



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105176461 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201510598949.0

(22)申请日 2006.07.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105176461 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据

60/702,456 2005.07.26 US

60/743,071 2005.12.22 US

(62)分案原申请数据

200680035430.0 2006.07.26

(73)专利权人 可耐福保温材料有限公司

地址 美国印第安纳

(72)发明人 B·L·斯韦福特 许瑞建

R·E·凯塞尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 宁家成

(51)Int.Cl.

C09J 161/20(2006.01)

C09J 167/00(2006.01)

C03C 25/32(2018.01)

审查员 李洁

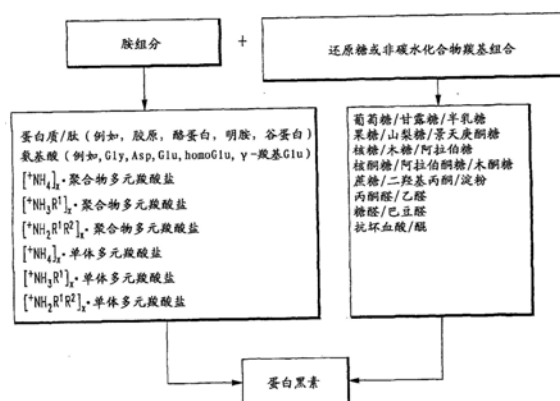
权利要求书1页 说明书42页 附图6页

(54)发明名称

粘结剂和由其制备的材料

(57)摘要

在非集合或松散集合物质中产生或促进粘结力的粘结剂。该粘结剂包含：包括(i)胺和(ii)碳水化合物的梅拉德反应物；任选地，含硅化合物和/或缓蚀剂。



1. 一种制备木纤维板的方法,该方法包括:
 - 提供一堆松散的纤维素物质;
 - 制备包含胺反应物和碳水化合物反应物的未固化含水粘结剂溶液,其中所述胺反应物是梅拉德反应中的反应物,并且是式 $\text{NH}_2\text{-R}^1$ 的非蛋白质伯胺,其中 R^1 是任选被选自至少一个氨基和至少一个氨基烷基的基团取代的烷基且其中 R^1 不包含仲胺基团,并且其中所述碳水化合物反应物是梅拉德反应中的反应物,并且以一种或多种还原糖、能够在热固化条件下就地产生一种或多种还原糖的碳水化合物或它们的组合的形式存在在所述含水粘结剂溶液中;
 - 将所述未固化的粘结剂布置在所述松散的纤维素物质上;和
 - 随后固化所述粘结剂以产生木纤维板。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述纤维素物质包含选自纤维素纤维、刨花和锯削的材料。
3. 权利要求1所述的方法,进一步包括在加热的压盘间压制在其上面已经布置了未固化的粘结剂的所述松散的纤维素物质和在所述加热的压盘间固化所述粘结剂。
4. 权利要求1所述的方法,其中所述粘结剂的固化基本上由梅拉德反应构成。
5. 权利要求1所述的方法,其中所述未固化含水粘结剂溶液基本上由以下组分组成:
 - (i) 所述式 $\text{NH}_2\text{-R}^1$ 的胺反应物, (ii) 至少一种所述碳水化合物反应物, (iii) 任选的一种或多种非碳水化合物多羟基化合物,和 (iv) 任选的一种或多种添加剂。
6. 权利要求1所述的方法,其中所述未固化含水粘结剂溶液由以下组分组成: (i) 所述式 $\text{NH}_2\text{-R}^1$ 的胺反应物, (ii) 至少一种所述碳水化合物反应物, (iii) 任选的一种或多种非碳水化合物多羟基化合物,和 (iv) 任选的一种或多种添加剂。
7. 权利要求1所述的方法,其中所述碳水化合物反应物包括单糖还原糖,该单糖还原糖包括下列中至少一种:右旋糖、木糖、果糖和二羟基丙酮。
8. 权利要求1所述的方法,其中所述含水粘结剂溶液具有碱性pH。
9. 权利要求1所述的方法,其中与所述纤维素物质接触的粘结剂被脱水和随后固化。
10. 权利要求1所述的方法,其中所述粘结剂溶液不含甲醛。
11. 权利要求1所述的方法,其中所述粘结剂的固化产生不溶于水的蛋白黑素。

粘结剂和由其制备的材料

[0001] 本申请是申请日为2006年7月26日、提交日为2012年7月27日、申请号为201210263009.2、发明名称为“粘结剂和由其制备的材料”的中国发明专利申请的分案申请。上述申请号为201210263009.2的中国发明专利申请是申请日2006年7月26日、申请号200680035430.0、发明名称“粘结剂和由其制备的材料”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请依据35U.S.C. §119(e) 要求于2005年7月26日提交的美国临时申请序列号60/702,456、和于2005年12月22日提交的美国临时申请序列号60/743,071的权益,该两篇文献的公开内容据此在此引入作为参考。

[0004] 发明背景

[0005] 粘结剂可用于由非集合或松散集合的物质制造材料。例如,粘结剂能够使两个或更多个表面成为一体。粘结剂可以广泛地分为两个主类:有机和无机粘结剂,其中该有机材料再细分成动物、植物和合成来源的那些。粘结剂的另一种分类方法基于这些化合物的化学性质:(1)蛋白质或蛋白质衍生物;(2)淀粉、纤维素或胶料和它们的衍生物;(3)热塑性合成树脂;(4)热固性合成树脂;(5)天然树脂和沥青;(6)天然和合成橡胶和(7)无机粘结剂。粘结剂还可以根据它们所用于的目的分类:(1)粘结刚性表面,如硬质塑料,和金属;和(2)粘结挠性表面,尤其如软质塑料和薄金属片材等。

[0006] 热塑性粘结剂包括各种聚合材料如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇及其它聚乙烯基树脂;聚苯乙烯树脂;丙烯酸和甲基丙烯酸酯树脂;氰基丙烯酸酯;和各种其它合成树脂如聚异丁烯聚酰胺、courmaroneidene产物和硅氧烷。这些热塑性粘结剂可以具有持久的可溶性和可熔性以致它们在应力下蠕变和当受热时软化。它们可用于制造各种产品,例如胶带。

[0007] 热固性粘结剂包括各种苯酚-醛、脲-醛、蜜胺-醛,及其它缩聚材料如呋喃树脂和聚氨酯树脂。热固性粘结剂的特征在于:可以通过利用热或催化作用转变成不溶和不熔的材料。包含苯酚-、间苯二酚-、脲-、蜜胺-甲醛,苯酚糠醛等的粘结剂组合物可用于粘结织物、塑料、橡胶和许多其它材料。

[0008] 如上所指出,粘结剂可用于由非集合或松散集合的物质制造材料。因此,能够起粘结剂作用的组合物是合乎需要的。

[0009] 发明概述

[0010] 根据本发明一个示例性实施方案的固化或未固化的粘结剂可以包含以下特征中的一种或多种或它们的组合。此外,根据本发明的材料可以包含以下特征中的一种或多种或它们的组合:

[0011] 首先,应理解的是,本发明的粘结剂可以用于各种制造应用以在非集合或松散集合物质的汇集物中产生或促进粘结力。汇集物包括两种或更多种组分。该粘结剂在该汇集物的至少两种组分中产生或促进粘结力。例如,本发明的粘结剂能够将物质的汇集物固定在一起以致该物质按抵抗分离的方式粘附。本文描述的粘结剂可以用于制造任何材料。

[0012] 本发明粘结剂的一个潜在特征是它们是无甲醛的。因此,该粘结剂布置于其上的

材料也可以是无甲醛的(例如,玻璃纤维)。此外,本发明粘结剂与其它已知的粘结剂相比可以具有降低的三甲胺含量。

[0013] 至于本发明粘结剂的化学成分,它们可以包括酯和/或聚酯化合物。粘结剂可以包括与植物油如大豆油结合的酯和/或聚酯化合物。另外,粘结剂可以包括与有机酸的钠盐结合的酯和/或聚酯化合物。粘结剂可以包括无机酸的钠盐。粘结剂还可以包括有机酸的钾盐。此外,粘结剂可以包括无机酸的钾盐。所述粘结剂可以包括与粘土添加剂,如蒙脱土结合的酯和/或聚酯化合物。

[0014] 另外,本发明的粘结剂可以包括梅拉德 (Maillard) 反应的产物。例如,参见图2。如图2所示,梅拉德反应产生蛋白黑素,即结构不同的高分子量、呋喃环和含氮的聚合物,这取决于反应物和它们的制备条件。蛋白黑素显示随加热温度和加热时间而增加的C:N比例、不饱和度和化学芳香性。(参见,Ames,J.M.的“The Maillard Browning Reaction-an update,”Chemistry and Industry (Great Britain),1988,7,558-561,该文献的公开内容据此在此引入作为参考)。因此,本发明的粘结剂可以经由梅拉德反应制得并因此包含蛋白黑素。应理解的是,本发明的粘结剂可以包含蛋白黑素,或其它梅拉德反应产物,该产物通过单独的方法产生然后简单地添加到构成该粘结剂的组合物中。该粘结剂中的蛋白黑素可以是水不溶性的。此外,该粘结剂可以是热固性粘结剂。

[0015] 制备蛋白黑素的梅拉德反应物可以包括与还原糖碳水化合物反应物起反应的胺反应物。例如,单体多元羧酸的铵盐可以与以下物质起反应:(i) 呈其醛糖或酮糖形式的单糖或(ii) 多糖,或(iii) 它们的结合物。在另一个变体中,聚合物多元羧酸的铵盐可以与以下物质接触:(i) 呈其醛糖或酮糖形式的单糖或(ii) 多糖,或(iii) 它们的结合物。在又一个变体中,氨基酸可以与以下物质接触:(i) 呈其醛糖或酮糖形式的单糖,或(ii) 多糖或(iii) 它们的结合物。而且,肽可以与以下物质接触:(i) 呈其醛糖或酮糖形式的单糖或(ii) 多糖,或(iii) 它们的结合物。此外,蛋白质可以与以下物质接触:(i) 呈其醛糖或酮糖形式的单糖或(ii) 多糖或(iii) 它们的结合物。

[0016] 还应理解的是,本发明的粘结剂可以包括在梅拉德反应的非糖变体中产生的蛋白黑素。在这些反应中,胺反应物与非碳水化合物羰基反应物接触。在一个示例性的变体中,单体多元羧酸的铵盐与非碳水化合物羰基反应物如,丙酮醛、乙醛、巴豆醛、2-呋喃甲醛、醌、抗坏血酸等接触,或与它们的结合物接触。在另一个变体中,聚合物多元羧酸的铵盐可以与非碳水化合物羰基反应物如,丙酮醛、乙醛、巴豆醛、2-呋喃甲醛、醌、抗坏血酸等接触,或与它们的结合物接触。在又一个示例性变体中,氨基酸可以与非碳水化合物羰基反应物如,丙酮醛、乙醛、巴豆醛、2-呋喃甲醛、醌、抗坏血酸等接触,或与它们的结合物接触。在另一个示例性变体中,肽可以与非碳水化合物羰基反应物如,丙酮醛、乙醛、巴豆醛、2-呋喃甲醛、醌、抗坏血酸等接触,或与它们的结合物接触。在又一个示例性变体中,蛋白质可以与非碳水化合物羰基反应物如,丙酮醛、乙醛、巴豆醛、2-呋喃甲醛、醌、抗坏血酸等接触,或与它们的结合物接触。

[0017] 本文论述的蛋白黑素可以由蛋白黑素的反应物化合物产生。将这些反应物化合物置于在碱性pH值下的水溶液中并因此不是腐蚀性的。也就是说,碱性溶液阻止或抑制了由化学分解所引起的物质如金属的腐蚀或磨损,该化学分解例如由酸造成。该反应物化合物可以包括还原糖碳水化合物反应物和胺反应物。此外,该反应物化合物可以包括非碳水化

合物羰基反应物和胺反应物。

[0018] 还应理解的是,本文描述的粘结剂可以由蛋白黑素的反应物化合物本身制成。也就是说,一旦将梅拉德反应物混合,该混合物就可以起本发明粘结剂的作用。这些粘结剂可以用来制造未固化的、无甲醛物质,如纤维材料。

[0019] 在该替代方案中,由梅拉德反应的反应物制成的粘结剂可以是固化的。这些粘结剂可用来制造固化的无甲醛物质,如纤维组合物。这些组合物是耐水的,并且如上所指出,包括水不溶性蛋白黑素。

[0020] 应理解的是,本文描述的粘结剂可以用于由非集合或松散集合的物质的汇集物制造产品。例如,这些粘结剂可以用来制造纤维产品。这些产品可以由织造或非织造纤维制成。该纤维可以是耐热或非耐热的纤维或它们的结合物。在一个示例性的实施方案中,粘结剂用来粘结玻璃纤维以制造玻璃纤维产品。在另一个示例性的实施方案中,粘结剂用来制造纤维素组合物。对于纤维素组合物,粘结剂可用来粘结纤维素物质以制造,例如,具有合乎需要的物理性能(例如,机械强度)的木纤维板。

[0021] 本发明的一个实施方案涉及由非集合或松散集合的物质的汇集物制造产品的方法。使用该方法的一个实例是制造玻璃纤维。然而,如上所指出,该方法可以用于制造任何材料,只要当使用时该方法产生或促进了粘结力。该方法可以包括让所述纤维接触可热固化的含水粘结剂。该粘结剂可以包括(i)多元羧酸的铵盐反应物和(ii)还原糖碳水化合物反应物。这两种反应物是蛋白黑素的反应物(即,这些反应物当在引发梅拉德反应的条件反应时产生蛋白黑素)。该方法还可以包括从与该纤维接触的粘结剂中除去水(即,该粘结剂是脱水的)。该方法还可以包括将与该玻璃纤维接触的粘结剂固化(例如,将该粘结剂热固化)。

[0022] 使用这一方法的另一个实例是制造纤维素材料。该方法可以包括让所述纤维素材料(例如,纤维素纤维)接触可热固化的含水粘结剂。该粘结剂可以包括(i)多元羧酸的铵盐反应物和(ii)还原糖碳水化合物反应物。如上所指出,这两种反应物是蛋白黑素的反应物化合物。该方法还可以包括从与该纤维素材料接触的粘结剂中除去水。如前所述,该方法还可以包括将该粘结剂固化(例如,热固化)。

[0023] 该粘结剂的一种使用方式是将玻璃纤维粘结在一起以致它们变得组织成玻璃纤维垫。该玻璃纤维的垫可以经加工而形成几类玻璃纤维材料中的一种,如玻璃纤维绝缘材料。在一个实例中,玻璃纤维材料可以具有按大约80wt%-大约99wt%存在的玻璃纤维。该未固化的粘结剂可以用来将玻璃纤维固定在一起。该固化的粘结剂可以用来将玻璃纤维固定在一起。

[0024] 此外,还描述了纤维产品,该纤维产品包括与纤维素纤维,如刨花或锯屑的垫中的那些纤维素纤维接触的粘结剂。该垫可以经加工而形成几类木纤维板产品中的一种。在一个变体中,该粘结剂是未固化的。在这一变体中,未固化的粘结剂可以用来将纤维素纤维固定在一起。在该替代方案中,固化的粘结剂可以用来将纤维素纤维固定在一起。

[0025] 在考虑以下示例性实施方案的详细描述后,本发明的附加特征对本领域技术人员来说将是显而易见的,所述示例性实施方案如当前领会的那样举例说明实施本发明的最佳方式。

[0026] 附图简述

[0027] 图1示出了制备蛋白黑素的许多示例性反应物；

[0028] 图2举例说明了当使还原糖与氨基化合物反应时的梅拉德反应示意图；

[0029] 图3示出了本公开内容的干燥粘结剂的一个示例性实施方案的FT-IR谱图；

[0030] 图4示出了本公开内容的固化粘结剂的一个示例性实施方案的FT-IR谱图；

[0031] 图5示出了用本公开内容的粘结剂的一个示例性实施方案制造的玻璃纤维管绝缘材料的650°F热表面性能；

[0032] 图6示出了用本公开内容的粘结剂的一个示例性实施方案制造的玻璃纤维管绝缘材料的1000°F热表面性能。

[0033] 详细描述

[0034] 尽管本发明可采用各种修改和替代形式，但是将在此详细描述特定实施方案。然而，应当理解，不存在将本发明限制到所述特殊形式的意图，而是相反，希望涵盖属于本发明精神和范围内的所有修改、等同物和替代方案。

[0035] 本文所使用的术语“无甲醛”是指粘结剂或包括粘结剂的材料由于干燥和/或固化释放小于大约1ppm甲醛。该1ppm基于被测量甲醛释放量的样品的重量。

[0036] “固化”表示粘结剂已经暴露于可引发化学变化的条件下。这些化学变化的实例包括，但不限于，粘结剂组分的(i)共价键接，(ii)氢键接，和将粘结剂中的聚合物和/或低聚物化学交联。与未固化的粘结剂相比，这些变化可以增加粘结剂的耐久性和耐溶剂性。将粘结剂固化可以引起热固性材料的形成。另外，固化可以包括蛋白黑素的产生。这些蛋白黑素可以由蛋白黑素的反应物化合物的梅拉德反应产生。此外，与未固化的粘结剂相比，固化的粘结剂可以引起汇集物中的物质之间的粘附性增加。固化可以由例如，热、电磁辐射或电子束引发。

[0037] 在其中粘结剂中的化学变化(例如聚合和交联)引起水释放的情况下，可以通过所释放的水量大于仅由于干燥产生的水量来测定固化。用来测量在干燥过程中相比于在粘结剂固化时所释放的水量的技术在本领域中是为人熟知的。

[0038] 根据上面的段落，未固化的粘结剂是还没有被固化的粘结剂。

[0039] 本文所使用的术语“碱性”表示具有大于或等于大约7的pH值的溶液。例如，溶液的pH值可以小于或等于大约10。此外，溶液可以具有大约7-大约10，或大约8-大约10，或大约9-大约10的pH值。

[0040] 本文所使用的术语“铵”包括但不限于， $^+\text{NH}_4$ 、 $^+\text{NH}_3\text{R}^1$ 和 $^+\text{NH}_2\text{R}^1\text{R}^2$ ，其中 R^1 和 R^2 各自独立地在 $^+\text{NH}_2\text{R}^1\text{R}^2$ 中被选择，并且其中 R^1 和 R^2 选自烷基、环烷基、链烯基、环烯基、杂环基、芳基和杂芳基。

[0041] 术语“烷基”是指碳原子的饱和一价链，它可以是任选支化的；术语“环烷基”是指碳原子的一价链，其一部分形成环；术语“链烯基”是指碳原子的包括至少一个双键的不饱和一价链，其可以是任选支化的；术语“环烯基”是指碳原子的不饱和一价链，其一部分形成环；术语“杂环基”是指碳和杂原子的一价链，其中该杂原子选自氮、氧和硫，该链的一部分(包括至少一个杂原子)形成环；术语“芳基”是指碳原子的芳族单环或多核环，如苯基、萘基等；术语“杂芳基”是指碳原子和至少一个选自氮、氧和硫的杂原子的芳族单环或多核环，如吡啶基、嘧啶基、咪唑基、苯并噁唑基等。应该理解的是每个烷基、环烷基、链烯基、环烯基和杂环基可以任选地被独立选择的基团取代，如烷基，卤代烷基，羟烷基，氨基烷基，羧酸和

它们的衍生物,包括酯、酰胺和腈,羟基,烷氧基,酰氧基,氨基,烷基和二烷基氨基,酰氨基,硫代等,和它们的结合。应进一步理解的是,每个芳基和杂芳基可以任选地被一个或多个独立选择的取代基,如卤素,羟基,氨基,烷基或二烷基氨基,烷氧基,烷基磺酰基,氰基,硝基等取代。

[0042] 本文所使用的术语“多元羧酸”表示二羧酸、三羧酸、四羧酸、五羧酸和类似的单体多元羧酸,和它们的酸酐,以及结合物,以及聚合物多元羧酸,它们的酸酐,共聚物和结合物。在一个方面中,多元羧酸铵盐反应物是足够非挥发性的以使其能够保留下来以与梅拉德反应(下面论述)的碳水化合物反应物进行反应的能力最大化。在另一个方面中,多元羧酸铵盐反应物可以被其它化学官能团取代。

[0043] 示例性地,单体多元羧酸可以是二羧酸,包括但不限于,不饱和脂族二羧酸,饱和脂族二羧酸,芳族二羧酸,不饱和环状二羧酸,饱和环状二羧酸,它们的羟基-取代的衍生物等。或者,示例性地,多元羧酸本身可以是三羧酸,包括但不限于,不饱和脂族三羧酸,饱和脂族三羧酸,芳族三羧酸,不饱和环状三羧酸,饱和环状三羧酸,它们的羟基-取代的衍生物等。可以领会,任何此类多元羧酸可以是任选取代的,如被羟基、卤素、烷基、烷氧基等取代。在一个变体中,多元羧酸是饱和的脂族三羧酸,柠檬酸。其它适合的多元羧酸认为包括,但不限于,乌头酸,己二酸,壬二酸,丁烷四羧酸二氢化物,丁烷三羧酸,氯茵酸,柠康酸,双环戊二烯-马来酸加合物,二亚乙基三胺五乙酸,双戊烯和马来酸的加合物,乙二胺四乙酸(EDTA),完全马来酸酐改性的松香,马来酸酐改性的妥尔油脂肪酸,富马酸,戊二酸,间苯二甲酸,衣康酸,用过氧化钾氧化成醇然后成羧酸的马来酸酐改性松香,马来酸,苹果酸,中康酸,经由科尔伯-施密特反应(KOLBE-Schmidt reaction)与二氧化碳反应而引入3-4个羧基的双酚A或双酚F,草酸,邻苯二甲酸,癸二酸,琥珀酸,酒石酸,对苯二甲酸,四溴邻苯二甲酸,四氯邻苯二甲酸,四氢邻苯二甲酸,偏苯三酸,苯均三酸等,和它们的酸酐和结合物。

[0044] 示例性地,聚合物多元羧酸可以是酸,例如,聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸和类似的聚合物多元羧酸,它们的共聚物,它们的酸酐,和它们的混合物。可商购的聚丙烯酸的实例包括AQUASET-529 (Rohm&Haas, Philadelphia, PA, USA)、CRITERION 2000 (Kemira, Helsinki, Finland, Europe)、NF1 (H. B. Fuller, St. Paul, MN, USA) 和SOKALAN (BASF, Ludwigshafen, Germany, Europe)。至于SOKALAN,它是丙烯酸和马来酸的水溶性聚丙烯酸类共聚物,具有大约4000的分子量。AQUASET-529是包含用甘油交联的聚丙烯酸,还包含作为催化剂的次磷酸钠的组合物。CRITERION 2000是分子量为大约2000的聚丙烯酸偏盐(partial salt)的酸性溶液。至于NF1,它是包含羧酸官能度和羟基官能度,以及没有这两种官能度的单元的共聚物;NF1还包含链转移剂,如次磷酸钠或有机磷酸盐催化剂。

[0045] 此外,包括聚合物多元羧酸的组合物还认为可用于制备本文描述的粘结剂,如美国专利号5,318,990、5,661,213、6,136,916和6,331,350中描述的那些组合物,这些文献的公开内容据此在此引入作为参考。具体来说,在美国专利号5,318,990和6,331,350中,描述了聚合物多元羧酸、多元醇和催化剂的水溶液。

[0046] 如美国专利号5,318,990和6,331,350所述,聚合物多元羧酸包括含多于一个的侧挂羧基的有机聚合物或低聚物。聚合物多元羧酸可以是由不饱和羧酸,包括但不限于,丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸、肉桂酸、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、 α,β -亚甲基戊二酸等制备的均聚物或共聚物。或者,聚合物多元羧酸可以由不饱和酸

酐,包括但不限于,马来酸酐、衣康酸酐、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐等,以及它们的混合物制备。这些酸和酸酐的聚合方法在化学领域中是公知的。聚合物多元羧酸还可以额外地包括上述不饱和羧酸或酸酐中的一种或多种和一种或多种乙烯基化合物的共聚物,所述乙烯基化合物包括但不限于,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基甲基醚、乙酸乙烯酯等。这些共聚物的制备方法是本领域中公知的。聚合物多元羧酸可以包括聚丙烯酸的均聚物和共聚物。聚合物多元羧酸,尤其是聚丙烯酸聚合物的分子量可以小于10000,小于5000,或大约3000或更低。例如,分子量可以是2000。

[0047] 如美国专利号5,318,990和6,331,350所述,多元醇(在包括聚合物多元羧酸的组合物中)包含至少两个羟基。该多元醇应该是足够非挥发性的以致它将基本上保留下来,用于在加热和固化操作过程中与组合物中的聚合物多元羧酸起反应。多元醇可以是分子量小于大约1000的带有至少两个羟基的化合物,例如乙二醇、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、蔗糖、葡萄糖、间苯二酚、儿茶酚、焦棓酚、乙醇酸化脲(glycollated urea)、1,4-环己烷二醇、二乙醇胺、三乙醇胺和某些反应性多元醇,例如, β -羟烷基酰胺如,双[N,N-二(β -羟乙基)]己二酰二胺,或者它可以是包含至少两个羟基的加成聚合物例如,聚乙烯醇、部分水解的聚乙酸乙烯酯,和(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯的均聚物或共聚物等。

[0048] 如美国专利号5,318,990和6,331,350所述,催化剂(在包括聚合物多元羧酸的组合物中)是含磷促进剂,其可以是分子量小于大约1000的化合物,例如碱金属聚磷酸盐、碱金属磷酸二氢盐、多磷酸和烷基次磷酸,或者它可以是带有含磷基团的低聚物或聚合物,例如,在次磷酸钠存在下形成的丙烯酸和/或马来酸的加成聚合物,在含磷盐链转移剂或终止剂存在下由烯属不饱和单体制备的加成聚合物,和含酸官能化单体残基的加成聚合物,例如,共聚合的甲基丙烯酸磷酰基乙酯,和类似的磷酸酯,和共聚合的乙烯基磺酸单体,和它们的盐。基于聚合物多元羧酸和多元醇的总重量,该含磷促进剂可以按大约1wt%-大约40wt%的含量使用。基于聚合物多元羧酸和多元醇的总重量,可以使用大约2.5wt%-大约10wt%的含磷促进剂含量。这些催化剂的实例包括但不限于,次磷酸钠、亚磷酸钠、亚磷酸钾、焦磷酸二钠、焦磷酸四钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、磷酸钾、聚偏磷酸钾、聚磷酸钾、三聚磷酸钾、三偏磷酸钠和四偏磷酸钠,以及它们的混合物。

[0049] 认为可用于制备本文所述粘结剂的美国专利号5,661,213和6,136,916中描述的包括聚合物多元羧酸的组合物包括聚合物多元羧酸、含至少两个羟基的多元醇和含磷促进剂的水溶液,其中羧酸基的当量值与羟基的当量值的比例为大约1:0.01-大约1:3。

[0050] 如美国专利号5,661,213和6,136,916中公开那样,聚合物多元羧酸可以是含至少两个羧酸基的聚酯或含至少两种共聚合的羧酸官能化单体的加成聚合物或低聚物。聚合物多元羧酸优选是由至少一种烯属不饱和单体形成的加成聚合物。该加成聚合物可以呈以下形式:加成聚合物在含水介质中的溶液,例如已经溶于碱性介质中的碱溶性树脂;含水分散体,例如,乳液聚合的分散体;或含水悬浮液。该加成聚合物必须包含至少两个羧酸基、酸酐基团或它们的盐。基于加成聚合物的重量,可以按大约1wt%-100wt%的含量使用烯属不饱和和羧酸例如,甲基丙烯酸、丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、2-甲基马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、 α,β -亚甲基戊二酸、一烷基马来酸酯和一烷基富马酸酯;烯属不饱和酸酐,例如,马

来酸酐、衣康酸酐、丙烯酸酐和甲基丙烯酸酐；和它们的盐。额外的烯属不饱和单体可以包括丙烯酸酯单体，包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯酰胺或取代的丙烯酰胺；苯乙烯或取代的苯乙烯；丁二烯；乙酸乙烯酯或其它乙烯基酯；丙烯腈或甲基丙烯腈等。包含至少两个羧酸基、酸酐基团或它们的盐的加成聚合物可以具有大约300-大约10,000,000的分子量。可以使用大约1000-大约250,000的分子量。当加成聚合物是具有羧酸、酸酐或它们的盐的碱溶性树脂时，以加成聚合物的总重量计，可以使用大约5wt%-大约30wt%的含量，大约10,000-大约100,000的分子量。这些额外聚合物的制备方法是本领域中公知的。

[0051] 如美国专利号5,661,213和6,136,916所述，多元醇（在包括聚合物多元羧酸的组合物中）包含至少两个羟基并且应该是足够非挥发性的以致它将基本上保留下来，用于在加热和固化操作过程中与组合物中的聚合物多元羧酸起反应。多元醇可以是分子量小于大约1000的带有至少两个羟基的化合物，例如，乙二醇，甘油，季戊四醇，三羟甲基丙烷，山梨糖醇，蔗糖，葡萄糖，间苯二酚，儿茶酚，焦棓酚，乙醇酸化脲，1,4-环己烷二醇，二乙醇胺，三乙醇胺和某些反应性多元醇，例如， β -羟烷基酰胺，例如，双[N,N-二(β -羟乙基)]己二酰二胺、双[N,N-二(β -羟丙基)]壬二酰胺、双[N,N-二(β -羟丙基)]己二酰二胺、双[N,N-二(β -羟丙基)]戊二酰胺、双[N,N-二(β -羟丙基)]琥珀酰胺和双[N-甲基-N-(β -羟乙基)]草酰胺，或者它可以是含至少两个羟基的加成聚合物例如，聚乙烯醇，部分水解的聚乙酸乙烯酯，和(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯的均聚物或共聚物等。

[0052] 如美国专利号5,661,213和6,136,916所述，含磷促进剂（在包括聚合物多元羧酸的组合物中）可以是分子量小于大约1000的化合物，例如碱金属次磷酸盐，碱金属亚磷酸盐，碱金属聚磷酸盐，碱金属磷酸二氢盐，多磷酸和烷基次磷酸，或者它可以是带有含磷基团的低聚物或聚合物，例如在次磷酸钠存在下形成的丙烯酸和/或马来酸的加成聚合物，在含磷盐链转移剂或终止剂存在下由烯属不饱和单体制备的加成聚合物，和含酸官能化单体残基的加成聚合物例如，共聚合的甲基丙烯酸磷酰基乙酯，和类似的磷酸酯，和共聚合的乙烯基磺酸单体，和它们的盐。基于多元酸和多元醇的总重量，该含磷促进剂可以按大约1wt%-大约40wt%的含量使用。基于多元酸和多元醇的总重量，可以使用大约2.5wt%-大约10wt%的含磷促进剂含量。

[0053] 本文所使用的术语“胺碱”包括但不限于，氨，伯胺即 NH_2R^1 和仲胺即 NHR^1R^2 ，其中 R^1 和 R^2 各自独立地在 NHR^1R^2 中被选择，并且其中 R^1 和 R^2 选自本文所限定的烷基、环烷基、链烯基、环烯基、杂环基、芳基和杂芳基。示例性地，该胺碱在足以在热固化过程中促进热固性粘结剂形成的条件下可以是基本上挥发性的或基本上非挥发性的。示例性地，胺碱可以是基本上挥发性的碱，例如氨、乙胺、二乙胺、二甲胺和乙基丙基胺。或者，胺碱可以是基本上非挥发性的碱，例如苯胺、1-萘胺、2-萘胺和对氨基苯酚。

[0054] 本文所使用的“还原糖”表示包含醛基，或可以异构化（即互变异构）以包含醛基的一种或多种糖，该醛基在梅拉德反应条件下可与氨基反应并且该醛基可以用例如， Cu^{+2} 氧化来提供羧酸。还可以领会，任何此类碳水化合物反应物可以是任选取代的，如被羟基、卤素、烷基、烷氧基等取代。进一步可领会，在任何此类碳水化合物反应物中，存在一个或多个手性中心，并且在每个手性中心处的两种可能的光学异构体认为包括在在此描述的本发明

中。此外,还应理解的是,任何此类碳水化合物反应物的各种光学异构体,以及它们的各种几何异构体的各种混合物,包括外消旋混合物,或其它非对映体混合物可以用于在此描述的一个或多个实施方案中。

[0055] 本文所使用的术语“纤维”表示适用于耐受升高的温度的耐热纤维。此类纤维的实例包括但不限于,矿物纤维、芳族聚酰胺纤维,陶瓷纤维,金属纤维,碳纤维,聚酰亚胺纤维,某些聚酯纤维,人造丝纤维和玻璃纤维。示例性地,暴露在大于大约120℃的温度下时此类纤维基本上不受影响。

[0056] 图1示出了梅拉德反应的反应物的实例。胺反应物的实例包括蛋白质、肽、氨基酸、聚合物多元羧酸的铵盐和单体多元羧酸的铵盐。如所示,“铵”可以是 $[^+NH_4]_x$ 、 $[^+NH_3R^1]_x$ 和 $[^+NH_2R^1R^2]_x$,其中x是至少大约1。至于 $^+NH_2R^1R^2$, R^1 和 R^2 各自独立地选择。此外, R^1 和 R^2 选自如上所述的烷基、环烷基、链烯基、环烯基、杂环基、芳基和杂芳基。图1还显示了用于制备蛋白黑素的还原糖反应物的实例,包括单糖,呈它们的醛糖或酮糖形式,多糖或它们的结合物。用于制备蛋白黑素的示例性非碳水化合物羰基反应物也示出在图1中并且包括各种醛,例如丙酮醛和糠醛,以及诸如抗坏血酸和醌的化合物。

[0057] 图2示出了梅拉德反应的示意图,该反应致使蛋白黑素的产生。在其初始阶段中,梅拉德反应涉及碳水化合物反应物例如,还原糖(应指出,该碳水化合物反应物可以来自能够在梅拉德反应条件下产生还原糖的物质)。该反应也涉及将该碳水化合物反应物(例如,还原糖)与胺反应物(即具有氨基的化合物)缩合。换言之,该碳水化合物反应物和胺反应物是用于梅拉德反应的蛋白黑素反应物。这两种成分的缩合产生N-取代的葡基胺。对于梅拉德反应的更详细的描述,参见,Hodge,J.E.Chemistry of Browning Reactions in Model Systems J.Agric.Food Chem.1953,1,928-943,该文献的公开内容据此在此引入作为参考。梅拉德反应中具有游离氨基的化合物可以呈氨基酸形式存在。该游离氨基也可以来自蛋白质,其中该游离氨基可以例如,赖氨酸残基的 ϵ -氨基,和/或末端氨基酸的 α -氨基的形式获得。

[0058] 在此描述的实施梅拉德反应的另一个方面在于,最初地,梅拉德反应物水溶液(其也是粘结剂)如上所述具有碱性pH值。然而,一旦将该溶液布置在非集合或松散集合物质的汇集物上,并且引发固化,该pH值就会降低(即,该粘结剂变成酸性)。应当理解,当制造材料时,粘结剂和用于该制造的机械设备的元件之间的接触量在固化之前(即,当该粘结剂溶液是碱性时)比在粘结剂固化之后(即,当该粘结剂是酸性时)大。碱性组合物的腐蚀性比酸性组合物小。因此,降低了该制造方法的腐蚀性。

[0059] 应理解的是,通过使用在此描述的梅拉德反应物水溶液,用来制造玻璃纤维的机械设备没有那么多地暴露于酸性溶液,原因在于,如上所述,梅拉德反应物溶液的pH值是碱性的。另外,在该制造过程中,酸性条件发生的唯一时间是在该粘结剂已经被涂覆到玻璃纤维上之后。一旦将该粘结剂涂覆到玻璃纤维上,与在将该粘结剂涂覆到玻璃纤维上之前的时间相比,该粘结剂和包括该粘结剂的材料与机械设备的元件具有相对更少的接触。因此,降低了玻璃纤维制造(和其它材料的制造)的腐蚀性。

[0060] 不受理论束缚,梅拉德反应的多元羧酸铵盐和还原糖反应物的共价反应(该反应如本文所述基本上在热固化过程中发生以产生不同结构的棕色含氮聚合物和共聚物的蛋白黑素)被认为包括氨与还原糖碳水化合物反应物的醛结构部分的初始梅拉德反应以提供

N-取代的葡基胺,如图2所示。氨如此消耗(其中氨和还原糖碳水化合物反应物结合物起潜在酸催化剂的作用)将预期导致pH值降低,该降低认为促进了多元羧酸的酯化过程和/或脱水以提供其相应的酸酐衍生物。在pH值 ≤ 7 时,N-取代的葡基胺的Amadori重排产物,即1-氨基-1-脱氧-2-酮糖将预期主要经历1,2-烯醇化,作为蛋白黑素产生的前奏,当例如,涉及戊糖时形成糠醛,或当例如,涉及己糖时形成羟甲基糠醛。与蛋白黑素的产生并行地、同时地或顺序地,可以发生涉及蛋白黑素、多元羧酸和/或其相应的酸酐衍生物、和残余碳水化合物的酯化过程,该过程引起广泛的交联。伴随糖脱水反应,于是产生可以经历聚合的共轭双键,产生由聚酯加合物组成的耐水热固性粘结剂,该聚酯加合物通过碳-碳单键的网络互连。与上述反应一致,在本文描述的固化粘结剂的FT-IR谱图中的 1734cm^{-1} 附近发生强吸收,该吸收在预计为酯羰基C=O振动的 $1750\text{--}1730\text{cm}^{-1}$ 的范围之内。上述谱图在图4中示出。

[0061] 以下论述涉及(i)碳水化合物和胺反应物的实例,它们可以用于梅拉德反应和(ii)如何将这些反应物结合。首先,应当理解,将充当梅拉德反应中的反应物的任何碳水化合物和/或具有伯或仲氨基的化合物可以用于本发明的粘结剂。此类化合物可以由本领域普通技术人员采用在此公开的准则确定和使用。

[0062] 至于示例性的反应物,还应理解的是,使用多元羧酸的铵盐作为胺反应物是梅拉德反应中的有效反应物。多元羧酸的铵盐可以通过用胺碱中和酸基产生,从而产生多元羧酸铵盐基团。完全的中和(即,基于当量计算的大约100%)可以排除在粘结剂形成之前任何将多元羧酸(一种或多种)中的酸基滴定或部分中和的需要。然而,可以预期的是,低于完全中和不会抑制粘结剂的形成。应指出,将多元羧酸(一种或多种)的酸基中和可以在多元羧酸(一种或多种)与碳水化合物(一种或多种)混合之前或之后进行。

[0063] 至于碳水化合物反应物,它可以包括含有一种或多种还原糖的一种或多种反应物。在一个方面中,任何碳水化合物反应物应该是足够非挥发性的以使其能够保留下来以与多元羧酸铵盐反应物进行反应的能力最大化。该碳水化合物反应物可以是呈其醛糖或酮糖形式的单糖,包括丙糖、丁糖、戊糖、己糖或庚糖;或多糖;或它们的结合物。碳水化合物反应物可以是还原糖,或能够在热固化条件下就地产生一种或多种还原糖的反应物。例如,当丙糖充当碳水化合物反应物时,或与其它还原糖和/或多糖结合使用时,可以使用丙醛糖或丙酮糖,例如分别为甘油醛和二羟基丙酮。当丁糖充当碳水化合物反应物时,或与其它还原糖和/或多糖结合使用时,可以使用丁醛糖,例如赤藓糖和苏糖;和丁酮糖,如赤藓酮糖。当戊糖充当碳水化合物反应物时,或与其它还原糖和/或多糖结合使用时,可以使用戊醛糖,如核糖、阿拉伯糖、木糖和来苏糖;和戊酮糖,如核酮糖、阿拉伯酮糖、木酮糖和lyxulose。当己糖充当碳水化合物反应物时,或与其它还原糖和/或多糖结合使用时,可以使用己醛糖,如葡萄糖(即,右旋糖)、甘露糖、半乳糖、阿洛糖、阿卓糖、塔罗糖、古洛糖和艾杜糖;和己酮糖,如果糖、阿洛酮糖、山梨糖和塔格糖。当庚糖充当碳水化合物反应物时,或与其它还原糖和/或多糖结合使用时,可以使用庚酮糖如景天庚酮糖。此类碳水化合物反应物的尚且未知天然存在的其它立体异构体也认为可用于制备在此描述的粘结剂组合物。当多糖充当碳水化合物时,或与单糖结合使用时,可以使用蔗糖、乳糖、麦芽糖、淀粉和纤维素。

[0064] 另外,梅拉德反应中的碳水化合物反应物可以与非碳水化合物多羟基反应物结合使用。可以与所述碳水化合物反应物结合使用的非碳水化合物多羟基反应物的实例包括但不限于,三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、聚乙烯醇、部分水解的聚乙酸乙烯酯、完全水解的

聚乙酸乙烯酯和它们的混合物。在一个方面中,该非碳水化合物多羟基反应物是足够非挥发性的以使其能够保留下来以与单体或聚合物多元羧酸反应物进行反应的能力最大化。应领会,非碳水化合物多羟基反应物的疏含水可以是确定如在此所述制备的粘结剂的物理性能的一个因素。

[0065] 当部分水解的聚乙酸乙烯酯充当非碳水化合物多羟基反应物时,可以使用可商购的化合物如87-89%水解的聚乙酸乙烯酯,如DuPont ELVANOL 51-05。DuPont ELVANOL 51-05具有大约22,000-26,000Da的分子量和大约5.0-6.0厘泊的粘度。认为可用于制备在此描述的粘结剂组合物的其它部分水解的聚乙酸乙烯酯包括但不限于,分子量和粘度与ELVANOL 51-05不同的87-89%水解的聚乙酸乙烯酯,如DuPont ELVANOL 51-04、ELVANOL 51-08、ELVANOL 50-14、ELVANOL 52-22、ELVANOL 50-26、ELVANOL 50-42;和分子量、粘度和/或水解度与ELVANOL 51-05不同的部分水解的聚乙酸乙烯酯,例如DuPont ELVANOL 51-03 (86-89%水解)、ELVANOL 70-14 (95.0-97.0%水解)、ELVANOL 70-27 (95.5-96.5%水解)、ELVANOL 60-30 (90-93%水解)。认为可用于制备在此描述的粘结剂组合物的其它部分水解的聚乙酸乙烯酯包括但不限于,Clariant MOWIOL 15-79、MOWIOL 3-83、MOWIOL 4-88、MOWIOL 5-88、MOWIOL 8-88、MOWIOL 18-88、MOWIOL 23-88、MOWIOL 26-88、MOWIOL 40-88、MOWIOL 47-88和MOWIOL 30-92,以及Celanese CELVOL 203、CELVOL 205、CELVOL 502、CELVOL 504、CELVOL 513、CELVOL 523、CELVOL 523TV、CELVOL 530、CELVOL 540、CELVOL 540TV、CELVOL 418、CELVOL 425和CELVOL 443。还认为有用的是可以从其它商业供应商获得的类似的或相似的部分水解聚乙酸乙烯酯。

[0066] 当完全水解的聚乙酸乙烯酯充当非碳水化合物多羟基反应物时,可以使用分子量为大约27,000Da的Clariant MOWIOL 4-98。认为有用的其它完全水解的聚乙酸乙烯酯包括但不限于,DuPont ELVANOL 70-03 (98.0-98.8%水解)、ELVANOL 70-04 (98.0-98.8%水解)、ELVANOL 70-06 (98.5-99.2%水解)、ELVANOL 90-50 (99.0-99.8%水解)、ELVANOL 70-20 (98.5-99.2%水解)、ELVANOL 70-30 (98.5-99.2%水解)、ELVANOL 71-30 (99.0-99.8%水解)、ELVANOL 70-62 (98.4-99.8%水解)、ELVANOL 70-63 (98.5-99.2%水解)、ELVANOL 70-75 (98.5-99.2%水解)、Clariant MOWIOL 3-98、MOWIOL 6-98、MOWIOL 10-98、MOWIOL 20-98、MOWIOL 56-98、MOWIOL 28-99和Celanese CELVOL 103、CELVOL 107、CELVOL 305、CELVOL 310、CELVOL 325、CELVOL 325LA和CELVOL 350,以及得自其它商业供应商的类似的或相似的完全水解聚乙酸乙烯酯。

[0067] 上述梅拉德反应物可以结合来制备包括碳水化合物反应物和胺反应物的含水组合物。这些含水粘结剂代表未固化粘结剂的实例。如下所论述,这些含水组合物可以用作本发明的粘结剂。这些粘结剂是无甲醛、可固化、碱性、含水粘结剂组合物。另外,如上所指出,梅拉德反应物的碳水化合物反应物可以与非碳水化合物多羟基反应物结合使用。因此,提及碳水化合物反应物的任何时候,应当理解它可以与非碳水化合物多羟基反应物结合使用。

[0068] 在一个示例性的实施方案中,梅拉德反应物的水溶液可以包括(i)一种或多种多元羧酸的铵盐反应物和(ii)含有还原糖的一种或多种碳水化合物反应物。在让它与待粘结材料接触之前,这一溶液的pH值可以大于或等于大约7。此外,这一溶液可以具有小于或等于大约10的pH值。多元羧酸反应物(一种或多种)的摩尔数与碳水化合物反应物(一种或多

种)的摩尔数的比例可以为大约1:4-大约1:15。在一个实例中,粘结剂组合物中的多元羧酸反应物(一种或多种)的摩尔数与碳水化合物反应物(一种或多种)的摩尔数的比例为大约1:5。在另一个实例中,多元羧酸反应物(一种或多种)的摩尔数与碳水化合物反应物(一种或多种)的摩尔数的比例为大约1:6。在又一个实例中,多元羧酸反应物(一种或多种)的摩尔数与碳水化合物反应物(一种或多种)的摩尔数的比例为大约1:7。

[0069] 如上所述,含水粘结剂组合物包括(i)一种或多种多元羧酸的铵盐反应物和(ii)含有还原糖的一种或多种碳水化合物反应物。应理解的是,当单体或聚合物多元羧酸的铵盐用作胺反应物时,铵离子的摩尔当量可以等于或可以不等于多元羧酸上存在的酸式盐基团(acid salt group)的摩尔当量。在一个示例性的实例中,当三羧酸用作多元羧酸反应物时,铵盐可以是一取代、二取代或三取代的。因此,铵离子的摩尔当量可以按小于或大致等于多元羧酸中存在的酸式盐基团的摩尔当量的量存在。因此,当多元羧酸反应物是二羧酸时,该盐可以是一取代或二取代的。此外,铵离子的摩尔当量可以按小于或大致等于聚合物多元羧酸中存在的酸式盐基团的摩尔当量的量存在,等等。当使用二羧酸的一取代盐时,或当使用三羧酸的二取代盐时,或当铵离子的摩尔当量按小于聚合物多元羧酸中存在的酸式盐基团的摩尔当量的量存在时,粘结剂组合物的pH值可以要求调节到达到碱性。

[0070] 所述未固化、无甲醛、可热固化、碱性、含水粘结剂组合物可以用来制造许多不同的材料。具体来说,通过这些粘结剂置于与待粘结的物质接触,可以使用所述粘结剂在非集合或松散集合的物质中产生或促进粘结力。许多熟知的技术可以用来将该含水粘结剂置于与待粘结的材料接触。例如,可以经由辊涂装置将该含水粘结剂喷涂(例如在粘结玻璃纤维过程中)或涂覆。

[0071] 可以在玻璃纤维绝缘产品的制备过程中将这些含水粘结剂涂覆到玻璃纤维的垫上(例如,喷涂到该垫上)。一旦让该含水粘结剂与玻璃纤维接触,来自该玻璃纤维的残余热(应指出,该玻璃纤维由熔融玻璃制成并且因此包含残余热)和穿过该纤维垫的空气流将使水从粘结剂中蒸发(即除去)。将水除去使粘结剂的剩余组分作为粘性或半粘性高固体液体的涂层保留在纤维上。这一粘性或半粘性高固体液体的涂层起粘结剂作用。此时,该纤维垫还没有被固化。换言之,该未固化的粘结剂用来粘结该纤维垫中的玻璃纤维。

[0072] 另外,应当理解,可以将上面描述的含水粘结剂固化。例如,任何上面描述的含水粘结剂可以布置(例如,喷涂)在待粘结的材料上,然后加热。例如,在制备玻璃纤维绝缘产品的情况下,在已经将含水粘结剂涂覆到纤维垫上之后,将该粘结剂涂覆的纤维垫转移至固化炉中。在该固化炉中,将该纤维垫加热(例如,大约300°F-大约600°F)并且固化该粘结剂。该固化的粘结剂是将该纤维垫的玻璃纤维粘接在一起的无甲醛、耐水性热固性粘结剂。应指出,可以顺序地、同时地或并行地进行干燥和热固化。

[0073] 至于制造水不溶性粘结剂,当固化时,应理解的是,多元羧酸反应物(一种或多种)上存在的酸式盐基团的摩尔当量数与碳水化合物反应物(一种或多种)上存在的羟基的摩尔当量数的比例可以为大约0.04:1-大约0.15:1。在固化后,这些配制剂产生耐水性热固性粘结剂。在一个变体中,碳水化合物反应物(一种或多种)上存在的羟基的摩尔当量数为多元羧酸反应物(一种或多种)上存在的酸式盐基团的摩尔当量数的大约二十五倍。在另一个变体中,碳水化合物反应物(一种或多种)上存在的羟基的摩尔当量数为多元羧酸反应物(一种或多种)上存在的酸式盐基团的摩尔当量数的大约十倍。在又一个变体中,碳水化合

物反应物(一种或多种)上存在的羟基的摩尔当量数为多元羧酸反应物(一种或多种)上存在的酸式盐基团的摩尔当量数的大约六倍。

[0074] 在本发明的其它实施方案中,已经固化的粘结剂可以布置在待粘结的材料上。如上所指出,大多数固化的粘结剂通常将包含水不溶性蛋白黑素。因此,这些粘结剂还将是耐水的热固性粘结剂。

[0075] 如下所论述,可以将各种添加剂引入粘结剂组合物中。这些添加剂为本发明粘结剂赋予附加的合乎需要的特性。例如,粘结剂可以包括含硅偶联剂。许多含硅偶联剂可从Dow-Corning Corporation, Petrarch Systems商购,和通过General Electric Company商购。示例性地,含硅偶联剂包括化合物例如硅醚(silyl ether)和烷基硅醚(alkylsilyl ether),它们中的每一种可以是任选取代的,例如被卤素、烷氧基、氨基等取代。在一个变体中,该含硅化合物是氨基-取代的硅烷,例如 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(General Electric Silicones, SILQUEST A-1101; Wilton, CT; USA)。在另一个变体中,含硅化合物是氨基-取代的硅烷,例如,氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷(Dow Z-6020; Dow Chemical, Midland, MI; USA)。在另一个变体中,含硅化合物是 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(General Electric Silicones, SILQUEST A-187)。在又一个变体中,含硅化合物是正丙基胺硅烷(Creanova(从前是Huls America) HYDROSIL 2627; Creanova; Somerset, NJ.; U.S.A.)。

[0076] 基于溶解的粘结剂固体,所述含硅偶联剂通常按大约0.1wt%-大约1wt%存在于该粘结剂中(即,基于添加到水溶液中的固体的重量,大约0.1%-大约1%)。在一个应用中,可以将这些含硅化合物中的一种或多种添加到含水未固化的粘结剂中。然后将该粘结剂涂覆到待粘结的材料上。之后,如果需要的话,可以将粘结剂固化。这些含硅氧烷的化合物提高了该粘结剂粘附于在其上布置该粘结剂的物质(例如玻璃纤维)的能力。例如,提高该粘结剂粘附于该物质的能力改进了其在非集合或松散集合的物质(一种或多种)中产生或促进粘结力的能力。

[0077] 包括含硅氧烷偶联剂的粘结剂可以如下制备:将一种或多种多元羧酸反应物的大约10-大约50wt%的水溶液(已经用胺碱中和或就地中和)与含有还原糖的一种或多种碳水化合物反应物的大约10-50wt%的水溶液、和有效量含硅偶联剂混合。在一个变体中,一种或多种多元羧酸反应物和一种或多种碳水化合物反应物(后者含有还原糖)可以作为固体结合,与水混合,然后用含水胺碱(以中和一种或多种多元羧酸反应物)和含硅偶联剂处理该混合物以产生各多元羧酸反应物和各碳水化合物反应物的10-50wt%的水溶液。

[0078] 在另一个示例性的实施方案中,本发明的粘结剂可以包括一种或多种缓蚀剂。这些缓蚀剂阻止或抑制了由化学分解所引起的物质如金属的腐蚀或磨损,该化学分解由酸造成。当缓蚀剂包括在本发明的粘结剂中时,与其中不存在缓蚀剂的粘结剂的腐蚀性相比,降低了该粘结剂的腐蚀性。在一个实施方案中,这些缓蚀剂可以用来降低本文描述的含玻璃纤维的组合物的腐蚀性。示例性地,缓蚀剂包括以下物质中的一种或多种:除尘油,或磷酸一铵、偏硅酸钠五水合物、蜜胺、草酸锡(II)和/或甲基含氢硅氧烷流体乳液(methylhydrogen silicone fluid emulsion)。当包括在本发明粘结剂中时,基于溶解的粘结剂固体,缓蚀剂通常按大约0.5wt%-大约2wt%存在于该粘结剂中。

[0079] 通过遵循所公开的准则,本领域普通技术人员将能改变含水粘结剂的反应物的浓度以制备各种各样的粘结剂组合物。具体来说,含水粘结剂组合物可以经配制具有碱性pH

值。例如，pH值为大于或等于大约7至小于或等于大约10。可以被操控的粘结剂反应物的实例包括(i)多元羧酸反应物(一种或多种)，(ii)胺碱，(iii)碳水化合物反应物(一种或多种)，(iv)含硅偶联剂和(V)缓蚀剂化合物。让本发明的含水粘结剂(例如未固化的粘结剂)的pH值在碱性范围内抑制了与该粘结剂接触的材料，例如制造方法中使用的机器(例如，在制造玻璃纤维中)的腐蚀。应指出，当将酸性粘结剂的腐蚀性与本发明的粘结剂相比时，情况尤其如此。因此，机械设备的“使用期限”增加，同时这些机器的维护成本减小。另外，标准设备可以与本发明的粘结剂一起使用，而不是必须使用将与酸性粘结剂接触的较耐腐蚀性的机器元件，例如不锈钢元件。因此，本文公开的粘结剂降低了所粘结材料的制造成本。

[0080] 以下实施例更详细地说明了特定实施方案。这些实施例仅是出于说明性目的提供的，并且不应理解为以任何方式将本发明或本发明构思限制到任何特殊的物理构型。例如，虽然在实施例1中将柠檬酸三铵和右旋糖一水合物中的每一种的25% (wt%) 水溶液混合以制备含水粘结剂，但是应该理解的是，在本文描述的实施方案的变体中，可以改变多元羧酸铵盐反应物水溶液的重量百分率和还原糖碳水化合物反应物水溶液的重量百分率，而不会影响所描述的本发明的性质。例如，将多元羧酸铵盐反应物的水溶液和还原糖碳水化合物反应物的水溶液混合，它们的重量百分率在大约10-50wt%的范围内。此外，虽然在实施例8-12中使用柠檬酸三铵和右旋糖一水合物溶解的固体占10-50% (wt%) 的水溶液制备粘结剂/玻璃纤维组合物，但是应该理解的是，可以改变含该多元羧酸铵盐反应物/含该还原糖碳水化合物反应物的水溶液的重量百分率，而不会影响所描述的本发明的性质。例如，制备包括多元羧酸铵盐反应物和还原糖碳水化合物反应物的水溶液，它们的重量百分率在大约10-50wt%的范围之外。此外，虽然以下实施例包括多元羧酸的铵(即 NH_4^+)盐作为多元羧酸铵盐反应物，但是应该理解的是，可以使用替换的胺反应物，而不会影响所描述的本发明的性质，例如包括多元羧酸的伯胺盐或仲胺盐。

[0081] 实施例1

[0082] 含水柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂的制备

[0083] 根据以下程序制备含水柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂：在室温下按体积比将柠檬酸三铵(81.9g柠檬酸、203.7g水和114.4g 19%的氨溶液)和右旋糖一水合物(在150.0g水中的50.0g右旋糖一水合物)的水溶液(25%)结合：1:24, 1:12, 1:8, 1:6, 1:5, 1:4和1:3，其中柠檬酸三铵的相对体积列为“1”。例如，与50mL含水右旋糖一水合物混合的10mL含水柠檬酸三铵提供“1:5”的溶液，其中柠檬酸三铵与右旋糖一水合物的质量比为大约1:5，柠檬酸三铵与右旋糖一水合物的摩尔比为大约1:6，柠檬酸三铵上存在的酸式盐基团的摩尔当量数与右旋糖一水合物上存在的羟基的摩尔当量数的比例为大约0.10:1。在室温下搅拌所得的溶液数分钟，此时，将2g样品取出并如实施例2所述进行热固化。

[0084] 实施例2

[0085] 由含水柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂制备固化的柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂样品

[0086] 将2g如实施例1制备的每种粘结剂的样品放置到三个各1g的铝烘烤盘上。然后让每种粘结剂在预加热的恒温对流炉中经历以下三种常规的烘烤/固化条件以制备相应的固化粘结剂样品：在400°F下15分钟，在350°F下30分钟，在300°F下30分钟。

[0087] 实施例3

[0088] 由含水柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂制备的固化柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂样品的

试验/评价

[0089] 在将水添加到该铝烘烤盘中并随后在室温下静置之后,通过固化粘结剂样品看起来保持完整并且抵抗溶解的程度,测定如实施例2制备的每种固化的柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂样品的湿强度。湿强度标明为溶解(没有湿强度),部分溶解(最小湿强度),软化(中等湿强度),或不可渗透(高湿强度,水不溶性的)。还测定由水与固化的柠檬酸铵-右旋糖粘结剂样品接触产生的水颜色。下表1示出了根据实施例1制备的柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂的示例性实例,根据实施例2的用于它们的固化条件和根据实施例3的试验和评价结果。

[0090] 实施例4

[0091] 固化的柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂样品的元素分析

[0092] 对5g如实施例1所述制备并如下所述固化的15%柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂进行碳、氢和氮(即,C、H、N)的元素分析,该0.75g固化样品包括大约1:6的柠檬酸三铵与右旋糖一水合物的摩尔比。随温度和时间变化如下固化粘结剂样品:300°F保持1小时;350°F保持0.5小时;和400°F保持0.33小时。在Knoxville,TN的Galbraith Laboratories,Inc.进行元素分析。如表2所示,元素分析揭示在300°F-350°F内C:N比例随温度的增加而增加,该结果与已经制备的含蛋白黑素的粘结剂一致。此外,随温度的增加C:H比例的增加也在表2中示出,该结果与在粘结剂固化过程中发生的脱水(已知的在蛋白黑素形成过程中发生的过程)一致。

[0093] 实施例5

[0094] 用来构造玻璃珠壳骨(shell bone)、含玻璃纤维的垫和木纤维板组合物的多元羧酸铵-糖粘结剂的制备

[0095] 通过以下一般程序制备含水柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂,该粘结剂用来构造玻璃珠壳骨和含玻璃纤维的垫:在其中添加了880g蒸馏水的1加仑反应容器中将粉末状右旋糖一水合物(915g)和粉末状无水柠檬酸(152.5g)结合。在搅拌下向这一混合物中添加265g 19%的氨水,继续搅拌分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加3.3g SILQUEST A-1101硅烷以产生pH值~8-9的溶液(使用pH试纸),该溶液含有大约50%的溶解的右旋糖一水合物和溶解的柠檬酸铵固体(按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生30%固体(该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。当除SILQUEST A-1101以外的硅烷包括在柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂中时,用SILQUEST A-187硅烷、HYDROSIL 2627硅烷或Z-6020硅烷作出替换。当添加剂包括在柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂中以产生粘结剂变体时,以300g等分试样将标准溶液分配在瓶子中,然后向其中提供各种添加剂。

[0096] 干燥(未固化的)柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂的FT-IR谱在图3中示出,作为由在真空中干燥的10g 30%(溶解的粘结剂固体)粘结剂样品的微观薄膜获得该谱。固化的柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)梅拉德粘结剂的FT-IR谱图在图4中示出,该谱作为由在固化后的10g 30%(溶解的粘结剂固体)粘结剂样品的微观薄膜获得。

[0097] 当除柠檬酸以外的多元羧酸,除右旋糖以外的糖,和/或添加剂用来制备含水多元羧酸铵-糖粘结剂变体时,使用与上述制备含水柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂相同的一般程序。对于多元羧酸铵-糖粘结剂变体,根据需要作出调节以适应例如,二羧酸或聚合物多元羧酸而不是柠檬酸的加入,或适应例如,丙糖而不是右旋糖的加入,或适应例如,一种

或多种添加剂的加入。这些调节包括,例如,调节为产生铵盐所必需的氨水的体积,调节为达到多元羧酸铵与糖的所需摩尔比所必需的反应物的量(克),和/或按所需重量百分率包括添加剂。

[0098] 实施例6

[0099] 用多元羧酸铵-糖粘结剂制备的玻璃珠壳骨组合物的制备/风化/试验

[0100] 当评价它们的干拉伸强度和“风化”拉伸强度时,用给定粘结剂制备的含玻璃珠的壳骨组合物分别提供采用该特定粘结剂制备的玻璃纤维绝缘材料的可能的拉伸强度和可能的耐久性的示值。预计的耐久性基于壳骨的风化拉伸强度:干拉伸强度的比例。如下制备、风化和试验壳骨:

[0101] 壳骨的制备程序:

[0102] 将壳骨模具(Dietert Foundry Testing Equipment;Heated Shell Curing Accessory,Model 366,和Shell Mold Accessory)设置到所需的温度(通常425°F),和使之加热至少一小时。在加热该壳骨模具的同时,如实施例5所述制备大约100g含水多元羧酸铵-糖粘结剂(通常,粘结剂固体占30%)。使用大的玻璃烧杯,通过差值称量727.5g玻璃珠(Quality Ballotini Impact Beads,Spec.AD,US Sieve 70-140,106-212微米-#7,得自Potters Industries,Inc.)。将玻璃珠倒入清洁和干燥的混合碗中,该碗安装在电动混合机支架上。获得了大约75g含水多元羧酸铵-糖粘结剂,然后缓慢地将该粘结剂倒入该混合碗中的玻璃珠中。然后启动该电动混合机并搅拌该玻璃珠/多元羧酸铵-糖粘结剂混合物一分钟。使用大的抹刀,刮擦搅拌机(混合机)的侧面以除去任何粘结剂的块体,同时还刮擦边缘,其中玻璃珠位于该碗的底部。然后重新启动该混合机另外一分钟,然后从装置中取出该搅拌器(混合机),接着取出装有该玻璃珠/多元羧酸铵-糖粘结剂混合物的混合碗。使用大的抹刀,尽可能多地除去附贴到搅拌器(混合机)上的粘结剂和玻璃珠,然后搅拌到混合碗中的玻璃珠/多元羧酸铵-糖粘结剂混合物中。然后刮擦该碗的侧面以混合任何过量的可能在该侧面上聚集的粘结剂。此时,该玻璃珠/多元羧酸铵-糖粘结剂混合物准备好在壳骨模具中模塑。

[0103] 壳骨模具的滑道据证实在底部模具压盘内定向排列。使用大的抹刀,然后将玻璃珠/多元羧酸铵-糖粘结剂混合物迅速地添加到在壳骨模具内的三个模具内腔中。弄平每个内腔中的混合物的表面,同时刮去过量的混合物以赋予该壳骨均匀的表面区域。用另外的玻璃珠/多元羧酸铵-糖粘结剂混合物填充存在于任何内腔中的任何不一致或间隙。一旦将玻璃珠/多元羧酸铵-糖粘结剂混合物放入该壳骨内腔,并且使该混合物暴露于热下,固化就开始。因为操控时间会影响试验结果,例如,可能产生具有两个不同固化的层的壳骨,所以一致和迅速地制备壳骨。将该壳骨模具填充之后,就将该顶部压盘迅速地放置在底部压盘上。同时,或其后迅速地,利用秒表启动固化时间的测量,在该固化期间,底部压盘的温度为大约400°F-大约430°F,而顶部压盘的温度为大约440°F-大约470°F。在七分钟过去时,取出顶部压盘并且拔出滑道以致可以取出所有三个壳骨。然后将该新制备的壳骨放置在与该壳骨模具压盘相邻的线架上,并且使之冷却到室温。其后,标记每个壳骨并单独地放置在适当标记的塑料储存袋中。如果不能在制备它们的当天试验壳骨,则将该装有壳骨的塑料袋放入干燥器装置中。

[0104] 壳骨的调湿(风化)程序:

[0105] 启动Blue M湿度箱然后经设置提供90°F和90%相对湿度(即,90°F/90%RH)的风化条件。定期地检测和填充该湿度箱一侧上的水箱,通常每当将它启动时那样做。使该湿度箱在至少4小时的期间内达到规定的风化条件,其中一天的平衡时间是典型的。迅速地装载待风化的壳骨(因为当门打开时,湿度和温度都下降),一次让一个壳骨穿过打开的湿度箱门装载到该湿度箱的上部开槽支架上。记录将该壳骨放入湿度箱中的时间,并且进行风化24小时。其后,打开该湿度箱门并且每次迅速地取出一组壳骨并且单独地放入相应的将被完全密封的塑料储存袋中。通常,每次如上所述将一至四组壳骨风化。立即将经风化的壳骨拿到Instron室中并进行试验。

[0106] 将壳骨破碎的试验程序:

[0107] 在该Instron室中,壳骨试验方法加载在5500R Instron机器上,同时确保安装合适的测力传感器(即,静态测力传感器5kN),并且使该机器暖机十五分钟。在这个时间过程中,校验壳骨试验夹具安装在机器上。将该测力传感器调零并平衡,然后每次如下试验一组壳骨:从壳骨塑料储存袋中取出壳骨然后称量。然后将该重量(克)输入与该Instron机器连接的计算机中。然后将壳骨的测量厚度(英寸),作为试样厚度,输入与该Instron机器连接的计算机三次。然后将壳骨试样放入Instron机器上的夹具中,并且经由该Instron机器上的键板启动试验。在取出壳骨试样之后,将测量的断裂点输入与该Instron机器连接的计算机中,并且继续试验直到一组中的所有壳骨被试验。

[0108] 试验结果在表3-6中示出,该结果是平均干拉伸强度(psi),平均风化拉伸强度(psi)和风化拉伸强度:干拉伸强度的比例。

[0109] 实施例7

[0110] 用多元羧酸铵-糖(1:6)粘结剂制备的含玻璃纤维的纤维垫的制备/风化/试验

[0111] 当评价它们的干拉伸强度和“风化”拉伸强度时,用给定粘结剂制备的含玻璃纤维的纤维垫分别提供采用该特定粘结剂制备的玻璃纤维绝缘材料的可能的拉伸强度和可能的耐久性的示值。预计的耐久性基于玻璃纤维垫的“风化”拉伸强度:干拉伸强度的比例。如下制备,风化和试验玻璃纤维垫:

[0112] 含玻璃纤维的纤维垫的制备程序:

[0113] 用透明的丙烯酸类树脂板材构造13英寸高×13英寸宽×14英寸深的“Deckel箱”,并与铰链金属框架连接。将多孔板和粗金属筛网的系统安装在Deckel箱下,作为从该箱子到3英寸排水管的过渡段。在该Deckel箱下将织造塑料带(称作“线路”)夹紧。对于混合目的,使用5加仑料桶,该料桶配备有内部垂直肋和高剪切空气马达混合机。通常,将4加仑水和E-玻璃(即,耐热玻璃)纤维(11g,22g或33g)混合两分钟。典型的E-玻璃具有以下重量百分率组成:SiO₂,52.5%;Na₂O,0.3%;CaO,22.5%;MgO,1.2%;Al₂O₃,14.5%;FeO/Fe₂O₃,0.2%;K₂O,0.2%;和B₂O₃,8.6%。排水管和在线路下的过渡段已预先用水填充以致该Deckel箱的底部是湿润的。将含水玻璃纤维混合物倒入该Deckel箱子并用包含四十九(49)个一英寸孔的板垂直地搅拌。迅速地打开在该排水管线底部的滑动阀并在线路上收集玻璃纤维。已经在该线路下就位的筛网覆盖的框架促进该玻璃纤维样品的转移。借助通过具有25-40英寸水柱吸水管的提取器狭槽将该样品脱水。对于11g样品使用一次通过,对于22g样品使用二次通过,对于33g样品使用三次通过。将样品转移至第二个筛网覆盖的框架并且取出该成型线。然后将该样品干燥并与该筛网分离。随后,使该样品通过在包含含水多元羧酸

铵-糖粘结剂(包含15%如实施例5所述制备的溶解的粘结剂固体)的浴中旋转的3-英寸直径涂布辊,其中该玻璃纤维是用粘结剂饱和的。如下萃取过量的粘结剂:再次通过提取器狭槽以制备含玻璃纤维的纤维垫,在375°F下在炉子中将该纤维垫固化30分钟,该炉子具有向上流动的强制对流空气。

[0114] 玻璃纤维垫的调湿(风化)程序:

[0115] 将待调湿的含玻璃纤维的纤维垫放置在TEFLON涂覆的course-weave带上并且加重以阻止漂浮。对于每种所评价的多元羧酸铵-糖粘结剂,制备一对样品纤维垫。在空气调节的而不是湿度受控的房间中在环境温度和湿度下将该纤维垫调理至少一天。使用具有合适轮廓的冲模从每个纤维垫上切下七个试验样品;按一个方向切下六个试样,按垂直方向切下一个试样,其中每个试样保持分离。每个试样是2英寸宽并且在中部缩减到1英寸宽,而长度大约为12英寸。将每个纤维垫的三个试样放入在37-38°C和90%相对湿度下的“风化”箱中保持24小时。从该箱中取出经风化的试样并储存在可密封的塑料袋中,每个袋子装有湿纸巾,直到即将试验。

[0116] 将玻璃纤维垫破裂的试验程序:

[0117] 以0.5英寸/分钟的十字头速度设置拉伸试验机。该夹具爪是2英寸宽并且具有大约1.5英寸夹具。将每个纤维垫的三个干燥试样和三个风化试样进行试验。将干燥试样用于粘结剂含量测量,由烧失量(LOI)测定。

[0118] 试验结果在表7中示出,该结果是平均%LOI,平均干拉伸强度(1b力),平均风化拉伸强度(1b力)和风化拉伸强度:干拉伸强度的比例。

[0119] 实施例8

[0120] 柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂/玻璃纤维组合物的制备:

[0121] 未固化的毯子和固化的毯子

[0122] 在260加仑箱子(tote)中将粉末状右旋糖一水合物(3001b)和粉末状无水柠檬酸(501b)结合。然后添加软水以达到235加仑的体积。向该混合物中添加9.5加仑19%氨水,并搅拌所得的混合物以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加0.561b SILQUEST A-1101 硅烷以产生溶液,该溶液含有15.5%的溶解的右旋糖一水合物和溶解的柠檬酸铵固体(按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生9.3%固体(该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。搅拌该溶液数分钟然后输送到粘结剂泵,其中将它用于制造玻璃纤维绝缘材料,具体来说,形成称为“湿毯子”或未固化的毯子,和“淡黄色毯子”或固化毯子的材料。

[0123] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备未固化的毯子和固化的毯子;此类程序在下面和在美国专利号5,318,990中进行了一般描述,该文献的公开内容据此在此引入作为参考。通常,将粘结剂涂覆到正在生产并形成纤维垫的玻璃纤维上,使水从该粘结剂中挥发,并且将该高固体粘结剂涂覆的玻璃纤维垫加热以使该粘结剂固化并从而制备成品玻璃纤维棒(bat),该玻璃纤维棒可以例如,用作隔热或隔音产品,用于随后制备的复合材料的增强材料等。

[0124] 如下制备玻璃纤维的多孔纤维垫:将熔融玻璃纤维化并在移动式输送机上立即形成玻璃纤维垫。将玻璃在槽中熔融并供给成纤设备例如旋转器或衬套。将来自该设备的玻璃的纤维细化然后在成型腔室内通常向下吹送。该玻璃纤维通常具有大约2-大约9微米的

直径和大约0.25英寸-大约3英寸的长度。通常,该玻璃纤维的直径为大约3-大约6微米,并且具有大约0.5英寸-大约1.5英寸的长度。在穿孔的环形成型输送机上沉积玻璃纤维。利用适合的喷涂器将粘结剂涂覆到正在进行成型的玻璃纤维上,以致该粘结剂分布在玻璃纤维的所形成的整个纤维垫中。将具有与其粘附的未固化粘结剂的玻璃纤维聚集并借助于从成型输送机下方经由纤维垫抽吸的真空在该成型腔室内的环形输送机上形成纤维垫。包含在玻璃纤维中的残余热以及流过该纤维垫的空气流引起大部分水在纤维垫离开该成型腔室之前从该纤维垫中挥发。(将水除去到未固化的粘结剂起粘结剂作用的程度;对于任何特定的应用,待除去的水的量可以通过本领域普通技术人员用常规试验测定)。

[0125] 随着该高固体粘结剂涂覆的玻璃纤维纤维垫从该成型腔室排出,它垂直地膨胀,这归因于该玻璃纤维的回弹。然后将该膨胀纤维垫输送到并穿过固化炉,其中让热空气穿过该纤维垫以使该粘结剂固化。在该纤维垫上方和下方的刮板稍微压制该纤维垫以赋予成品预定的厚度和表面光洁度。通常,在大约350°F-大约600°F的温度下操作该固化炉。一般地,纤维垫在该炉子内停留大约0.5分钟-大约3分钟的时间。为了制造常规的隔热或隔音产品,该时间为大约0.75分钟-大约1.5分钟。具有固化的、刚性粘结剂基体的玻璃纤维从该炉子以棒材形式排出,该棒材可以进行压缩以便包装和装运并且此后当松开时将基本恢复其制造时的垂直尺寸。举例来说,从成型腔室离开时厚度为大约1.25英寸的玻璃纤维垫在转移区中将膨胀到大约9英寸的垂直厚度,并且在固化炉中将稍微压制到大约6英寸的垂直厚度。

[0126] 如上所述制备的固化毯子产品的标称规格是大约0.09磅/平方英尺的重量,大约0.7磅/立方英尺的密度,大约1.5英寸的厚度,大约十万分之22英寸(5.6微米)的纤维直径,在固化后大约11%的粘结剂含量,和用于除尘的大约0.7%的矿物油含量(除尘油)。将固化炉温度设置在大约460°F。离开成型腔室的未固化毯子表观颜色呈白色至灰白色,而离开该炉子的固化毯子表观颜色呈暗褐色并且是充分粘结的。在收集数卷固化毯子之后,在炉子之前将该垫子破碎,并且还收集未固化的毯子用于实验。

[0127] 实施例9

[0128] 柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂/玻璃纤维组合物的制备:

[0129] 风道板

[0130] 在装有743.2加仑软水的2000加仑混合槽中将粉末状右旋糖一水合物(18001b)和粉末状无水柠檬酸(3001b)结合。在搅拌下向这一混合物中添加52.9加仑19%的氨水,继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加91b SILQUEST A-1101硅烷以产生pH值~8的溶液(使用pH试纸),该溶液含有大约25%的溶解的右旋糖一水合物和溶解的柠檬酸铵固体(按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生15%固体(该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将该溶液搅拌数分钟,然后转移至粘结剂收集槽中,从该粘结剂收集槽将该溶液用于制造玻璃纤维绝缘材料,具体来说,用于形成称作“风道板”的产品。

[0131] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备风道板;此类程序在实施例8中进行了一般性描述。该风道板产品的标称规格是大约0.4磅/平方英尺的重量,大约4.5磅/立方英尺的密度,1英寸的厚度,大约十万分之32英寸(8.1微米)的纤维直径,和大约14.3%的粘结剂含量,和用于除尘的0.7%的矿物油(除尘油)。将固化炉温度设置在大约550°F。离开该炉子的

产品外观颜色呈暗褐色并且是充分粘结的。

[0132] 实施例10

[0133] 柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂/玻璃纤维组合物的制备:

[0134] R30住宅用毯子

[0135] 在装有1104加仑软水的2000加仑混合槽中将粉末状右旋糖一水合物 (12001b) 和粉末状无水柠檬酸 (2001b) 结合。在搅拌下向这一混合物中添加42.3加仑19%的氨水,继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加61b SILQUEST A-1101硅烷以产生pH值~8的溶液 (使用pH试纸),该溶液含有大约13.4%的溶解的右旋糖一水合物和溶解的柠檬酸铵固体 (按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生8%固体 (该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将该溶液搅拌数分钟,然后转移至粘结剂收集槽中,从该粘结剂收集槽将该溶液用于制造玻璃纤维绝缘材料,具体来说,用于形成称作“R30住宅用毯子”的产品。

[0136] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备R30住宅用毯子;此类程序在实施例8中进行了一般性描述。该R30住宅用毯子产品的标称规格是大约0.4磅/平方英尺的重量,在生产线的末端10英寸厚度的目标恢复,十万分之18英寸 (4.6微米) 的纤维直径,3.8%粘结剂含量,和用于除尘的0.7%的矿物油含量 (除尘油)。将固化炉温度设置在大约570°F。离开该炉子的产品外观颜色呈褐色并且是充分粘结的。

[0137] 实施例11

[0138] 柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂/玻璃纤维组合物的制备:

[0139] R19住宅用毯子

[0140] 批料A-1:

[0141] 在装有1104加仑软水的2000加仑混合槽中将粉末状右旋糖一水合物 (12001b) 和粉末状无水柠檬酸 (2001b) 结合。在搅拌下向这一混合物中添加35.3加仑19%的氨水,继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加61b SILQUEST A-1101硅烷以产生pH值~8的溶液 (使用pH试纸),该溶液含有大约13.3%的溶解的右旋糖一水合物和柠檬酸铵固体 (按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生8%固体 (该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将该溶液搅拌数分钟,然后转移至粘结剂收集槽中,从该粘结剂收集槽将该溶液用于制造玻璃纤维绝缘材料,具体来说,用于形成称作“R19住宅用毯子”的产品。

[0142] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备R19住宅用毯子 (批料A-1);此类程序在实施例8中进行了一般性描述。该R19住宅用毯子产品的标称规格是大约0.2磅/平方英尺的重量,0.2磅/立方英尺的密度,在生产线的末端6.5英寸厚度的目标恢复,十万分之18英寸 (4.6微米) 的纤维直径,3.8%粘结剂含量,和0.7%的矿物油含量 (用于除尘)。将固化炉温度设置在大约570°F。离开该炉子的产品外观颜色呈褐色并且是充分粘结的。

[0143] 批料A-2:

[0144] 在装有558加仑软水的2000加仑混合槽中将粉末状右旋糖一水合物 (12001b) 和粉末状无水柠檬酸 (2001b) 结合。在搅拌下向这一混合物中添加35.3加仑19%的氨水,继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加51b SILQUEST A-1101硅烷以产生pH值~8的溶液 (使用pH试纸),该溶液含有大约20.5%的溶解的右旋糖一水合物和柠

檬酸铵固体(按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生12%固体(该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将该溶液搅拌数分钟,然后转移至粘结剂收集槽中,从该粘结剂收集槽将该溶液用于制造玻璃纤维绝缘材料,具体来说,用于形成称作“R19住宅用毯子”的产品。

[0145] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备R19住宅用毯子(批料A-2);此类程序在实施例8中进行了一般性描述。该R19住宅用毯子产品的标称规格是大约0.2磅/平方英尺的重量,大约0.4磅/立方英尺的密度,在生产线的末端6.5英寸厚度的目标恢复,十万分之18英寸(4.6微米)的纤维直径,3.8%粘结剂含量,和0.7%的矿物油含量(用于除尘)。将固化炉温度设置在大约570°F。离开该炉子的产品表面颜色呈褐色并且是充分粘结的。

[0146] 批料B:

[0147] 在已经装有167加仑蒸馏水的260加仑International Bulk Container(IBC)中将粉末状右旋糖一水合物(3001b)和粉末状无水柠檬酸(501b)结合。在搅拌下向这一混合物中添加10.6加仑19%的氨水,继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加1.51b SILQUEST A-1101硅烷以产生pH值~8的溶液(使用pH试纸),该溶液含有大约20.1%的溶解的右旋糖一水合物和柠檬酸铵固体(按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生12%固体(该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将装有该含水粘结剂的IBC转移至这样一个区域,即在该位置将粘结剂泵送入成型罩(forming hood)中的粘结剂喷射环,在其中用蒸馏水稀释,然后用于制造玻璃纤维绝缘材料,具体来说,用于形成称作“R19住宅用毯子”的产品。

[0148] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备R19住宅用毯子(批料B);此类程序在实施例8中进行了一般性描述。所制得的R19住宅用毯子产品的标称规格是大约0.2磅/平方英尺的重量,大约0.4磅/立方英尺的密度,在生产线的末端6.5英寸厚度的目标恢复,十万分之18英寸(4.6微米)的纤维直径,3.8%粘结剂含量,和0.7%的矿物油含量(用于除尘)。将固化炉温度设置在大约570°F。离开该炉子的产品表面颜色呈褐色并且是充分粘结的。

[0149] 批料C:

[0150] 在已经装有167加仑蒸馏水的260加仑International Bulk Container(IBC)中将粉末状右旋糖一水合物(3001b)和粉末状无水柠檬酸(501b)结合。在搅拌下向这一混合物中添加10.6加仑19%的氨水,继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加1.51b SILQUEST A-1101硅烷,接着添加1.80加仑甲基含氢乳液BS 1040(由Wacker Chemical Corporation制造)以产生pH值~8的溶液(使用pH试纸),该溶液含有大约20.2%的溶解的右旋糖一水合物和柠檬酸铵固体(按溶液总重量的百分率);在400°F下热固化30分钟后,2g这一溶液的样品将产生12%固体(该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将装有该含水粘结剂的IBC转移至这样一个区域,即在该位置将粘结剂泵送入成型罩中的粘结剂喷射环,在其中用蒸馏水稀释,然后用于制造玻璃纤维绝缘材料,具体来说,用于形成称作“R19住宅用毯子”的产品。

[0151] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备R19住宅用毯子(批料C);此类程序在实施例8中进行了一般性描述。所制得的R19住宅用毯子产品的标称规格是大约0.2磅/平方英尺的密度,大约0.4磅/立方英尺的重量,在生产线的末端6.5英寸厚度的目标恢复,十万分之18英寸(4.6微米)的纤维直径,3.8%粘结剂含量,和0.7%的矿物油含量(用于除尘)。将固化

炉温度设置在大约570°F。离开该炉子的产品表面颜色呈褐色并且是充分粘结的。

[0152] 批料D:

[0153] 在已经装有167加仑蒸馏水的260加仑International Bulk Container (IBC) 中将粉末状右旋糖一水合物 (3001b) 和粉末状无水柠檬酸 (501b) 结合。在搅拌下向这一混合物中添加10.6加仑19%的氨水, 继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加1.51b SILQUEST A-1101硅烷, 接着添加221b粘土产品Bentalite L10 (由Southern Clay Products制造) 以产生pH值~8的溶液 (使用pH试纸), 该溶液含有大约21.0%的溶解的右旋糖一水合物和柠檬酸铵固体 (按溶液总重量的百分率); 在400°F下热固化30分钟后, 2g这一溶液的样品将产生12.6%固体 (该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将装有该含水梅拉德粘结剂的IBC转移至这样一个区域, 即在该位置将粘结剂泵送入成型罩中的粘结剂喷射环, 在其中用蒸馏水稀释, 然后用于制造玻璃纤维绝缘材料, 具体来说, 用于形成称作“R19住宅用毯子”的产品。

[0154] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备R19住宅用毯子 (批料D); 此类程序在实施例8中进行了一般性描述。那天制得的R19住宅用毯子产品的标称规格是大约0.2磅/平方英尺的重量, 大约0.4磅/立方英尺的密度, 在生产线的末端6.5英寸厚度的目标恢复, 十万分之18英寸 (4.6微米) 的纤维直径, 3.8%粘结剂含量, 和0.7%的矿物油含量 (用于除尘)。将固化炉温度设置在大约570°F。离开该炉子的产品表面颜色呈褐色并且是充分粘结的。

[0155] 实施例12

[0156] 柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂/玻璃纤维组合物的制备:

[0157] 未固化的绝缘管

[0158] 在装有215加仑软水的2000加仑混合槽中将粉末状右旋糖一水合物 (12001b) 和粉末状无水柠檬酸 (2001b) 结合。在搅拌下向这一混合物中添加42.3加仑19%的氨水, 继续搅拌大约30分钟以达到固体的完全溶解。向所得的溶液中添加61b SILQUEST A-1101硅烷以产生pH值~8的溶液 (使用pH试纸), 该溶液含有大约41.7%的溶解的右旋糖一水合物和溶解的柠檬酸铵固体 (按溶液总重量的百分率); 在400°F下热固化30分钟后, 2g这一溶液的样品将产生25%固体 (该重量损失归因于在热固性粘结剂形成过程中的脱水)。将该溶液搅拌数分钟, 然后转移至粘结剂收集槽中, 从该粘结剂收集槽将该溶液用于制造玻璃纤维绝缘材料, 具体来说, 用于形成称作“未固化的绝缘管”的产品。

[0159] 使用常规的玻璃纤维制造程序制备未固化的绝缘管; 此类程序在实施例8中进行了一般性描述。该未固化的绝缘管产品的标称规格是大约0.07磅/平方英尺的重量, 大约0.85磅/立方英尺的密度, 1英寸的估算厚度, 十万分之30英寸 (7.6微米) 的纤维直径, 和当固化时7%的粘结剂含量。将未固化的绝缘管输送到绝缘管成型区域, 在那里, 它被铸塑成待用作绝缘管的柱状壳体, 具有6英寸的壁和3英寸直径的孔和4磅/立方英尺的密度。采用设置到大约450°F的固化炉将这些壳体固化以生产暗褐色, 充分粘结的绝缘管产品。在更高温度下固化的壳体显示不可用并且不能进一步用于试验。

[0160] 实施例13

[0161] 柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂/纤维素纤维组合物的制备:

[0162] 木纤维板

[0163] 使用数种方法来制备用柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂粘结的木纤维板/片材。

代表性的方法如下,该方法产生强、均匀的样品:从地方农场供应仓库购买呈各种松树木材刨花和锯屑形式的木材。用该“原样”木材以及分离成薄片和锯屑组分材料制备木纤维板样品。首先在大约200°F的炉子中将木材干燥过夜,该干燥导致该木材刨花除湿14-15%,该锯屑除湿大约11%。此后,将干木材放入8英寸高×12英寸宽×10.5英寸深的塑料容器(近似尺寸)中。如实施例5所述制备柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)(粘结剂固体占36%),然后经由液压喷嘴将160g粘结剂喷涂到该塑料容器中的400g木材样品上,同时将该容器相对于垂直方向倾斜30-40度并缓慢地旋转(大约5-15rpm)。在这一处理期间,轻轻地翻滚该木材同时变得均匀地涂覆。

[0164] 将树脂浸透过的(resinated)木材的样品放入可折叠框架中并在以下条件下在加热压盘之间压制:树脂浸透过的木材刨花,300psi;树脂浸透过的锯屑,600psi。对于每种树脂浸透过的样品,固化条件是350°F保持25-30分钟。所得的样品板在修整之前大约为10英寸长×10英寸宽和大约0.4英寸厚,内部充分粘结,表面光滑并且当在带锯上修整时切得整齐。经修整的样品密度和所生产的每种经修整样品板的尺寸如下:得自木材刨花的样品板,密度~54pcf,尺寸~8.3英寸长×9英寸宽×0.36英寸厚;得自锯屑的样品板,密度~44pcf,尺寸~8.7英寸长×8.8英寸宽×0.41英寸厚。每种样品板的经估算的粘结剂含量是~12.6%。

[0165] 实施例14

[0166] 柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂/玻璃纤维组合物的试验/评价

[0167] 将实施例8-12的柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂/玻璃纤维组合物,即固化的毯子、风道板、R30住宅用毯子、R19住宅用毯子和未固化的绝缘管对比相应的苯酚-甲醛(PF)粘结剂/玻璃纤维组合物试验以下性能中的一种或多种:产品排放物,密度,烧失量,厚度恢复,粉尘,拉伸强度,分离强度,分离强度的耐久性,粘接强度,吸含水,热表面性能,对钢的腐蚀性,抗弯刚度,劲度-刚度,抗压强度,调湿的抗压强度,压缩模量,调湿的压缩模量和点燃时的冒烟。这些试验的结果在表8-13中示出。还测定在实施例8的固化毯子的热解过程中产生的气体化合物,和在实施例12的未固化的绝缘管的热固化过程中产生的气体化合物;这些试验结果在表14-15中示出。固化绝缘管的热表面性能在图5和图6中示出。实施的特定试验和实施这些试验的条件如下:

[0168] 产品排放物试验

[0169] 根据AQS Greenguard试验程序测定实施例8的固化毯子和实施例9的风道板的产品排放物。根据ASTM D5116(“小型环境室室内材料/产品有机物排放量测定的标准导则(Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products)”,美国环境保护局(USEPA))和华盛顿州1994年1月的IAQ Specification监测绝缘产品的总挥发性有机化合物(TVOC)、甲醛、总所选择的醛的排放。在一个星期的暴露时间内收集排放物数据并且测定每种上述物质的所得空气浓度。基于华盛顿州的要求对空气浓度前置量进行计算机监测,所述要求包括标准室内装载和ASHRAE Standard 62-1999通风条件。产品装载基于32m³室内的28.1m²的标准墙壁使用。

[0170] 排放物试验-所选择的醛

[0171] 在体积0.0855m³的小型的环境室中试验绝缘产品的分析测量的化学排放物。所选

的醛,包括甲醛的排放遵循ASTM D5197 (“测定空气中甲醛和其它羰基化合物的标准试验方法(快速取样法)(Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air)(Active Sampler Methodology)”)使用高效液相色谱法(HPLC)进行测量。使用具有2,4-二硝基苯肼(DNPH)的固体吸附剂盒来收集该环境室空气中的甲醛及其它低分子量羰基化合物。在该盒子中的DNPH试剂与所收集的羰基化合物起反应而形成由该盒子保留的稳定的腈衍生物。采用HPLC-级乙腈将该腈衍生物从盒子洗脱。使用反相高效液相色谱法(HPLC)在UV检测下分析该样品等分试样的低分子量醛腈衍生物。在360nm处测得该衍生物的吸收。使用由腈衍生物的标准溶液制定的多点标定曲线测定所得峰值的质量响应。基于45L的标准空气体积汇集物,测量值报道至0.2μg的可计量水平。

[0172] 排放物试验-挥发性有机化合物(VOC)

[0173] 使用气相色谱法/质谱法联用(GC/MS)检测得到VOC测量值。将腔室空气收集到固体吸附剂上,该固体吸附剂然后热解吸到GC/MS中。吸附剂收集技术、分离和检测分析方法由USEPA及其它研究人员提供的技术改编而来。该技术遵循USEPA方法1P-1B并且一般适用于沸点为35℃-250℃的C₅-C₁₆有机化学物质。基于18L的标准空气体积汇集物,测量值报道至0.4μg的可计量水平。通过GC/MS分离和检测各种VOC。如下得到总VOC测量值:将由质谱仪获得的所有各种VOC响应值加和,并且相对于甲苯校准总质量。

[0174] 排放物试验-空气浓度测定

[0175] 在计算机暴露模型中使用甲醛、总醛和TVOC的排放速度来测定所述物质的可能的空气浓度。计算机模型使用在一个星期的时间内所测得的排放速度变化来测定将因此产生的空气浓度变化。采用以下假设得到模型测量值:建筑物中开放办公室区域的空气在占据空间的呼吸水平区段处是良好混合的;环境条件维持在50%相对湿度和73°F(23℃)下;不存在这些物质的其它来源;在所述空间内不存在这些物质的吸收物(sink)或可能的再发射源。特别将USEPA的室内空气暴露模型,2.0版改编用来适应这种产品和所研究的化学物质。通风和占据参数提供在ASHRAE Standard 62-1999中。

[0176] 密度

[0177] 实施例8的固化毯子的密度根据内部试验方法PTL-1“毛毡或棉绒型绝热材料密度和厚度的试验方法(Test Method for Density and Thickness of Blanket or Batt Thermal Insulation)”测定,该试验方法几乎等同于ASTM C 167。实施例9的风道板的密度根据内部试验方法PTL-3“预制块型绝热材料密度的试验方法(Test Procedure for Density Preformed Block-Type Thermal Insulation)”测定,该试验方法几乎等同于ASTM C 303。

[0178] 烧失量(LOI)

[0179] 实施例8的固化毯子和实施例9的风道板的烧失量根据内部试验方法K-157“固化毯子的烧失量(Ignition Loss of Cured Blanket(LOI))”测定。对在线托盘中的样品进行该试验,该线托盘放在1000°F,±50°F的炉中保持15-20分钟以确保完全氧化,该处理之后,称量所得的样品。

[0180] 分离强度

[0181] 根据内部试验方法KRD-161测定实施例8的固化毯子、实施例10的R30住宅用毯子和实施例11的R19住宅用毯子的分离强度,该试验方法几乎等同于ASTM C 686,“矿质纤维

绒及毡式绝热材料分离强度 (Parting Strength of Mineral Fiber Batt and Blanket-Type Insulation)”。

[0182] 分离强度的耐久性

[0183] 在90°F和95%相对湿度下调湿一个星期之后,根据ASTM C 686“矿质纤维绒及毡式绝热材料分离强度 (Parting Strength of Mineral Fiber Batt and Blanket-Type Insulation)”测定实施例10的R30住宅用毯子和实施例11的R19住宅用毯子的分离强度的耐久性。

[0184] 拉伸强度

[0185] 根据内部试验方法KRD-161“拉伸强度试验程序 (Tensile Strength Test Procedure)”测定实施例8的固化毯子和实施例11的R19住宅用毯子的拉伸强度。对在纵向和正交纵向上都冲切的样品进行试验。在75°F和50%相对湿度下将样品调湿24小时。在75°F, 50%相对湿度的试验环境中试验每个纵向上的十个样品。“8字试块” (dogbone) 试样如ASTM D638“塑料拉伸性能标准试验方法 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics)”中所规定。2英寸/分钟的十字头速度用于所有试验。

[0186] 粘结强度

[0187] 使用内部试验方法KRD-159“玻璃纤维板和毯型产品的粘结强度 (Bond Strength of Fiberglass Board and Blanket Products)”测定实施例8的固化毯子、实施例10的R30住宅用毯子和实施例11的R19住宅用毯子的层间粘结强度。将横截面积为6英寸×6英寸的模塑试样胶合到6英寸×7英寸的试样安装板上并放入夹具中,该夹具施加与试样表面垂直的力。12英寸/分钟的十字头速度用于所有试验。

[0188] 厚度恢复

[0189] 使用内部试验方法K-123“Recovered Thickness-End of Line Dead Pin Method-Roll Products”和K-109“Test Procedure for Recovered Thickness of Roll Products-Rollover Method”对实施例8的固化毯子进行开包装 (Out-of-package) 和翻转厚度试验。如下进行厚度恢复的测量:在包装之后15分钟或在更后的时间点,推动销规穿过得自辊压产品的固化毯子样品,直到该销接触位于样品之下的平坦的硬表面,然后用钢尺测量恢复的厚度。使用内部试验方法K-120“Test Procedure for Determining End-of-Line Dead-Pin Thickness-Batts”和K-128“Test Procedure for Recovered Thickness of Batt Products-Drop Method”对实施例10的R30住宅用毯子和实施例11的R19住宅用毯子进行厚度试验,该两种试验方法与ASTM C 167“毛毡或棉绒型绝热材料厚度和密度的标准试验方法 (Standard Test Methods for Thickness and Density of Blanket or Batt Thermal Insulations)”相似。

[0190] 粉尘试验

[0191] 使用内部试验程序K-102“包装的玻璃纤维粉尘试验,棉绒法 (Packaged Fiber Glass Dust Test, Batt Method)”对实施例8的固化毯子、实施例10的R30住宅用毯子和实施例11的R19住宅用毯子进行粉尘试验。在过滤器上收集从投入集尘箱中的固化毯子、R30住宅用毯子和R19住宅用毯子中随机选取的样品 (毡) 释放的粉尘并且通过差值称量测定粉尘的量。

[0192] 吸水率

[0193] 使用ASTM C 1104“测定未覆面矿物纤维绝缘材料的水蒸汽吸收率的试验方法 (Test Method for Determining the Water Vapor Absorption of Unfaced Mineral Fiber Insulation)”对实施例8的固化毯子和实施例11的R19住宅用毯子进行吸水率 (wt%) 试验。

[0194] 抗弯刚度 (EI)

[0195] 根据NAIMA AHS 100-74“矩形刚性管材料抗弯刚度的试验方法 (Test Method for Flexural Rigidity of Rectangular Rigid Duct Materials)”测定实施例9的风道板的抗弯刚度,该抗弯刚度是使刚性风道板弯曲所要求的力偶,即E (弹性模量) 和I (惯性弯矩) 的乘积。

[0196] 劲度-刚度

[0197] 使用内部试验程序K-117“建筑绝缘材料刚度的试验程序 (Test Procedure for Rigidity of Building Insulation)”对实施例11的R19住宅用毯子进行劲度-刚度试验。将R19住宅用毯子的样品,大约47.5英寸长 (± 0.5 英寸) 放置在劲度试验装置的中心支撑杆上,该装置包括直接位于该中心支撑杆后面的量角器标度。让样品的端部自由悬挂,通过沿着样品的下缘瞄准同时阅读量角器标度记录样品每一端处的角度 (度)。

[0198] 抗压强度

[0199] 根据ASTM C 165“绝热材料压缩性能测量的标准试验方法 (Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations)”测定实施例9的风道板的抗压强度。

[0200] 调湿 (conditioned) 抗压强度

[0201] 在90°F和95%相对湿度下一个星期后,根据ASTM C 165“绝热材料压缩性能测量的标准试验方法 (Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations)”测定实施例9的风道板的调湿抗压强度。

[0202] 压缩模量

[0203] 根据ASTM C 165“绝热材料压缩性能测量的标准试验方法 (Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations)”测定实施例9的风道板的压缩模量。

[0204] 调湿压缩模量

[0205] 在90°F和95%相对湿度下一个星期后,根据ASTM C 165“绝热材料压缩性能测量的标准试验方法 (Standard Test Method for Measuring Compressive Properties of Thermal Insulations)”测定实施例9的风道板的调湿压缩模量。

[0206] 热表面性能

[0207] 使用ASTM C 411“高温绝热材料受热面性能的试验方法 (Test Method for Hot Surface Performance of High Temperature Thermal Insulation)”对实施例8的固化毯子、实施例10的R30住宅用毯子和实施例11的R19住宅用毯子进行热表面性能试验。使用ASTM C 411“高温绝热材料受热面性能的试验方法 (Test Method for Hot Surface Performance of High Temperature Thermal Insulation)”在650°F和1000°F下对实施例12的固化绝缘管产品的3×6英寸部分进行热表面性能试验。在管的热表面温度之上在该绝缘材料中不存在可测量的内部温度上升。

[0208] 对钢的腐蚀性

[0209] 使用内部试验程序Knauf PTL-14对实施例10的R30住宅用毯子和实施例11的R19住宅用毯子进行对钢试件的腐蚀性试验,该试验程序几乎等同于ASTM C 665。

[0210] 点燃时的冒烟

[0211] 使用ASTM E 1354“使用耗氧量热计测试材料和产品的热和可见烟雾释放速率的方法(Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter)”通过锥量热法测定实施例8的固化毯子的点燃时的冒烟(计算比熄灭面积(SEA))。

[0212] 在热解过程中产生的气体化合物

[0213] 如下测定在实施例8的固化毯子的热解过程中产生的气体化合物:将大约10g固化毯子放入试管中,然后将该试管加热到1000°F保持2.5分钟,此时在顶部空间取样并在以下条件下通过气相色谱法/质谱法(GC/MS)分析:炉子,50°C保持一分钟-10°C/分钟至300°C保持10分钟;入口,280°C无分流;柱,HP-5 30mm×0.32mm×0.25μm;柱流体,1.11mL/分钟氦气;检测器,MSD 280°C;注射体积,1mL;检测器模式,扫描34-700amu;阈值,50;采样速度,22scan/秒。相对于质谱谱图的Wiley库藏,对样品中的色谱峰值的质谱进行计算机检索。报道最佳匹配。产生了0-99的质量指数(与库藏谱图匹配的紧密度)。仅报道质量指数大于或等于90的峰值的标识。

[0214] 在热固化过程中产生的气体化合物

[0215] 如下测定在实施例12的未固化绝缘管的热固化过程中产生的气体化合物:将大约0.6g未固化的绝缘管放入试管中,然后将该试管加热到540°F保持2.5分钟,此时在顶部空间取样并在以下条件下通过气相色谱法/质谱法分析:炉子,50°C保持一分钟-10°C/分钟至300°C保持10分钟;入口,280°C无分流;柱,HP-5 30mm×0.32mm×0.25μm;柱流体,1.11mL/分钟氦气;检测器,MSD 280°C;注射体积,1mL;检测器模式,扫描34-700amu;阈值,50;采样速度,22scan/秒。相对于质谱谱图的wiley库藏,对样品中的色谱峰值的质谱进行计算机检索。报道最佳匹配。产生了0-99的质量指数(与库藏谱图匹配的紧密度)。仅报道质量指数大于或等于90的峰值的标识。

[0216] 表1 固化的柠檬酸三铵-右旋糖粘结剂样品^a的试验/评价结果

[0217]

粘结剂组成			湿强度	水颜色	湿强度	水颜色	湿强度	水颜色
柠檬酸三铵 ^b :右旋糖 H ₂ O ^c								
质量比	摩尔比 ^d	COOH: OH 比 ^d	(400°F)	(400°F)	(350°F)	(350°F)	(300°F)	(300°F)
1: 24	(1: 30)	0. 02: 1	溶解的	淡焦糖色	溶解的	淡焦糖色	溶解的	淡焦糖色
1: 12	(1: 15)	0. 04: 1	不可渗透	透明且无色	溶解的	焦糖色	溶解的	焦糖色
1: 8	(1: 10)	0. 06: 1	不可渗透	透明且无色	部分溶解	焦糖色	溶解的	焦糖色
1: 6	(1: 7)	0. 08: 1	不可渗透	透明且无色	软化	透明且黄色	溶解的	焦糖色
1: 5	(1: 6)	0. 10: 1	不可渗透	透明且无色	软化	透明且黄色	溶解的	焦糖色
1: 4 ^e	(1: 5) ^e	0. 12: 1 ^e	不可渗透	透明且无色	软化	透明且黄色	溶解的	焦糖色
1: 3 ^e	(1: 4) ^e	0. 15: 1 ^e	不可渗透	透明且无色	软化	透明且橙色	溶解的	焦糖色

[0218] ^a得自实施例1[0219] ^bMW=243g/mol; 25% (wt %) 溶液[0220] ^cMW=198g/mol; 25% (wt %) 溶液[0221] ^d近似[0222] ^e与不同的氨气味有关[0223] 表2 固化的柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂样品^a随温度和时间变化的元素分析结果

	固化温度	固化时间	元素分析	元素分析结果		
					C:H	C:N
[0224]	300°F	1 小时	碳 氢 氮	48.75% 5.60% 4.10%	8.70	11.89
	300°F	1 小时	碳 氢 氮	49.47% 5.55% 4.12%	8.91	12.00
	300°F	1 小时	碳 氢 氮	50.35% 5.41% 4.18%	Avg: -- 9.31 8.97	12.04 11.98
	350°F	0.5 小时	碳 氢 氮	52.55% 5.20% 4.25%	10.10	12.36
	350°F	0.5 小时	碳 氢 氮	54.19% 5.08% 4.40%	10.67	12.31
	350°F	0.5 小时	碳 氢 氮	52.86% 5.17% 4.24%	Avg: -- 10.22 10.33	12.47 12.38
	400°F	0.33 小时	碳 氢 氮	54.35% 5.09% 4.45%	10.68	12.21
	400°F	0.33 小时	碳 氢 氮	55.63% 5.06% 4.58%	10.99	12.15
	400°F	0.33 小时	碳 氢 氮	56.10% 4.89% 4.65%	Avg: -- 11.47 11.05	12.06 12.14

[0225] ^a得自实施例4

[0226] 表3 用柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂^bvs. 标准PF粘结剂制备的玻璃珠壳骨组合物^a的所测得的拉伸强度

[0227]

粘结剂描述	风化拉伸强度: 干 拉伸强度的比例	平均 ^a 干拉伸强度 (psi)	平均 ^a 风化拉伸强度 (psi)
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	0.71	286	202
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	0.76	368	281
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	0.79	345	271
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	0.77	333	256
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	0.82	345	284
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	0.75	379	286
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	0.74	447	330
柠檬酸三铵-右旋糖 ^e	0.76 ^e	358 ^e	273 ^e
柠檬酸三铵-右旋糖:			
-粘结剂制备那天	0.79	345	271
-在粘结剂制备之后1天	0.76	352	266
-在粘结剂制备之后2天	0.72	379	272
-在粘结剂制备之后1星期	0.88	361	316
-在粘结剂制备之后2星期	0.82	342	280
具有硅烷替换物的柠檬 酸三铵-右旋糖:			
-SILQUEST A-187 硅烷 按重量计 1:1 替换 SILQUEST A-1101	0.69	324	222
-SILQUEST A-187 硅烷 按重量计 2:1 替换 SILQUEST A-1101	0.71	351	250
-HYDROSIL 2627 硅烷按 重量计 1:1 替换 SILQUEST A-1101	0.87	337	293
-HYDROSIL 2627 硅烷按 重量计 2:1 替换 SILQUEST A-1101	0.99	316	312
-Z-6020 硅烷按重量计 1:1 替换 SILQUEST A-1101	0.78	357	279
-Z-6020 硅烷按重量计 2:1 替换 SILQUEST A-1101	0.78	373	291
标准 PF (Ductliner) 粘 结剂	0.79	637	505

[0228] ^a得自实施例6[0229] ^b得自实施例5

[0230] ^c九个壳骨样品的平均值

[0231] ^d在五个月的时间内制备的柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂的七种不同批料之一

[0232] ^e在五个月的时间内制备的柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂的七种不同批料的平均值

[0233] 表4 用柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂变体^bvs. 标准PF粘结剂制备的玻璃珠壳骨组合物^a的所测得的拉伸强度

[0234]

粘结剂描述	300g 粘结剂 中添加剂的 量(克)	风化拉伸强 度:干拉伸强 度的比例	平均 ^c 干拉伸 强度(psi)	平均 ^e 风化拉伸 强度(psi)
柠檬酸三铵-右旋糖 ^d	--	0.76 ^d	358 ^d	273 ^d
<u>含有添加剂的柠檬酸三铵-右旋糖:</u>				
-Silres BS 1042 ^e	1.6	0.84	381	325
-Silres BS 1042	3.2	0.94	388	363
-Silres BS 1042	4.8	1.01	358	362
-碳酸钠	0.45	0.88	281	248
-碳酸钠	0.9	0.71	339	242
-碳酸钠	1.35	0.89	282	251
-Silres BS 1042 + 碳酸钠	1.6 + 1.35	0.84	335	280
-Silres BS 1042 + 碳酸钠	3.2 + 0.9	0.93	299	277
-Silres BS 1042 + 碳酸钠	4.8 + 0.48	0.73	368	270
-碳酸钠 ^f	0.9	0.83	211	175
-碳酸钠 ^f	0.9	0.69	387	266
-碳酸钠	1.8	0.81	222	180
-碳酸钠 ^g	1.8	0.66	394	259
-LE 46 ^h	6.4	0.80	309	248
-LE 46	12.9	0.98	261	256
-TPX5688/AQUA-TRETE BSM40 ⁱ	5.6	0.78	320	250
-Silres BS 1042	6.4	0.91	308	280
-三甲基甲氧基硅烷	0.9	0.78	262	205
-高锰酸钾	0.2	0.69	302	207
-PGN ^j	9	0.82	246	201
-Cloisite NA+ ^k	9	0.71	280	199
-Blown Soya 乳液(25%) ^l	18	1.04	239	248
-Flaxseed Oil 乳液(25%)	18	0.90	362	326
-Bentolite L-10 ^m	9	1.00	288	288
-Michem 45745 PE 乳液(50%) ⁿ	9	0.81	335	270
-骨胶溶液 ^o	15	0.82	435	358
-单宁酸	4.5	0.79	474	375
-甘氨酸	4.5	0.80	346	277
-甘油	5.28	0.69	361	249
-四硼酸钠十水合物 + 甘油	0.9 + 4.5	0.74	378	280
-四硼酸钠十水合物 1%	0.9	0.86	387	331
-四硼酸钠十水合物 2%	1.8	0.80	335	267
-四硼酸钠十水合物 3%	2.5	0.84	334	282

[0235]

粘结剂描述	300g 粘结剂 中添加剂的 量(克)	风化拉伸强 度:干拉伸强 度的比例	平均 ^c 干拉伸 强度(psi)	平均 ^c 风化拉伸 强度(psi)
-Axel INT-26-LF95 ^P	0.9	0.70	374	263
-ISO Chill Whey ^a 1%	0.9	0.74	444	328
-ISO Chill Whey 2%	1.8	1.01	407	412
-ISO Chill Whey 5%	4.5	NC ^r	473	NM ^s
-间苯二酚 5%	4.5	0.76	331	251
-麦芽糖醇	3.23	0.82	311	256
标准 PF (Ductliner) 粘结剂	--	0.79	637	505

[0236] ^a得自实施例6[0237] ^b得自实施例5[0238] ^c九个壳骨样品的平均值[0239] ^d在五个月的时间内制备的柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂的七种不同批料的平均值[0240] ^eSilres BS 1042是甲基含氢聚硅氧烷的50%固体乳液[0241] ^f复制样品[0242] ^g复制样品[0243] ^hLE 46是聚二甲基硅氧烷的35%固体乳液[0244] ⁱTPX5688/AQUA-TRETE BSM40是烷基硅烷的40%乳液[0245] ^jPGN,粘土等级,蒙脱土,得自Nanocor[0246] ^kCloisite NA+,得自Southern Clay Products的粘土的钠盐[0247] ^lBlown Soya Emulsion (25%),大豆油与PEG 400二油酸酯(基于固体4%)和瓜尔胶(基于固体1%)的25%固体乳液[0248] ^mBentolite L-10,得自Southern Clay Products的粘土[0249] ⁿMichem 45745PE乳液(50%),低分子量聚乙烯的25%固体乳液[0250] ^o骨胶溶液,30%固体溶液[0251] ^pAxel INT-26-LF95,脂肪类、脱模剂/乳液[0252] ^qISO Chili Whey 9010[0253] ^r没有计算[0254] ^s没有测量[0255] 表5 用多元羧酸铵-右旋糖粘结剂变体^bvs.多元羧酸类粘结剂vs.标准PF粘结剂制备的玻璃珠壳骨组合物^a的所测得的拉伸强度

	粘结剂描述	风化拉伸强度: 干拉 伸强度的比例	平均 ° 干	平均 ° 风化拉
			拉伸强度 (psi)	伸强度 (psi)
	柠檬酸三铵 - 右旋糖 (1: 6) ^d	0.76 ^d	358 ^d	273 ^d
	柠檬酸三铵 - 右旋糖 (1: 5)	0.68	377	257
	+ 碳酸钠 (0.9g)	0.71	341	243
	+ 碳酸钠 (1.8g)	0.78	313	243
[0256]	AQUASET-529+Dex+ 氨 ^e	0.41	499	205
	AQUASET-529+Dex+ 硅烷 ^f	0.57	541	306
	AQUASET-529+ 氨+硅烷 ^g	0.11	314	33
	AQUASET-529+ 硅烷 ^h	0.48	605	293
	PETol+ 马来酸+硅烷 ⁱ	0.73	654	477
	PETol+马来酸+TSA+硅烷 ^j	0.64	614	390
	[粘结剂 ⁱ + 氨 + Dex+硅烷] ^k	0.58	420	245
	PETol + 柠檬酸+硅烷 ^l	0.56	539	303
	CRITERION 2000 + 甘油 ^m	0.26	532	136
	CRITERION 2000 + 甘油 ⁿ	0.20	472	95
	SOKALAN + Dex + 氨 ^o	0.66	664	437
	NF1 + Dex + 氨 ^p	0.50	877	443
	标准 PF (Ductliner) 粘结剂	0.79	637	505
[0257]	^a 得自实施例6			
[0258]	^b 得自实施例5			
[0259]	^c 九个壳骨样品的平均值			
[0260]	^d 在五个月的时间内制备的柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂的七种不同批料的平均值			
[0261]	^e 200g AQUASET-529+87g 19%氨+301g右旋糖+301g水为30%溶液			
[0262]	^f 300mL粘结剂 ^e +0.32g SILQUEST A-1101的溶液			
[0263]	^g 200g AQUASET-529+87g 19%氨+101g水+0.6g SILQUEST A-1101			
[0264]	^h AQUASET-529+SILQUEST A-1101 (以0.5%粘结剂固体), 稀释到30%固体			
[0265]	ⁱ 136g季戊四醇+98g马来酸酐+130g水, 回流30分钟; 232g所得的溶液与170g水和0.6g SILQUEST A-1101混合			
[0266]	^j 136g季戊四醇+98g马来酸酐+130g水+1.5mL 66%对甲苯磺酸, 回流30分钟; 232g所得的溶液与170g水和0.6g SILQUEST A-1101混合			
[0267]	^k 220g粘结剂 ⁱ +39g 19%的氨+135g右旋糖+97g水+0.65g SILQUEST A-1101			
[0268]	^l 128g柠檬酸+45g季戊四醇+125g水, 回流20分钟; 所得的混合物稀释到30%固体并且基于固体以0.5%添加SILQUEST A-1101			
[0269]	^m 200g Kemira CRITERION 2000+23g甘油+123g水+0.5g SILQUEST A-1101			
[0270]	ⁿ 200g Kemira CRITERION 2000+30g甘油+164g水+0.6g SILQUEST A-1101			
[0271]	^o 100g BASF SOKALAN CP 10S+57g 19%氨+198g右旋糖+180g水+0.8g SILQUEST A-1101			
[0272]	^p 211g H.B.Fuller NF1+93g 19%氨+321g右旋糖+222g水+1.33g SILQUEST A-1101			

[0273] 表6 用多元羧酸铵-糖粘结剂变体^bvs. 标准PF粘结剂制备的玻璃珠壳骨组合物^a的所测得的拉伸强度

[0274]

粘结剂描述	摩尔比例	风化拉伸强度: 平均 ^c 干平均 ^c 风化拉 干拉伸强度的 拉伸强 伸强度 (psi) 比例 度 (psi)		
柠檬酸三铵 - 右旋糖 ^d	右旋糖=2xCOOH	0.76 ^d	358 ^d	273 ^d
柠檬酸三铵 - DHA ^e	DHA = 2xCOOH	1.02	130	132
柠檬酸三铵 - 木糖	木糖 = 2xCOOH	0.75	322	241
柠檬酸三铵 - 果糖	果糖 = 2xCOOH	0.79	363	286
酒石酸二铵 - 右旋糖	右旋糖 = 2xCOOH	0.76	314	239
马来酸二铵 - 右旋糖	右旋糖 = 2xCOOH	0.78	393	308
苹果酸二铵 - 右旋糖	右旋糖 = 2xCOOH	0.67	49	280
琥珀酸二铵 - 右旋糖	右旋糖 = 2xCOOH	0.70	400	281
乳酸铵 ^f - 右旋糖	右旋糖 = 2xCOOH	0.68	257	175
氨 + 单宁酸 ^g - 右旋糖	右旋糖 = 2 x NH ₄ ⁺ ^h	0.50	395	199
标准 PF (Ductliner) 粘结剂 ---		0.79	637	505

[0275] ^a得自实施例6

[0276] ^b得自实施例5

[0277] ^c九个壳骨样品的平均值

[0278] ^d七种批料的平均值

[0279] ^eDHA = 二羟基丙酮

[0280] ^f一羧酸盐

[0281] ^g非羧酸

[0282] ^hpH ≥ 7

[0283] 表7 采用多元羧酸铵-糖 (1:6) 粘结剂变体^bvs. 标准PF粘结剂制备的玻璃纤维垫^a的所测得的拉伸强度和烧失量

	粘结剂描述	平均 % LOI	风化拉伸	平均 °干拉伸 强度 (lb 力)	平均 °风化拉 伸强度 (lb 力)
			强度: 干 拉伸强度 的比例		
[0284]	柠檬酸三铵 - Dex ^d	5.90	0.63	11.4	7.2
	柠檬酸三铵 - Dex	6.69	0.72	14.6	10.5
	苹果酸二铵 - Dex	5.02	0.86	10.2	8.8
	苹果酸二铵 - Dex	6.36	0.78	10.6	8.3
	琥珀酸二铵 - Dex	5.12	0.61	8.0	4.9
	琥珀酸二铵 - Dex	4.97	0.76	7.5	5.7
	柠檬酸三铵 - Fruc ^e	5.80	0.57	11.9	6.8
	柠檬酸三铵 - Fruc	5.96	0.60	11.4	6.8
	苹果酸二铵 - Fruc	6.01	0.60	9.0	5.4
	苹果酸二铵 - Fruc	5.74	0.71	7.9	5.6
	琥珀酸二铵 - Fruc	4.60	1.05	3.7	3.9
	琥珀酸二铵 - Fruc	4.13	0.79	4.4	3.5
	柠檬酸三铵 - DHA ^f	4.45	0.96	4.7	4.5
	柠檬酸三铵 - DHA	4.28	0.74	5.4	4.0
	柠檬酸三铵 - DHA-	3.75	0.52	8.5	4.4
	甘油 ^g				
	柠檬酸三铵 - DHA-	3.38	0.59	8.0	4.7
	甘油 ^g				
	柠檬酸三铵 - DHA-	4.96	0.61	10.7	6.5
	PETol ^h				
	柠檬酸三铵 - DHA-	5.23	0.65	9.4	6.1
	PETol ^h				
	柠檬酸三铵 - DHA-	5.11	0.74	15.7	11.6
	PVOH ⁱ				
	柠檬酸三铵 - DHA-	5.23	0.85	14.9	12.6
	PVOH ⁱ				
	标准 PF 粘结剂 ^j	7.22	0.75	15.9	12.0
	标准 PF 粘结剂 ^j	8.05	0.75	18.8	14.2
[0285]	^a 得自实施例7				
[0286]	^b 得自实施例5				
[0287]	^c 三个玻璃纤维垫的平均值				
[0288]	^d Dex = 右旋糖				
[0289]	^e Fruc = 果糖				
[0290]	^f DHA = 二羟基丙酮				
[0291]	^g 甘油替换25wt % DHA				
[0292]	^h PETol = 季戊四醇替换25wt % DHA				
[0293]	ⁱ PVOH = 聚乙烯醇 (86-89 % 水解的聚乙酸乙烯酯, Mw ~ 22K-26K), 替换20wt % DHA				
[0294]	^j Ductliner 粘结剂				
[0295]	表8. 实施例8的固化毯子的试验结果: 柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂 vs. 标准PF 粘结剂				

[0296]

试验	蛋白黑素-玻璃纤维固化的毯子 “粘结剂”	PF 粘结剂-玻璃纤维固化的毯子 “标准样品”	基于标准样品的 粘结剂 %
密度	0.65	0.67	97%
烧失量 (%)	13.24%	10.32%	128%
厚度恢复 (dead, in.)	1.46	1.59	92%
厚度恢复 (drop, in.)	1.55	1.64	94%
粉尘(mg)	8.93	8.80	102%
拉伸强度 (lb/in. width)			
纵向	2.77	3.81	73%
横向	1.93	2.33	83%
平均	2.35	3.07	76%
分离强度 (g/g)			
纵向	439.22	511.92	86%
横向	315.95	468.99	67%
平均	377.59	490.46	77%
粘结强度 (lb/ft ²)	11.58	14.23	81%
吸水率 (wt%)	1.24%	1.06%	116%
热表面性能	通过	通过	--
产品排放物 (在 96 小时)			
总 VOCs (μg/m ³)	0	6	0%
总 HCHO (ppm)	0	56	0%
总醛 (ppm)	6	56	11%

[0297] 表9. 实施例8的固化毯子的点燃时的冒烟: 柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂 vs. 标准PF粘结剂

[0298] ^aSEA = 比熄灭面积

外部热通量	平均 SEA ^a	
	蛋白黑素 - 玻璃 纤维固化的毯子	PF 粘结剂 - 玻璃纤维固化的毯子
[0299]	35 kW/m ²	4,923 m ² /kg
	35 kW/m ²	11,488 m ² /kg
	35 kW/m ²	6,848 m ² /kg
	总平均 = 2,543 m ² /kg	总平均 = 7,756 m ² /kg
	50 kW/m ²	7,305 m ² /kg
	50 kW/m ²	6,476 m ² /kg
	50 kW/m ²	1,156 m ² /kg
	总平均 = 2,294 m ² /kg	总平均 = 4,979 m ² /kg

[0300] 表10. 实施例9的风道板的试验结果: 柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂 vs. 标准PF 粘结剂

[0301]

试验	蛋白黑素-玻璃 纤维风道板 “粘结剂”	PF 粘结剂- 玻璃纤维风道板 “标准样品”	基于标准样 品的 粘结剂 %
密度	4.72	4.66	101%
烧失量 (%)	18.5%	16.8%	110%
抗弯刚度 (lb in ² /in width)			
纵向	724	837	86%
横向	550	544	101%
平均	637	691	92%
在 10 % 的抗压强度 (psi)	0.67	0.73	92%
在 20 % 的抗压强度 (psi)	1.34	1.34	100%
在 10 % 的调湿抗压强度 (psi)	0.719	0.661	109%
在 20 % 的调湿抗压强度 (psi)	1.31	1.24	106%
压缩模量 (psi)	6.85	7.02	97%
调湿压缩模量 (psi)	6.57	6.44	102%
产品排放物 (在 96 小时)			
总 VOCs (μg/m ³)	40	39	102%
总 HCHO (ppm)	0.007	0.043	16%
总醛 (ppm)	0.007	0.043	16%

[0302] 表11实施例10的R30住宅用毯子的试验结果:柠檬酸三铵-右旋糖(1:6)粘结剂vs. 标准PF粘结剂

试验		粘结剂 ^a		粘结剂 ^b		粘结剂 ^c		PF
		(标准样品的%)		(标准样品的%)		(标准样品的%)		粘结剂标准样品
厚度恢复								
(dead, in.):	1 周	10.05	(97%)	10.36	(99%)	9.75	(94%)	10.38
	6 周	7.17	(91%)	7.45	(94%)	7.28	(92%)	7.90
厚度恢复								
(drop, in.):	1 周	11.06	(101%)	4.23	(102%)	11.01	(100%)	11.00
	6 周	9.07	(101%)	9.06	(101%)	9.31	(103%)	8.99
分离强度	(g/g)							
纵向		214.62	(78%)	186.80	(68%)	228.22	(83%)	275.65
横向		219.23	(75%)	202.80	(70%)	210.62	(72%)	290.12
[0303] 平均		216.93	(77%)	194.80	(69%)	219.42	(77%)	282.89
分离强度的								
耐久性 (g/g)								
纵向		214.62	(84%)	209.54	(82%)	259.58	(102%)	254.11
横向		219.23	(87%)	204.12	(81%)	221.44	(88%)	252.14
平均		216.93	(86%)	206.83	(82%)	240.51	(95%)	253.13
粘结强度	(lb/ft ²)	1.86	(84%)	NM ^d		NM ^d		2.20
粉尘 (mg)		0.0113	(79%)	0.0137	(96%)	0.0101	(71%)	0.0142
热表面性能								
(通过/失败)		通过		通过		通过		通过
腐蚀性 (钢)								
(通过/失败)		通过		通过		通过		NM ^d

[0304] ^a蛋白黑素粘结剂;产生5%烧失量的标称机器条件

[0305] ^b蛋白黑素粘结剂;将烧失量增加到6.3%的机器调节

[0306] ^c蛋白黑素粘结剂;将烧失量增加到6.6%的机器调节

[0307] ^d没有测量

[0308] 表12实施例11 (批料A-1) 的R19住宅用毯子的试验结果:柠檬酸三铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂vs. 标准PF粘结剂

[0309]

试验	蛋白黑素 - 玻璃 纤维 R19 住宅用 “粘结剂”	PF 粘结剂 - 玻璃纤维 R19 住宅用 “标准样品”	基于标准样品的 粘结剂 %
厚度恢复 (dead, in.): 1 周	6.02	6.05	99%
5 周	6.15	6.67	92%
6 周	4.97	5.14	97%
3 个月	6.63	6.20	107%
厚度恢复 (drop, in.): 1 周	6.79	6.69	101%
4 周	6.92	7.11	97%
6 周	5.83	6.07	96%
3 个月	7.27	6.79	107%
粉尘 (mg)	2.88	8.03	36%
拉伸强度 (lb/in. width)			
纵向	2.42	3.47	70%
横向	2.00	3.03	66%
平均	2.21	3.25	68%
分离强度 (g/g)			
纵向	128.18	173.98	74%
横向	118.75	159.42	74%
平均	123.47	166.70	74%
分离强度的耐久性 (g/g)			
纵向	143.69	161.73	89%
横向	127.30	149.20	85%
平均	135.50	155.47	87%
粘结强度 (lb/ft ²)	1.97	2.37	83%
吸水率 (%)	7.1	7.21	98%
热表面性能	通过	通过	---
腐蚀性	通过	通过	---
劲度 - 刚度	49.31	44.94	110%

[0310]

表 13 实施例 11 的 R19 住宅用毯子的试验结果：柠檬酸三铵-右旋糖
(1:6) 粘结剂变体 vs. 标准 PF 粘结剂

试验	粘剂批料 A-2 ^a (标准样品的%)	粘剂批料 B ^a (标准样品的%)	粘剂批料 C ^a (标准样品的%)	粘剂批料 D ^a (标准样品的%)	PF粘剂标准样品	
厚度恢复 (dead, in.):	1 周 5.94 (99%)	5.86 (98%)	6.09 (101%)	6.25 (104%)	6.01	
厚度恢复 (drop, in.):	6 周 4.86 (91%)	5.29 (99%)	5.0 (93%)	5.10 (95%)		
拉伸强度 (lb/in)	1 周 6.83 (105%)	6.7025 (103%)	6.81 (104%)	6.88 (105%)	6.00	
	6 周 5.76 (96%)	6.02 (100%)	5.89 (98%)	6.00 (100%)		
	纵向	1.28 (36%)	1.40 (39%)	1.71 (48%)	1.55 (43%)	3.58
	横向	1.65 (71%)	1.21 (52%)	1.12 (48%)	1.12 (48%)	2.31
平均	1.47 (50%)	1.31 (44%)	1.42 (48%)	1.34 (45%)	2.95	
分离强度 (g)	111.82 (42%)	164.73 (62%)	136.00 (51%)	164.56 (62%)	264.81	
	纵向	140.11 (85%)	127.93 (78%)	126.46 (77%)	108.44 (66%)	164.60
	横向	125.97 (59%)	146.33 (68%)	131.23 (61%)	136.50 (64%)	214.71
	平均					
分离强度的耐久性 (g/g)	138.55 (72%)	745.62 (76%)	113.37 (59%)	176.63 (92%)	191.20	
	纵向	158.17 (104%)	116.44 (77%)	97.10 (64%)	162.81 (107%)	151.49
	横向	148.36 (86%)	131.03 (76%)	105.24 (61%)	169.72 (99%)	171.35
	平均	1.30 (52%)	1.50 (60%)	1.60 (64%)	1.60 (64%)	2.50
粘剂强度 (lb/ft ²)	0.0038 (86%)	0.0079 (179%)	0.0053 (120%)	0.0056 (126%)	0.0044	
粉尘(mg)	57.50 (N/A)	55.50 (N/A)	61.44 (N/A)	59.06 (N/A)	39.38	
刚度 - 刚度 (度)						
蛋白黑素粘剂						

[0311] 表14在采用柠檬酸铵-右旋糖 (1:6) 粘结剂制备的固化毯子(得自实施例8)的热解过程中产生的气体化合物的GC/MS分析

	停留时间 (min)	试验性名称	%峰面积
	1.15	2-环戊烯-1-酮	10.67
	1.34	2,5-二甲基-呋喃	5.84
	3.54	呋喃	2.15
	3.60	3-甲基-2,5-呋喃二酮	3.93
	4.07	苯酚	0.38
[0312]	4.89	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	1.24
	5.11	2-甲基苯酚	1.19
	5.42	4-甲基苯酚	2.17
	6.46	2,4-二甲基-苯酚	1.13
	10.57	邻苯二甲酸二甲酯	0.97
	17.89	十八烷酸	1.00
	22.75	芥酸酰胺	9.72

[0313] 表15在采用柠檬酸铵-右旋糖(1:6)粘结剂制备的未固化绝缘管(得自实施例12)的热固化过程中产生的气体化合物的GC/MS分析

	停留时间 (min)	名称	%峰面积
	1.33	2,5-二甲基呋喃	1.02
	2.25	糠醛或 3-呋喃甲醛	2.61
	2.48	2-呋喃甲醇或 3-呋喃甲醇	1.08
	3.13	1-(2-呋喃基)-乙酮	0.52
	3.55	呋喃	4.92
	3.62	2-吡啶羧基醛	0.47
[0314]	3.81	5-甲基糠醛	3.01
	3.99	呋喃羧酸, 甲酯	0.34
	4.88	3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮	0.53
	5.41	2-呋喃羧酸	1.01
	6.37	2-氨基-6-羟基甲基吡啶	1.08
	6.67	6-甲基-3-吡啶酚	0.49
	7.59	2-呋喃羧基醛	0.47

	7.98	氮苯酰胺	0.24
	10.34	2H-1-苯并吡喃-2-酮	0.23
[0315]	16.03	十六烷酸	0.21
	17.90	十八烷酸	2.97
	22.74	芥酸酰胺	10.02

[0316] 虽然上面已经描述和/或举例说明了本发明的某些实施方案,但是应认为相当多的变体及其修改是可能的。因此,本发明不限于本文描述和/或举例说明的特定实施方案。

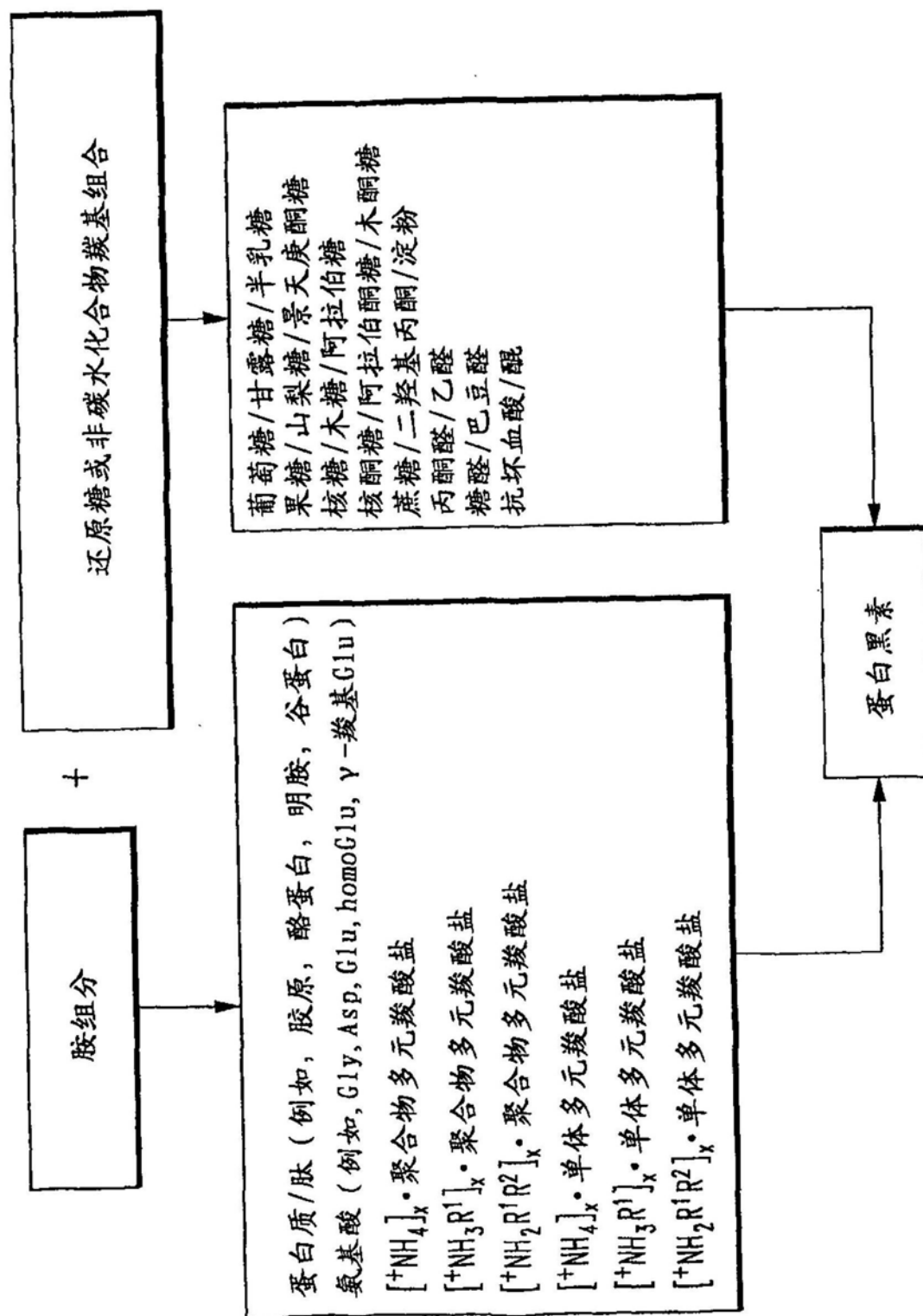


图1

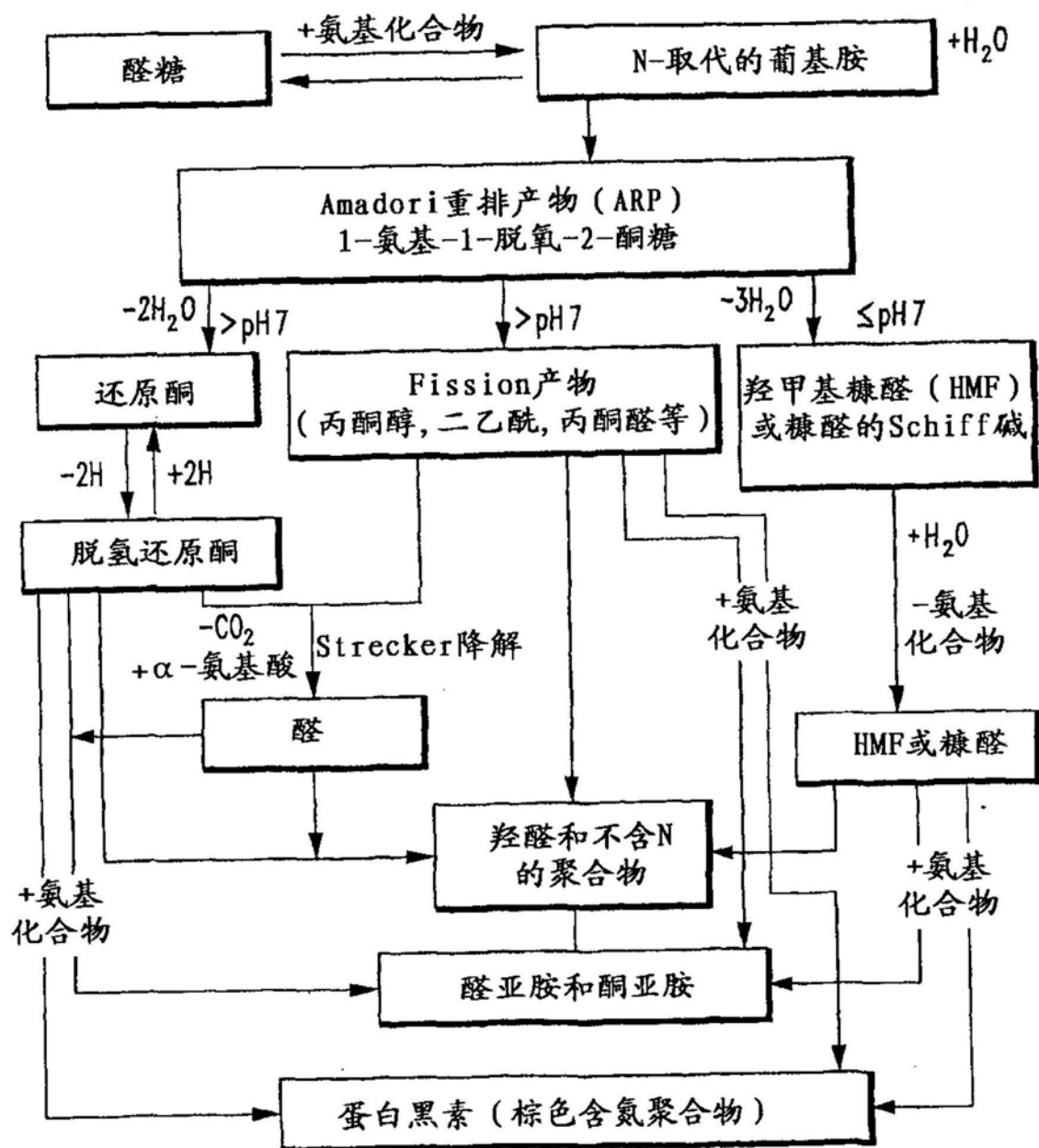


图2

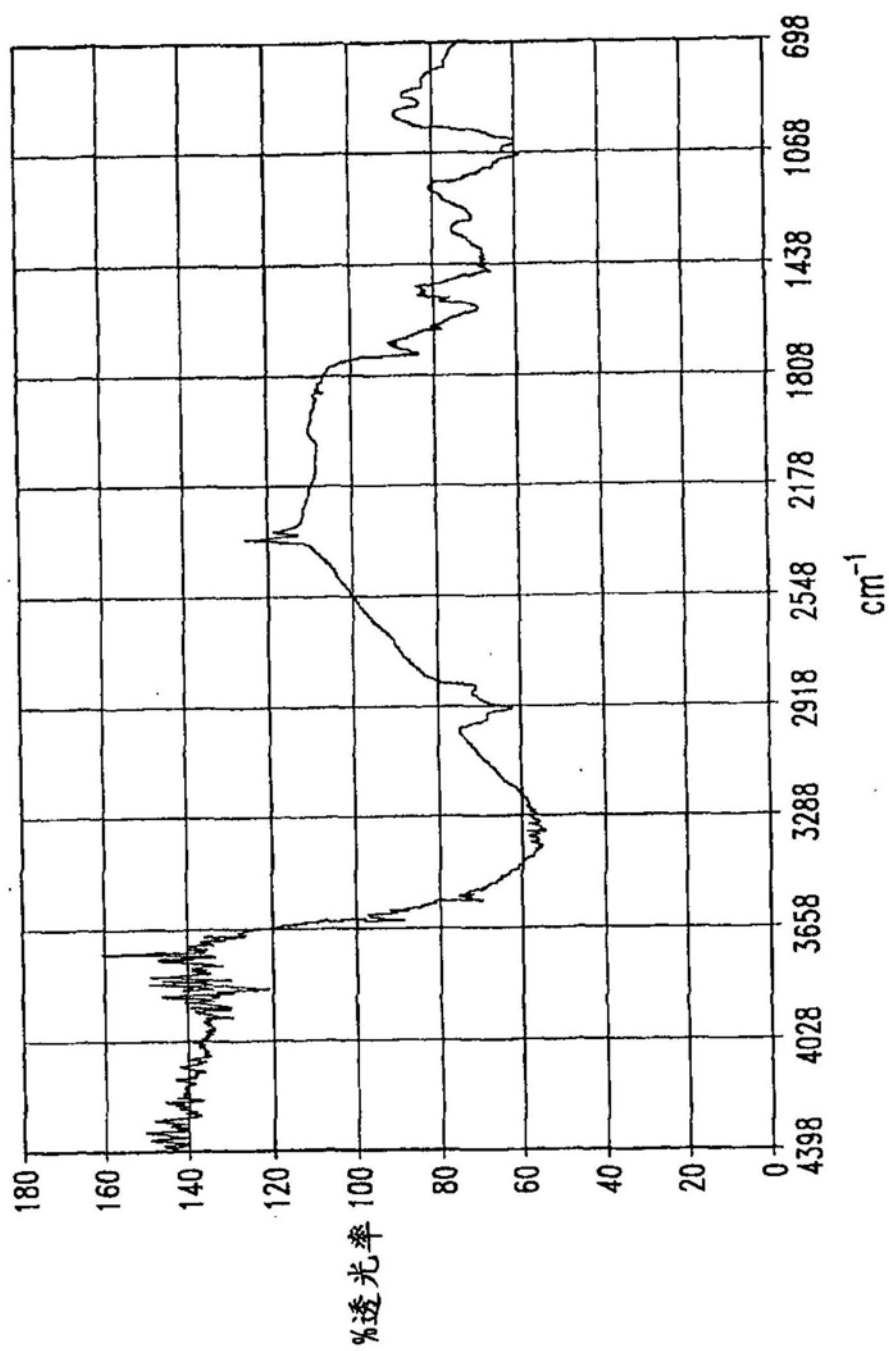


图3

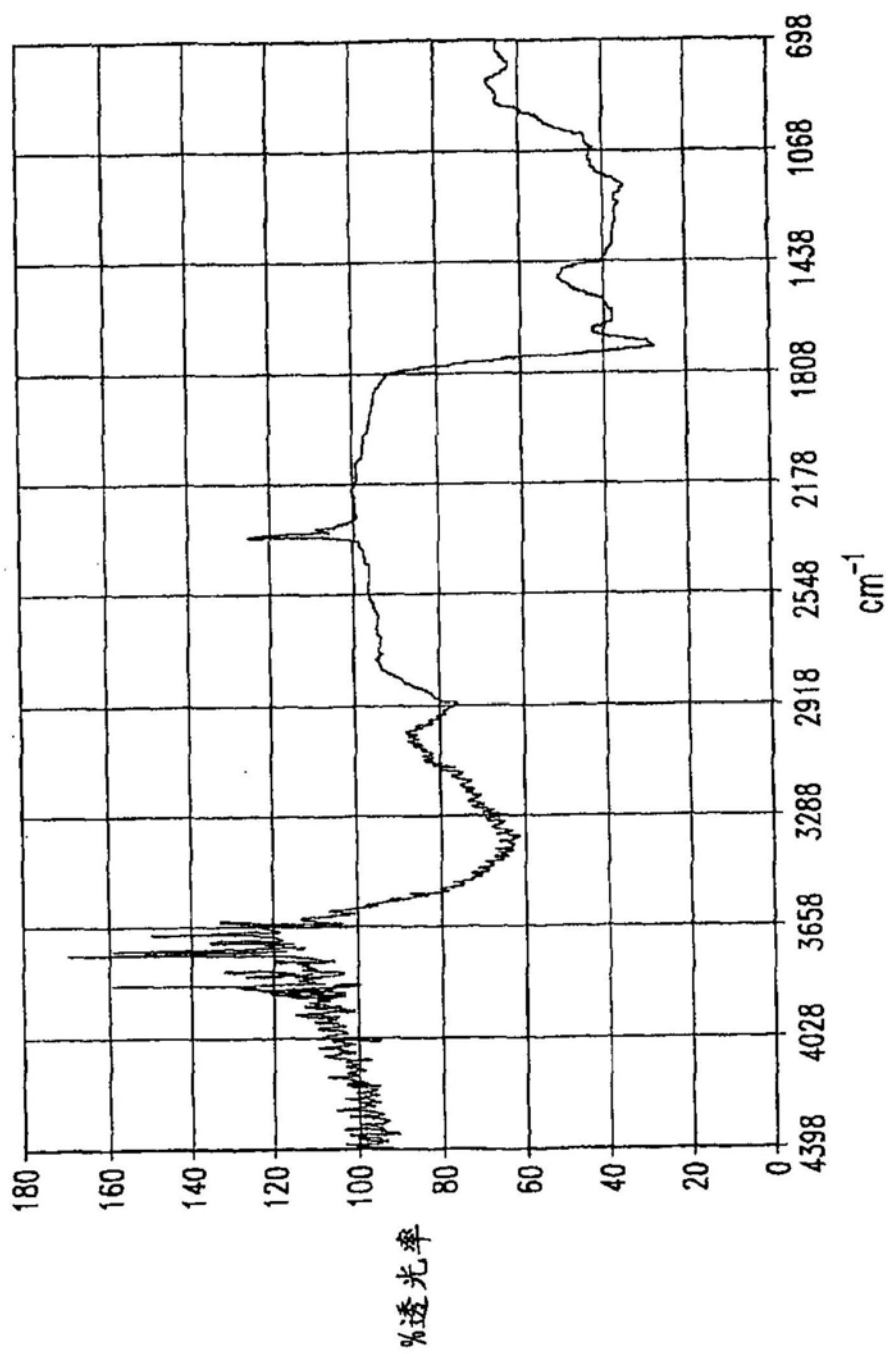


图4

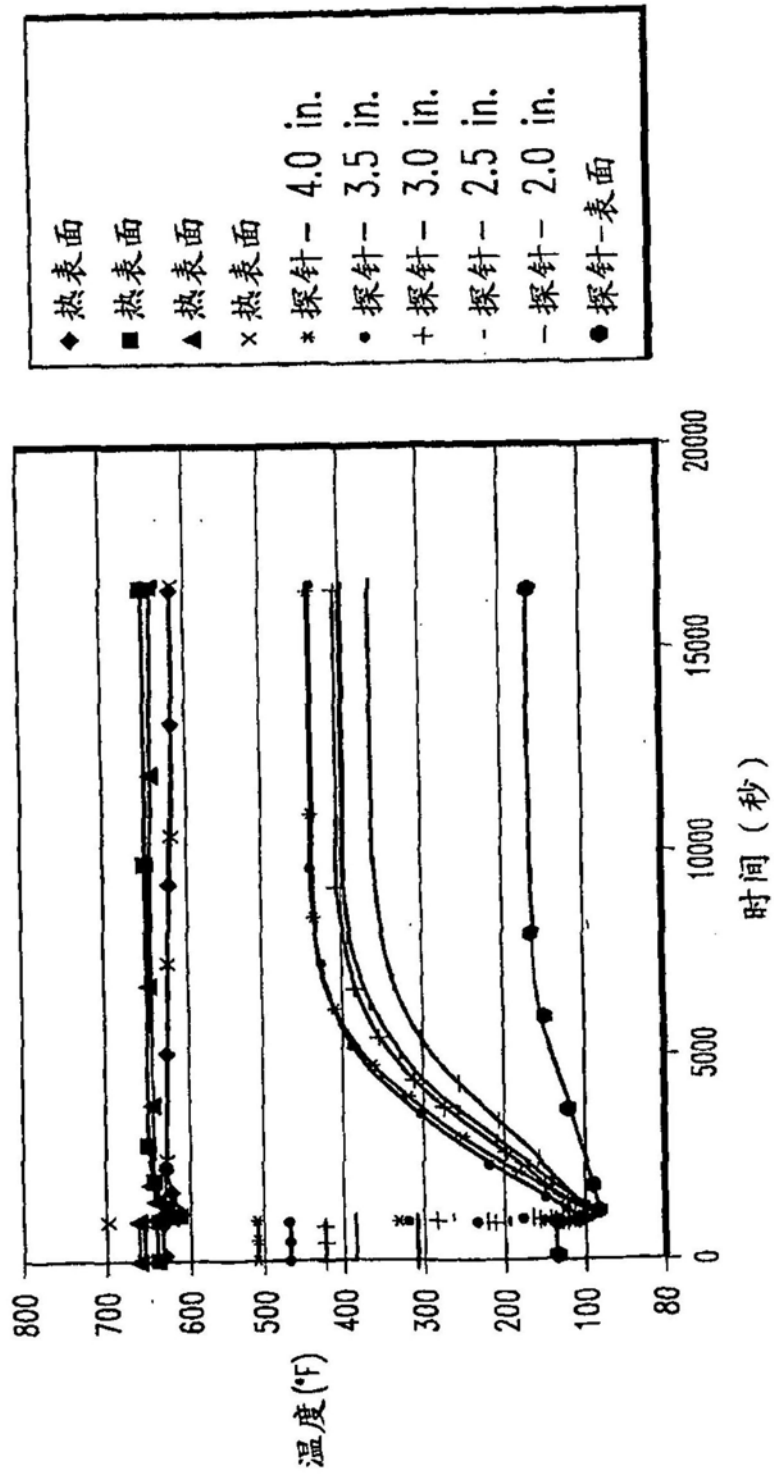


图5

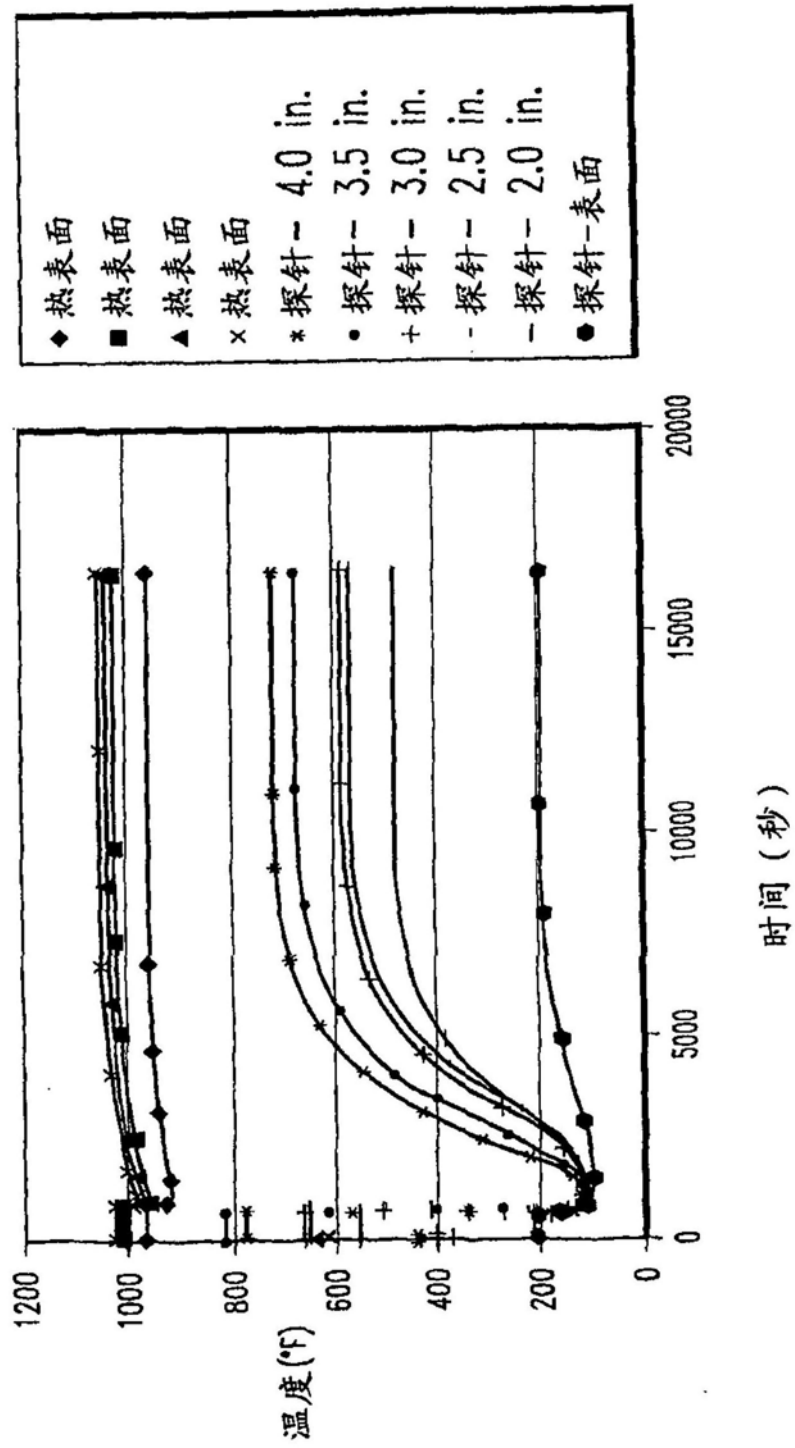


图6