предпочтительно ниже 190°C, как правило от 160 до 180°C. При производстве древесных плит, отверждение происходит в то время как материал подвергается обработке.

Настоящее изобретение далее поясняется более подробно в приведенных ниже примерах со ссылкой на прилагаемые чертежи, в которых:

Фиг. 1 показывают кинетическую оценку отверждения, определяемую при 160°C для связующих композиций из 70% T&L Stalex79+20%CA1025+10%DEGDMA+1%азобис(циклогексанкарбонитрила) (ABCN); и.

Фиг. 2 показывают кинетическую оценку отверждения, определяемую при 160°C для связующих композиций из 70% T&L Stalex79+20%CA1025+10%HEMA+1% азобис(циклогексанкарбонитрила).

Фиг. 3А и 3В показывает напряжение как функцию от температуры, измеренный при двух различных частотах (1 Гц и 10 Гц), согласно DMA способу, двух различных связующих композиций.

Фиг. 4А и 4В показывает напряжение как функцию от температуры, измеренный при двух различных частотах (1 Гц и 10 Гц), согласно DMA способу, двух различных связующих композиций.

#### **Вещества для связующей композиции**

Крахмал polymerStalex® 79 приобрели у Tate & Lyle. Сшивающего средства на основе азетидиния CA1025 получили у SOLENIS. Гидроксиэтилметакрилат (HEMA), диэтиленгликоля диметакрилат (DEGDMA) и 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил) (ABCN) приобрели у Aldrich.

#### **Получение растворов связующих композиций**

Желаемое количество сахара растворяли в воде и непрерывно перемешивали в течение достаточного периода времени (45 минут в случае крахмала) при комнатной температуре. При необходимости температуру можно повысить до 80°C, чтобы растворить сахарид в воде. Для реакции сшивания к раствору сахара добавляли необходимое количество сшивающего средства на основе азетидиния. Сахариду давали возможность сшиваться при перемешивании при повышенной температуре и/или путем добавления небольшого количества инициатора свободнорадикальной полимеризации. Полученной смесью затем пропитывали стеклянную вуаль, которую подвергали отверждению. Образцы готовили из отвержденной вуали и подвергали различным испытаниям, как описано ниже.

Часть сахаридной смеси, содержащую сшивающее средство на основе азетидиния, полученной выше, сохраняли и затем объединяли с НЕМА или DEGDMA и инициатором свободнорадикальной полимеризации ABCN. Полученные водные композиции дополнительно перемешивали непрерывно при заданной температуре для получения сложной сшитой полимерной сети.

Сшивание крахмала с помощью сшивающего средства на основе азетидиния может происходить между различными молекулами, как например амилоза с амилозой, амилоза с амилопектином или амилопектин с амилопектином. Когда эти связи образуются, дальнейшее сшивание и/или сополимерную реакцию можно проводить с использованием сшивающих средств на основе многоосновных карбоновых кислот с использованием инициатора радикальной полимеризации. Энергия, необходимая для радикальной инициации, может быть подведена путем повышения температуры. Также доступны другие средства, такие как инфракрасное, радиочастотное или УФ-излучение. Полученную водную композицию наносят на стеклянную вуаль, которую затем подвергают отверждению. Образцы готовили из отвержденной вуали и подвергали различным испытаниям, как описано ниже.

#### **Кинетическая оценка отверждения**

Фильтры из стекловолокна (Whatman™) GF/A были пропитаны раствором связующего, как описано выше, перед отверждением в различные моменты времени при заданной температуре. Образцы хранились на верхней полке в печи, чтобы избежать высокого содержания влаги внутри печи во время отверждения. Для каждого раствора связующего образцы отверждали в течение от 3 минут до 20 минут. После отверждения каждый отвержденный образец разрезали на соответствующий размер с длиной (150 мм) и шириной (20 мм), а затем проводили механические испытания для измерения жесткости и прочности сцепления. Результаты кинетического исследования или исследования скорости отверждения представлены на Фиг.1 и 2.

#### **Анализ прочности сцепления, применяя метод вуали**

Коммерческие вуали из стекловолокна, пропитанные PF (фенолформальдегид) (A4 размер) помещали в муфельную печь на 30 минут при 600°C для прогорания PF связующего, и затем им позволяли охладиться в течение 30 минут. Полученные образцы вуали взвешивали.

Около 400 г образцов раствора связующего выливали в поддоны для погружения, и полученные образцы вуали аккуратно полностью погружали в соответствующие растворы связующего. Пропитанные вуали отверждали при желаемой температуре в течение требуемых периодов времени. Затем измеряли содержание связующего и определяли его прочность сцепления.

Прочность сцепления соответствующих отвержденных пропитанных связующим вуалей определяли с помощью тензометрического устройства (M350-10CT). Для каждого испытания отвержденную A4-вуаль, пропитанную связующим, разрезали на 8 равных полос. Каждая полоса испытывалась отдельно с использованием датчика веса 50 кг (DBVMTCL-50 кг) с автоматизированной скоростью тестирования 10 мм/мин, контролируемой программным обеспечением winTest Analysis. Пластины для определения прочности на разрыв стеклянной вуали были прикреплены к испытательной машине, чтобы обеспечить зазор 100 мм между пластинами. Образцы располагались вертикально в захватах; и сила стремилась к нулю. Программное обеспечение оценивало различные параметры, такие как максимальное усилие на пике, нагрузка на пике и напряжение на пике, и данные представлены как среднее число для 8 образцов со стандартным отклонением. Средняя максимальное усилие на пике или нагрузка на



пике определяется как прочность сцепления.

#### Оценка стабильности при воздействии атмосферных условий

Для стерилизации отвержденных образцов вуалей, пропитанных связующим, для последующего испытания на прочность использовалась автоклавная система с электронным управлением (сосуд высокого давления). Отвержденные связующие пропитанные вуали помещали в автоклав (J8341, сосуд: PVO2626 с соответствующим предохранительным клапаном, блокировкой дверей и интегрированной трубопроводной системой). Образцы обрабатывали при влажности 90% и при температуре в интервале от 40 °C до 110 °C (полный цикл) при давлении до 2,62 бар в течение 3 часов. Образцы полностью высушивались, чтобы обеспечить отсутствие влаги на вуалях. Образцы, обработанные в автоклаве, испытывали на прочность сцепления с помощью тензометрического устройства (M350-10СТ), описанного выше, и результаты сравнивались с результатами для необработанных образцов.

#### Динамический механический анализ (DMA)

Фильтровальный картон, пропитанный связующим, Whatman™ 3 (номер по каталогу 1003-150) с размером 35 мм x 10 мм x 0,36 мм были приготовлены с 100 г предварительно смешанных водных растворов связующего с содержанием твердых веществ 20%. Пропитанные связующим фильтровальные полосы выдерживали при температуре окружающей среды (~ 22°C) в течение примерно одного часа для начальной сушки. Затем каждую полосу осторожно устанавливали на держатель образца DMA. Тесты DMA выполнялись в режиме двойного кантилевера с использованием двух частот (например, 1 Гц и 10 Гц) при 1 °C/мин. Напряжение измерялось как функция от температуры сканирования, а результаты представлены на Фиг. 3-4.

#### Пример 1:

Определение потери массы твердых веществ связующего при отверждении при 140°C в течение 2 часов, как представлено в Таблице 1. Водные связующие композиции (растворы), полученные выше, доводят до содержания твердых веществ 22,5%. Около 12 г раствора помещали в алюминиевую чашку Петри, которую выдерживали в печи при 140°C в течение 2 часов. Было измерено теоретическое и экспериментальное содержание твердых веществ и рассчитаны потери твердых веществ. Связующие композиции включают крахмал в виде полисахарида, соединение азетидиния в качестве сшивающего средства, акрилаты (HEMA: 2-гидроксиэтилметакрилат или DEGDMA: ди(этиленгликоля) диметакрилата) в качестве дополнительного сшивающего средства, и ABCN (1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил) в качестве инициатора радикальной полимеризации.

Таблица 1.

Связующие материалы	Композиции	Потеря твердых веществ (%)
Stadex79/CA1025	90/10	2.4
Stadex79/CA1025/HEMA/ABCN	80/10/10/1	0.12
Stadex79/CA1025	85/15	1.7
Stadex79/CA1025/HEMA/ABCN	75/15/10/1	0.003
Stadex79/CA1025	80/20	3.49
Stadex79/CA1025/HEMA/ABCN	70/20/10/1	3.49
Stadex79/CA1025/DEGDMA/ABCN	70/20/10/1	10.04

#### Пример 2:

Кинетическую оценку отверждения проводили при 160°C для связующих композиций из Stadex79/CA1025/DEGDMA/ABCN: 70/20/10/1, как представлено на Фиг. 1, для пяти повторений со стандартным отклонением. Получали связующую композицию, и

измеряли жесткость соответствующего образца согласно методике, описанной в предшествующей части.

### Пример 3:

Кинетическую оценку отверждения проводили при 160°C для связующих композиций из Stalex79/CA1025/DEGDMA/ABCN: 70/20/10/1, как представлено на Фиг. 2, для пяти повторений со стандартным отклонением. Связующую композицию получали, как описано в предшествующей части.

В примерах 2 и 3 некоторые образцы подвергают дополнительной стадии, например, УФ-излучение в течение 5 минут, чтобы усилить отверждение, и результаты сравниваются с соответствующим не подвергнутым излучению образцом. Оказалось, что связующая композиция показывает хорошее время отверждения в диапазоне 3 - 5 минут. Кроме того, отверждение может быть усилено УФ-излучением до отверждения под воздействием температуры.

### Пример 4:

Анализ прочности сцепления различных связующих композиций моносахарида (например, моногидрат декстрозы, DMH), дисахарида (моногидрат мальтозы, мальтоза МН) и полисахарида (мальтодекстрин, от 3 до 19 сахаридных единиц) и их комбинации с крахмалом (stalex 79), CA1025, НЕМА, с или без ABCN, представлен. Механические испытания проводились на отвержденных (180°C в течение 15 минут) образцах вуали в сухих условиях, как для не подвергнутых воздействию атмосферных условий, так и для подвергнутых воздействию атмосферных условий вуалей, и результаты представлены со стандартным отклонением для основе восьми повторов, как показано в таблице 2.

Таблица 2.

Композиции	Не подвергнутые воздействию атмосферных условий вуали		Подвергнутые воздействию атмосферных условий вуали	
	Средняя прочность сцепления (Н)	Стандартное отклонение (+/-)	Средняя прочность сцепления (Н)	Стандартное отклонение (+/-)
DMH/CA1025: 80/20	65.64	13.61	68.61	11.13
DMH/CA1025/НЕМА/ABCN: 70/20/10/1	70.17	17.09	70.45	7.23
МальтозаМН/CA1025: 80/20	89.17	17.95	75.19	16.68
Мальтоза МН/CA1025 /НЕМА/ABCN: 70/20/10/1	82.63	11.52	70.56	9.71
Мальтодекстрин/CA1025: 80/20	104.31	7.62	104.67	8.39
Мальтодекстрин/CA1025/НЕМА/ABCN: 70/20/10/1	100.40	9.70	100.75	7.45
Stalex79/DMH/CA1025/НЕМА/ABCN: 50/20/20/10/1	109.13	14.10	102.04	14.19
Stalex79/МальтозаМН/CA1025 /НЕМА/ABCN : 50/20/20/10/1	103.49	10.06	97.57	5.40
Stalex79/Мальтодекстрин /CA1025/НЕМА/ABCN: 50/20/20/10/1	112.16	5.94	99.48	8.53

### Пример 5:

Проводили анализ прочности сцепления различных связующих композиций, содержащих крахмал, сшивающее средство на основе азетидиния (CA1025), с акрилатом или без него (НЕМА) и инициатор радикальной полимеризации (ABCN или  $\text{Ce}^{4+}$ ). Прочность сцепления определяется как максимальное усилие, при котором образцы пропитанной отвержденной вуали разрушаются. Результаты показаны для образцов вуали, не подвергнутых воздействию атмосферных условий, и образцов вуали, подвергнутых воздействию атмосферных условий. Эти пропитанные вуали отверждали при желаемой температуре (например, 180°C) в течение 15 минут, и механические испытания проводили в сухих условиях. Результаты представлены со стандартным

отклонением на основе шестнадцати повторений, как показано в таблице 3. Композиции согласно настоящему изобретению показывают высокую прочность сцепления для всех образцов. Отмечается, что прочность сцепления либо оставалась в том же диапазоне в пределах статистического отклонения, либо улучшалась после воздействия

атмосферных условий.

**Таблица 3.**

Композиции	Не подвергнутые воздействию атмосферных условий образцы вуали		Подвергнутые воздействию атмосферных условий образцы вуали	
	Средняя прочность сцепления (Н)	Стандартное отклонение (+/-)	Средняя прочность сцепления (Н)	Стандартное отклонение (+/-)
Stadex79/CA1025: 92.5/7.5	81.27	5.70	91.82	5.28
Stadex79/CA1025: 90/10	84.81	7.84	95.90	9.52
Stadex79/CA1025: 87.5/12.5	95.09	7.46	---	---
Stadex79/CA1025/Ce <sup>4+</sup> : 87.5/12.5/1	94.01	9.24	---	---
Stadex79/CA1025: 85/15	102.79	14.36	---	---
Stadex79/CA1025/ Ce <sup>4+</sup> : 85/15/1	99.84	13.08	---	---
Stadex79/CA1025: 80/20	92.42	9.65	95.17	7.83
Stadex79/CA1025/HEMA: 70/20/10	94.67	9.55	98.32	13.29
Stadex79/CA1025/HEMA/ ABCN: 82.5/7.5/10/1	84.39	6.59	92.06	8.53
Stadex79/CA1025/HEMA/ ABCN: 80/10/10/1	94.58	9.39	98.97	9.99
Stadex79/CA1025/HEMA/ ABCN: 70/20/10/1	100.08	14.36	90.62	5.24

**Пример 6:**

Анализ напряжения по DMA проводили для связующих композиций, содержащих Stadex79/CA1025:85/15, Stadex79/CA1025/HEMA/ABCN: 75/15/10/1, как представлено на Фиг. 3А и Фиг. 3В, соответственно. Результаты показывают значительно более высокое напряжение в случае второй композиции (Фиг. 3В) по сравнению с первой композицией (Фиг. 3А). Аналогичные результаты были получены для композиции, содержащей Stadex79/CA1025/HEMA/ABCN при соотношении 70/20/10/1 (Фиг. 4В) по сравнению с Stadex79/CA1025 при соотношении 80/20 (смотрите Фиг. 4 А).

**Пример 7:**

Эксперимент согласно Примеру 5 повторяли с различными крахмалами, за исключением того, что температура отверждения составляла 190°C, и время отверждения составляло 10 минут. Полученные данные показаны в приведенных далее таблицах.

Композиции	Прочность сцепления вуали			
	Средняя при сухих условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-	Средняя при влажных условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-
Stadex125/CA1025: 80/20	98.46	8.12	77.72	12.44
Stadex125/CA1025: 75/25	95.90	10.47	85.33	6.44
Stadex125/CA1025: 70/30	94.37	7.88	85.82	6.21
Stadex125/CA1025: 65/25/10/1	100.38	5.96	83.69	6.45

Композиции	Прочность сцепления вуали			
	Средняя при сухих условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-	Средняя при влажных условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-
Stadex201/CA1025: 80/20	107.87	14.38	97.57	5.86
Stadex201/CA1025: 75/25	109.39	12.91	104.68	7.22

Stadex201/CA1025: 70/30	118.29	6.80	92.43	3.12
Stadex201/CA1025: 65/25/10/1	95.22	4.23	85.63	10.44

5

Композиции	Прочность сцепления вуали			
	Средняя при сухих условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-	Средняя при влажных условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-
Ethylex2005S/CA1025: 80/20	101.02	9.07	93.69	12.13
Ethyles2005S/CA1025: 75/25	98.31	5.57	83.41	9.31
Ethyles2005S /CA1025: 70/30	97.85	5.26	91.19	6.94
Ethyles2005S /CA1025: 65/25/10/1	90.27	7.70	91.12	8.97

10

15

Композиции	Прочность сцепления вуали			
	Средняя при сухих условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-	Средняя при влажных условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-
Ethylex2040/CA1025: 80/20	112.27	9.55	89.37	8.97
Ethyles2040/CA1025: 75/25	112.06	8.42	76.99	8.52
Ethyles2040/CA1025: 70/30	102.21	8.65	85.13	8.34
Ethyles2040/CA1025: 65/25/10/1	93.58	7.11	80.64	5.49

20

25

Композиции	Прочность сцепления вуали			
	Средняя при сухих условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-	Средняя при влажных условиях (Н)	Стандартное отклонение +/-
Ethylex2095/CA1025: 80/20	91.62	3.99	87.38	8.07
Ethyles2095/CA1025: 75/25	101.25	14.15	79.37	5.64
Ethyles2095/CA1025: 70/30	109.23	7.76	82.57	9.70
Ethyles2095/CA1025: 65/25/10/1	109.62	5.81	7574	6.85

30

В приведенных выше примерах используются коммерчески доступные крахмалы, как указано выше. Как показано ниже с помощью измерений вязкости, крахмалы Stadex представляют собой крахмалы с низкой молекулярной массой, крахмалы Ethylex 2040 и 2095 являются крахмалами с более высокой молекулярной массой.

35

**Таблица 6: Измерение вязкости модифицированных крахмалов.**

Вязкость измеряли, применяя вискозиметр DV-II + Pro Brookfield LV. Все измерения были сделаны при постоянной температуре.

40

45

Название крахмала	Концентрация (мас.%)	Температура (°C)	Значение вязкости (сПз)	Комментарии
Stadex 79	20	35	6.67	
Stadex 125	20	35	8.40	
Stadex 201	20	35	4.17	
Крахмал Ethylex 2005S	15	35	67	
Крахмал Ethylex 2005S	20	35	275	
Крахмал Ethylex 2040	20	35	xxx	Вязкость выше максимального предела обнаружения устройство
Крахмал Ethylex 2040	15	35	9900	Весьма вязкий
Крахмал Ethylex 2095	20	35	xxx	Вязкость выше максимального предела обнаружения устройство

Крахмал Ethylex 2095	15	35	xxx	Вязкость выше максимального предела обнаружения устройство
Крахмал Ethylex 2095	10	70	>101,000	Весьма вязкий (ниже 70 °C устройство не обнаруживает).

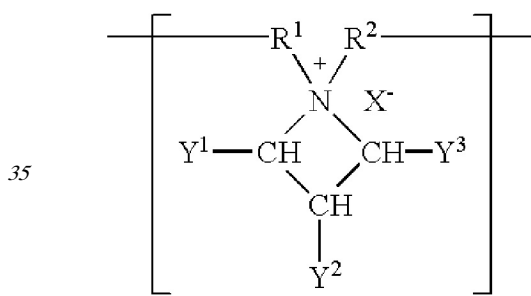
5

## (57) Формула изобретения

1. Набор субстанций, содержащий (i) изоляционный продукт, содержащий связанный набор волоконных материалов, содержащих минеральные волокна, синтетические волокна или природные волокна, или (ii) композитные древесные плиты, содержащие целлюлозные частицы или целлюлозный листовой материал, связанные вместе отверждаемой связующей композицией, содержащей моносахарид и/или полисахарид и сшивающее средство на основе азетидиния и возможно продукт реакции, полученный в результате сшивания между полисахаридом и сшивающим средством на основе азетидиния, или связующим, полученным посредством воздействия условиями отверждения на водную отверждаемую связующую композицию, содержащую моносахарид и/или полисахарид и сшивающее средство на основе азетидиния и возможно продукт реакции, полученный в результате сшивания между полисахаридом и сшивающим средством на основе азетидиния, где массовое соотношение на основе сухой массы моносахарида и/или полисахарида и сшивающего средства на основе азетидиния составляет от 99/1 до 60/40.

2. Набор субстанций по п. 1, в котором полисахарид содержит по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере 4, сахаридные единицы и до 106 сахаридных единиц, предпочтительно до 10000 сахаридных единиц, более предпочтительно до 5000 или даже 3000 сахаридных единиц, и может быть выбран из природных источников, включая, но без ограничения к этому, частично гидролизованную или полностью гидролизованную целлюлозу, ее производные, хитин, неочищенный крахмал и производные крахмала.

3. Набор субстанций по п. 1 или 2, в котором сшивающее средство на основе азетидиния состоит из по меньшей мере двух мономерных единиц, предпочтительно представляет собой полиазетидиний формулы



в которой R1 может представлять собой C1–C25 алкандиил, предпочтительно C1–C10 алкандиил или C1–C5 алкандиил, возможно замещенный гидроксильной группой, карбоксильной функциональной группой или амином,

R2 независимо может представлять собой R1 или -R3-NH-C(O)-R4-, причем R3 и R4 независимо представляют собой C1–C25 алкандиил, предпочтительно C1–C10 алкандиил или C1–C5 алкандиил,

причем Y1 и Y3 представляют собой H или C1–C5 алкильную группу, возможно замещенную гидроксильной группой, амином или карбоксильной группой,

причем Y2 представляет собой OH или независимо представляет собой Y1,

причем X- представляет собой галогенный противоион;

более конкретно продукт с кодом CA1025.

4. Набор субстанций по любому из пп. 1-3, в котором массовое соотношение на основе сухой массы моносахарида и/или полисахарида и сшивающего средства на основе азетидиния составляет от 98/2 до 70/30, предпочтительно от 95/5 до 75/25.

5. Набор субстанций по любому из пп. 1-4, в котором связующая композиция содержит моносахарид и/или полисахарид, сшитый сшивающим средством на основе азетидиния, и дополнительно содержит сшивающее средство, способное подвергаться радикальной полимеризации, и возможно инициатор свободнорадикальной полимеризации.

6. Набор субстанций по любому из пп. 1-5, в котором сшивающее средство, способное подвергаться радикальной полимеризации, выбирают из многоосновных карбоновых кислот, акриламида, метакриламида, акрилата, акриловых кислот и их солей, акрилонитрила, бисфенилакриловых смол, углеводных мономеров, фторированных акриловых смол, малеимида и их смесей, для инициации дальнейших реакций сшивания между сахаридными остатками и сшивающим средством.

7. Набор субстанций по любому из пп. 5 или 6, в котором дополнительное сшивающее средство содержится в интервале 1-40 мас.% от общей сухой массы связующая композиция.

8. Набор субстанций по любому из пп. 5 или 7, в котором инициатор выбирают из неорганических пероксидов, органических пероксидов, восстанавливающих средств, азосоединений, окислительно-восстановительных инициаторов, фотоинициаторов и их смесей, и он содержится в связующей композиции в интервале 0,05–5 мас.%, предпочтительно более 1%, предпочтительно менее 2 мас.%, на основе сухой массы связующей композиции.

9. Набор субстанций по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащий связывающие средства, красители, противогрибковые средства, бактерицидные средства, гидрофобы или наночастицы, полученные из неорганических веществ, таких как оксиды металлов, предпочтительно  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $CaCO_4$ , или наноглины, монтмориллонит, бентонит, каолинит, гекторит и галлуазит или органически-модифицированные наноглины и их смеси.

10. Набор субстанций по любому из пп. 1–9, содержащий изоляционный продукт, содержащий волоконный материал, такой как минераловатный мат.

11. Набор субстанций по любому из пп. 1–9, содержащий композитную древесную плиту, такую как древесно-волоконная плита, древесно-стружечная плита или фанера.

12. Способ получения набора субстанций, содержащего (i) изоляционный продукт, содержащий связанный набор волоконных материалов, содержащих минеральные волокна, синтетические волокна или природные волокна, или (ii) композитные древесные плиты, содержащие целлюлозные частицы или целлюлозный листовой материал, по п. 1, включающий (i) обеспечение (a) моносахарида и/или полисахарида, (ii) обеспечение подходящих количеств (b) сшивающего средства на основе азетидиния, (iii) последовательное или одновременное нанесение (a) и (b), возможно в виде водной композиции, содержащей (a) и (b), и возможно (a), сшитого посредством (b), на волокнистый материал или целлюлозные частицы или листовой материал с получением просмоленного материала, и (v) воздействие на полученный просмоленный материал условиями отверждения и обеспечение испарения избытка воды.

13. Способ по п. 12, включающий последовательное или одновременное нанесение на волокнистый материал, или целлюлозные частицы, или листовой материал водной композиции, содержащей (a), сшитый посредством (b), и (c) сшивающее средство,

способное подвергаться радикальной полимеризации, и возможно (d) инициатор свободнорадикальной полимеризации, возможно в виде единой водной композиции, с получением просмоленного материала, возможно позволяя происходить сшиванию, и воздействию на полученную водную композицию условиями отверждения и обеспечение

5 испарения избытка воды.

14. Способ по п. 12 или 13, в котором сшивание между (a) и (b) и возможно дополнительное сшивание с (c), возможно в присутствии (d), может осуществляться при температуре в интервале от температуры окружающей среды (от 10 до 25°C) до 200°C, предпочтительно 40–95°C, в ходе требуемого периода времени для получения

10 сшитого материала.

15. Способ по пп. 12, 13 или 14, в котором сшивание между (a) и (b) может осуществляться посредством радикальной инициации.

16. Способ по любому из пп. 12-15, в котором полученный просмоленный материал подвергают облучению с последующим отверждением под воздействием температуры.

15 17. Способ по любому из пп. 12-16, в котором отверждение под воздействием температуры может происходить при температуре в интервале от 90 - 200°C, предпочтительно выше 140°C, более предпочтительно ниже 190°C, как правило от 160 от 180°C.

18. Водная связующая композиция для получения набора субстанций, содержащего

20 (i) изоляционный продукт, содержащий связанный набор волоконных материалов, содержащих минеральные волокна, синтетические волокна или природные волокна, или (ii) композитные древесные плиты, содержащие целлюлозные частицы или целлюлозный листовой материал, по п. 1, содержащая моносахарид и/или полисахарид, сшитые сшивающим средством на основе азетидиния, и сшивающее средство, способное

25 подвергаться радикальной полимеризации, и возможно инициатор свободнорадикальной полимеризации.

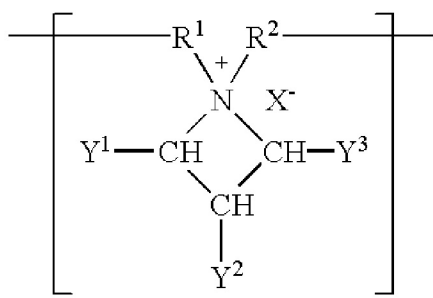
19. Водная связующая композиция по п. 18, в которой сшивающее средство, способное подвергаться радикальной полимеризации, выбирают из многоосновных карбоновых кислот, акриламида, метакриламида, акрилата, акриловых кислот и их солей,

30 акрилонитрила, бисфенилакриловых смол, углеводных мономеров, фторированных акриловых смол, малеимида и их смесей.

20. Водная связующая композиция по любому из пп. 18 или 19, в которой полисахарид содержит по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере 4 сахаридные единицы и до 106 сахаридных единиц, предпочтительно до 10000 сахаридных единиц, более

35 предпочтительно до 5000 или даже 3000 сахаридных единиц, и может быть выбран из природных источников, включая, но без ограничения к этому, частично гидролизованную или полностью гидролизованную целлюлозу, ее производные, хитин, неочищенный крахмал и производные крахмала.

21. Водная связующая композиция по любому из пп. 18–20, в которой сшивающее средство на основе азетидиния состоит из по меньшей мере двух мономерных единиц, предпочтительно представляет собой полиазетидиний формулы



в которой R1 может представлять собой C1–C25 алкандиил, предпочтительно C1–C10 алкандиил или C1–C5 алкандиил, возможно замещенный гидроксильной группой, карбоксильной функциональной группой или амином,

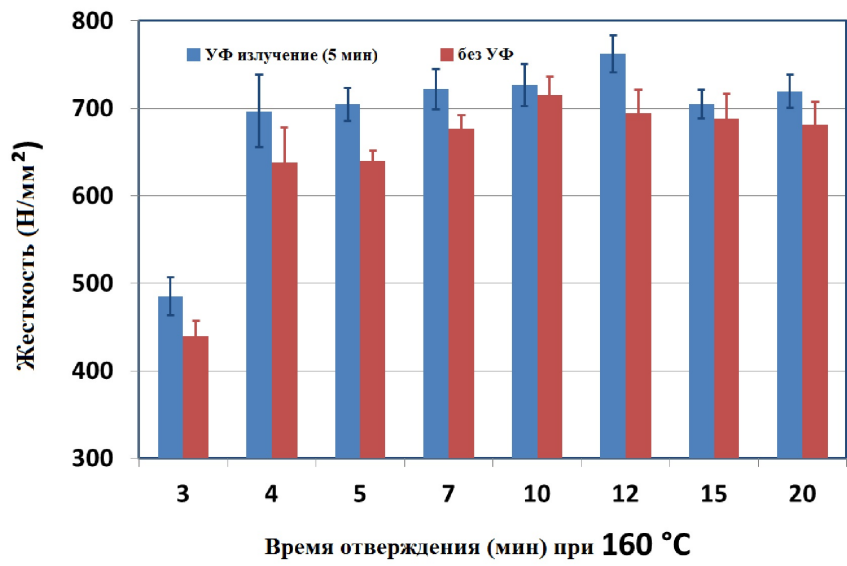
R2 независимо может представлять собой R1 или -R3-NH-C(O)-R4-, причем R3 и R4 независимо представляют собой C1-C25 алкандиил, предпочтительно C1-C10 алкандиил или C1–C5 алкандиил,

причем Y1 и Y3 представляют собой H или C1-C5 алкильную группу, возможно замещенную гидроксильной группой, амином или карбоксильной группой, причем Y2 представляет собой OH или независимо представляет собой Y1, причем X- представляет собой галогенный противоион; более конкретно продукт с кодом CA1025.

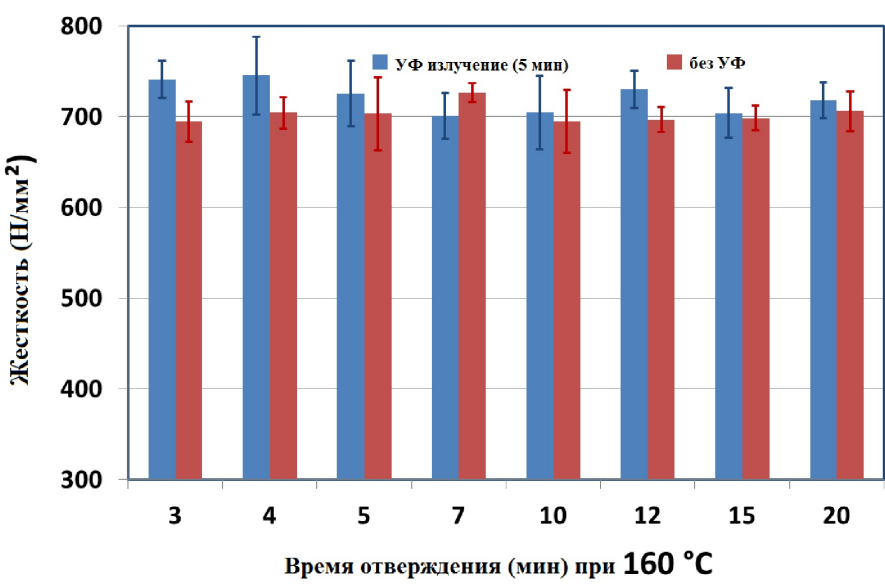
22. Водная связующая композиция по любому из пп. 18-21, в которой инициатор выбирают из неорганических пероксидов, органических пероксидов, восстанавливающих средств, азосоединений, окислительно-восстановительных инициаторов, фотоинициаторов и их смесей, и он содержится в связующей композиции в интервале 0,05-5 мас.%, предпочтительно более 1%, предпочтительно менее 2 мас.%, на основе сухой массы связующей композиции.



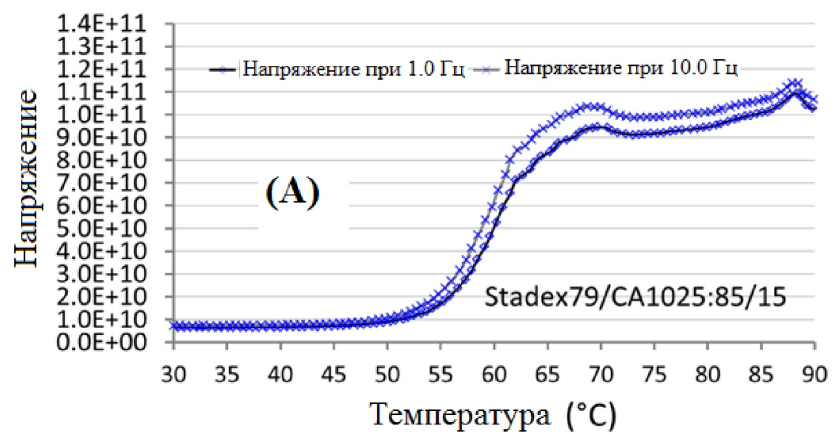
Фиг. 1



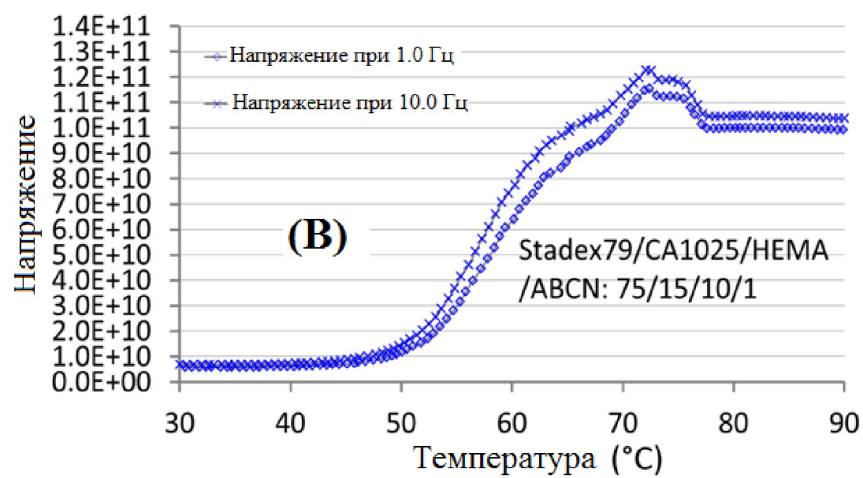
Фиг. 2



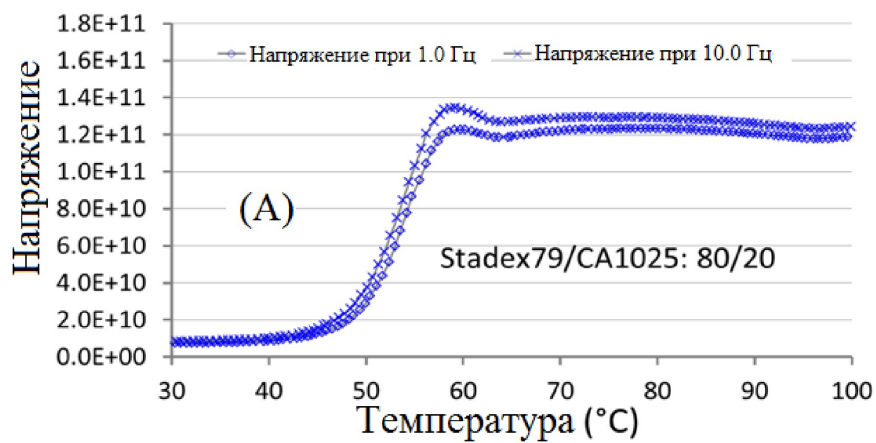
Фиг. 3 А.



Фиг. 3 В.



Фиг. 4 А.



Фиг. 4 В.

