



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90901 (13) C2

(51) МПК (2009)
C08K 5/09 (2006.01)
C08G 4/00
B32B 17/04
C08G 8/00
C08K 5/07 (2006.01)
D04H 1/64

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ОТВЕРДЖУВАНА ЗВ'ЯЗУЮЧА КОМПОЗИЦІЯ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ, ЯКА НЕ МІС-
ТИТЬ ФОРМАЛЬДЕГІДУ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НЕТКАНОГО МАТЕРІАЛУ

1

2

(21) a200713648
(22) 02.05.2006
(24) 10.06.2010
(86) PCT/IB2006/001129, 02.05.2006
(31) 60/678,229
(32) 06.05.2005
(33) US
(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.
(72) ПІСАНОВА ЄЛЕНА, СА, ШМІДТ РОБЕРТ, СА,
ТСЕЙТЛІН АЛЕКСАНДР, СА
(73) ДЮНЕА ОЙ, FI
(56) CA 2507646 A1, 10.09.2004
US 6379499 B1, 30.04.2002
US 4537807, 27.08.1985
US 4695606, 22.09.1987
(57) 1. Отверджувана зв'язуюча композиція, одер-
жана у спосіб, який включає об'єднання у водному
розчині таких компонентів:
(а) полімеру, що містить гідроксильні групи, який є
комбінацією полівінілового спирту і щонайменше
одного компонента, вибраного з групи, що склада-
ється з крохмалю, модифікованого крохмалю і
цукру;
(б) багатофункціонального зшивального агента,
який є щонайменше одним агентом, вибраним з
групи, що складається з неpolімерної полікислоти,
її солей, ангідриду і неpolімерного поліальдегіду,
причому масове співвідношення (а) : (б) лежить у
діапазоні від 95:5 до приблизно 35:65, а отверджу-
вана композиція має рН щонайменше 1,25.
2. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1, яка
відрізняється тим, що одержана у спосіб, який
включає об'єднання у водному розчині зазначених
компонентів (а) і (б) при зазначеному їх масовому
співвідношенні і додатково компонента (в) каталі-
затора.
3. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1, яка
відрізняється тим, що вона має рН у діапазоні від
приблизно 2,5 до приблизно 6,5.
4. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1, яка
відрізняється тим, що багатофункціональний

зшивальний агент є щонайменше одним агентом,
вибраним з групи, що складається з неpolімерної
полікислоти, її солей і ангідриду, причому рН отве-
рджуваної зв'язуючої композиції відрегульований
так, що він перебуває в діапазоні від 3,0 до 4,0.
5. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1, яка
відрізняється тим, що полівініловий спирт має
середньочислову молекулярну масу більше 7000.
6. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 5, яка
відрізняється тим, що полівініловий спирт має
середньочислову молекулярну масу в діапазоні
від 12000 до 85000.
7. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 5, яка
відрізняється тим, що полівініловий спирт має
середньочислову молекулярну масу в діапазоні
від більше, ніж 13000 до 45000.
8. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1, яка
відрізняється тим, що вміст нелетких речовин у
ній перевищує 30 % мас.
9. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1, яка
відрізняється тим, що вміст нелетких речовин у
ній лежить у діапазоні від 32 до 43 % мас.
10. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1,
яка **відрізняється** тим, що полімер, який містить
гідроксильні групи, є комбінацією полівінілового
спирту і крохмалю.
11. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 10,
яка **відрізняється** тим, що полівініловий спирт
одержаний шляхом гідролізу полівінілацетату або
співполімеру вінілового спирту і вінілацетату, при-
чому кінцевий полімер гідролізований на 70-99 %
мол.
12. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1,
яка **відрізняється** тим, що полімер, який містить
гідроксильні групи, має в'язкість до 10 сантипуаз в
4 %-ному водному розчині при 20 °С.
13. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 1,
яка **відрізняється** тим, що багатофункціональний
зшивальний агент є блокованим неpolімерним
поліальдегідом.

(13) C2
(11) 90901
(19) UA

14. Отверджувана зв'язуюча композиція за п. 13, яка **відрізняється** тим, що неpolімерний поліальдегід блокований блокувальним агентом, який є щонайменше одним агентом, вибраним з групи, що складається із сечовини, етиленсечовини, сорбітолу і етиленгліколю.

15. Отверджена композиція, яка містить неткане волокно в отвердженому зв'язуючому, причому отверджена композиція одержана способом, який включає об'єднання нетканих волокон з отверджуваною водною композицією, як визначено в п. 1, з одержанням суміші, і отвердіння цієї суміші.

16. Отверджена композиція за п. 15, яка **відрізняється** тим, що спосіб додатково включає стадію розведення отверджуваної зв'язуючої композиції перед отвердінням достатньою кількістю води, так що отверджувана зв'язуюча композиція містить 5 % мас. нелетких речовин.

17. Отверджена композиція за п. 15, яка **відрізняється** тим, що неткане волокно є скловолокном.

18. Спосіб одержання отверджуваної зв'язуючої композиції, який **відрізняється** тим, що проводять:

стадію об'єднання у водному розчині (а) полімеру, що містить гідроксильні групи, з (б) багатофункціональним зшивальним агентом, який є щонайменше одним агентом, вибраним з групи, що складається з неpolімерної полікислоти, її солей, ангідриду і неpolімерного поліальдегіду, причому масове співвідношення (а) : (б) лежить у діапазоні від 95:5 до приблизно 35:65; і

полімер, який містить гідроксильні групи, є комбінацією полівінілового спирту і щонайменше одного компонента, вибраного з групи, що складається із крохмалю, модифікованого крохмалю та цукру.

19. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що на стадії об'єднання у водному розчині (а) полімеру, що містить гідроксильні групи, з (б) багатофункціональним зшивальним агентом додатково зазначені компоненти (а) і (б) об'єднують з (в) каталізатором.

20. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію додавання достатньої кількості основи для підвищення рН щонайменше до 1,25.

21. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що багатофункціональний зшивальний агент є блокуваним неpolімерним поліальдегідом або ангідридом.

22. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що полівініловий спирт має середньочислову молекулярну масу більше 7000.

23. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що багатофункціональний зшивальний агент є щонайменше одним агентом, вибраним з групи, що складається з неpolімерної полікислоти, її солей та ангідриду, і до нього додають достатню кількість основи для такого підвищення рН, щоб значення рН перебувало в діапазоні від 3,0 до 4,0.

24. Спосіб одержання нетканого матеріалу, який **відрізняється** тим, що проводять такі стадії:

стадію об'єднання у водному розчині (а) полімеру, що містить гідроксильні групи, з (б) багатофункціональним зшивальним агентом, який є щонайменше одним агентом, вибраним з групи, що складається з неpolімерної полікислоти, її солей, ангідриду та неpolімерного поліальдегіду, з одержанням отверджуваної зв'язуючої композиції; і стадію об'єднання отверджуваної зв'язуючої композиції з нетканим волокном, і

стадію нагрівання отверджуваної зв'язуючої композиції і нетканого волокна до температури від 130 °C до 250 °C протягом часу, достатнього для досягнення ефекту отвердіння,

причому масове співвідношення (а) : (б) лежить у діапазоні від 95:5 до приблизно 35:65; і

полімер, що містить гідроксильні групи, є комбінацією полівінілового спирту і щонайменше одного компонента, вибраного з групи, що складається із крохмалю, модифікованого крохмалю і цукру.

25. Спосіб за п. 24, який **відрізняється** тим, що на стадії об'єднання у водному розчині (а) полімеру, що містить гідроксильні групи, з (б) багатофункціональним зшивальним агентом додатково зазначені компоненти (а) і (б) об'єднують з (в) каталізатором.

26. Спосіб за п. 24, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію додавання достатньої кількості основи до одержаної отверджуваної зв'язуючої композиції для підвищення рН щонайменше до 1,25.

27. Спосіб за п. 24, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію розведення отверджуваної зв'язуючої композиції достатньою кількістю води, так що отверджувана зв'язуюча композиція перед стадією нагрівання містить 95 % мас. води.

28. Спосіб за п. 24, який **відрізняється** тим, що неткане волокно є скловолокном.

29. Спосіб за п. 24, який **відрізняється** тим, що багатофункціональний зшивальний агент є щонайменше одним агентом, вибраним з групи, що складається з неpolімерної полікислоти, її солей та ангідриду, і до нього додають достатню кількість основи для такого підвищення рН, щоб значення рН перебувало в діапазоні від 3,0 до 4,0.

Дана неpopередня заявка претендує на пріоритет та ефект винаходу згідно 35 U.S.C. §119(e) відповідно до попередньої заявки на патент США з реєстраційним номером 60/678229, поданої 6 травня 2005 р., зміст якої повністю включений в дану роботу шляхом посилання.

Область техніки

Даний винахід стосується термореактивних самозшивних безформальдегідних смол (тобто, смол, що не містять формальдегіду), процесу оде-

ржання зазначених смол та їх застосування як зв'язуючих для нетканих матеріалів.

Попередній рівень техніки

Смоли на основі формальдегіду, наприклад - фенолформальдегідні (PF), меламінформальдегідні (MF), сечовиноформальдегідні (UF) смоли, широко використовуються як зв'язуючі в різних промислових застосуваннях, наприклад - при виробництві скловолокнової ізоляції, для імпрегування паперу, при виробництві фільтруючих сере-

довищ і покрівельних матеріалів. Ці смоли на основі формальдегіду недорогі, мають низьку в'язкість і здатні стверджуватися з утворенням твердого полімеру, за рахунок чого одержують кінцевий продукт із чудовими фізичними властивостями.

Скловолоконні ізоляційні матеріали складаються зі скляних волокон, зв'язаних між собою поперечно-зшитими зв'язуючими смолами. Способи виготовлення скловолоконної ізоляції звичайно включають подачу потоків розплавленого скла в прядильні машини, де вони випрядаються у вигляді тонких волокон за рахунок відцентрової сили. Потім волокна з потоком повітря переміщують у формувальну камеру, розбризкують на них водний розчин зв'язуючого і у вигляді мати поміщають на транспортний конвеєр. Потім мату з покриттям переміщують у камеру для термофіксації, де через мату пропускають гаряче повітря для отвердіння зв'язуючого і жорсткого зв'язування скляних волокон одне з одним.

PF-смоли, які звичайно містять сечовину як наповнювач, широко використовуються в промисловості, що виробляє скловолоконну ізоляцію.

PF-смоли також використовуються як зв'язуючі для нетканних фільтруючих середовищ. Ці фільтруючі продукти звичайно виготовляють з використанням техніки мокрого викладання, у якій волокна, наприклад - скляні або целюлозні волокна, диспергують у водній суспензії зв'язуючого. Потім волокна осаджують із суспензії зв'язуючого на стандартне сито або дротяну сітку, як у машині Фурдріне, з одержанням мати, що містить зв'язуючу смолу, наприклад - фенольну смолу.

MF-смоли використовують для виробництва паперових ламінатів з покриттям. Звичайно пористу основу, наприклад - папір або тканинну сітку, просочують MF-смолою і висушують. Суху основу, просочену смолою, пресують разом з іншими шарами, звичайно - при нагріванні, з одержанням ламінату.

Скловолоконні мати для покрівельної промисловості одержують шляхом нанесення зв'язуючого матеріалу на основі UF-смоли на вологу скловолоконну мату з наступним сушінням і отвердінням зв'язуючого матеріалу при підвищених температурах.

Серйозним недоліком PF-, MF- і UF-смол є висока концентрація в них вільного формальдегіду, що є небажаним з екологічних причин. Під час реакції отвердіння формальдегід випаровується зі зв'язуючого в навколишнє середовище. Хоча додавання сечовини до PF-смол і приводить до зниження викидів формальдегіду, одночасно різко збільшуються викиди аміаку і «блакитного диму». Тому зберігається потреба в альтернативних зв'язуючих для нетканних матеріалів, які не виділяли б формальдегіду при отвердінні.

Розроблено множини композицій, що не містять формальдегіду, для використання як зв'язуючого при виробництві нетканних виробів.

У патенті США 4076917 описане використання бета-гідроксіалкіламідів для отвердіння полікарбонкислих полімерів, наприклад - на основі поліакрилової кислоти. Однак така система є занадто

в'язкою для використання як зв'язуюче для скловолокна.

У патенті США 5143582 описані термостійкі неткані матеріали, що містять нейтралізовані аміаком полікарбонкислоти, мономерні або полімерні, і бета-гідроксіалкіламіді. Однак передбачається, що композиції, які містять такі зв'язуючі, при отвердінні виділяють аміак. Викиди ж аміаку дедалі жорсткіше регламентуються.

У патентах США 6221973 і 6331350 описане безформальдегідне зв'язуюче для скловолокна, яке містить полікислоту, наприклад - поліакрилову кислоту, і поліол з молекулярною масою менше 1000, наприклад - гліцерин, триетаноламін, сорбітол або етиленгліколь. Для прискорення отвердіння композиції використовується каталізатор на основі тривалентного фосфору.

У патенті США 5932689 описана отверджувана водна композиція для скловолоконної ізоляції, яка включає: (а) полікислоту, що містить, щонайменше, дві карбоксильні групи та ангідридні групи, або її солі; (б) сполуку, що містить активний водень, наприклад - поліол або поліамін, і (в) ціанамід, диціанамід або ціаногуанідин. Придатні прискорювачі включають солі фосфористої або фторборної кислот.

У публікації міжнародної заявки WO 03/104284 описане безформальдегідне зв'язуюче для ізоляції епоксидного типу, яке включає майже необмежено розчинну у воді або дисперговану у воді суміш епоксиду і багатофункціонального зшивального агента, наприклад - поліамідоамінного полімеру.

Незважаючи на ці відкриття, існує зростаюча потреба в нових безформальдегідних водних композиціях, придатних для використання як зв'язуючі матеріали для скловолоконної ізоляції, покрівельних і фільтруючих матеріалів, а також для імпрегнування паперу.

Деякими з недоліків та обмежень вищеописаних систем є висока вартість, висока в'язкість, низький рН, що викликає корозію металевих деталей виробничих ліній, і високі температури отвердіння. Тому необхідні нові безформальдегідні зв'язуючі, які мають нижчу вартість і більш низькі вимоги до енергії отвердіння, подібні до характеристик фенолформальдегідних смол.

Полівініловий спирт (PVOH) - це водорозчинний полімер, який знайшов різноманітні застосування через його чудові властивості. PVOH - це полімер з високою межею міцності на розрив, чудовою гнучкістю, гарною водостійкістю і видатною в'язкою здатністю (Finch, C.A., Ed., "Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications", John Wiley & Sons, 1973, pp. 227-230). Завдяки цим видатним властивостям, PVOH використовували в паперобірній промисловості для поверхневого і внутрішнього ґрунтування паперу і для надання паперу водостійкості. Водні композиції на основі PVOH також використовуються як покривні розчини. Проте, такі системи звичайно є занадто в'язкими для того, щоб їх можна було використовувати як зв'язуючі для скловолокна.

У заявці на патент США № 20030008586 описане використання PVOH як безформальдегідного зв'язуючого розчину для виробництва нетканого

мати з низьким вмістом зв'язуючого, який можна використовувати для виготовлення деревно-шаруватих пластиків. Зв'язуюче має високу міцність зчеплення з деревиною і характеризується гарною стійкістю при зберіганні. Зв'язуючий матеріал використовується в 5%-ній концентрації.

У патенті США 6444750 описаний стверджуваний водний плівкоутворювальний розчин на основі PVOH для нанесення покриттів на полімерні основи. Як засоби, що сприяють утворенню поперечних зв'язків, використані органічні кислоти, такі як молочна кислота, малеїнова кислота і лимонна кислота. рН розчинів дорівнює 3,5 або менше, що забезпечує практично 100%-не отвердіння PVOH під час сушіння. Плівкоутворювальні розчини виявляють поліпшену стабільність в'язкості. Проте, як зшивальні агенти були використані зшивальні агенти, що містять формальдегід.

У патенті США 6379499 описана водна композиція для обробки паперу, яка містить PVOH, багатофункціональний альдегід і каталізатор. Як зшивальний агент були використані глутаральдегід і гліоксаль у концентрації, що становила від приблизно 50% до приблизно 800% від маси PVOH. Водні композиції для обробки паперу містили приблизно 1% PVOH. Після отвердіння композиції при температурі в діапазоні від 100 °C до 200 °C протягом 0,5-5 хвилин папір демонстрував підвищену міцність на розрив і опір зламу.

У патенті США 5354803 описане зв'язуюче для нетканних матеріалів, яке містить прищеплений співполімер низько- або ультранизькомолекулярного PVOH (12-35%) і вініловий та/або акриловий мономер (65-88%). Зв'язуюче використовується у вигляді латексу (емульсії), який наносять на неткану покривельну мату зі складного поліефіру. Після отвердіння композицій при температурі 149-154 °C протягом 3-5 хвилин неткані вироби виявляють високу термостійкість, міцність на розрив і опір подовженню.

У патенті США 6844849 (далі «патент '849») описана зв'язуюча композиція на основі полімерного спирту, яка містить низькомолекулярну полікарбонову кислоту і низькомолекулярний полімерний спирт, наприклад - PVOH із середньочисловою молекулярною масою менше 7000. Розчин зв'язуючого, краще, містить, щонайменше, один каталізатор або прискорювач полімеризації, наприклад - гіпофосфіт натрію. Зв'язуюче виявляє високу швидкість отвердіння і забезпечує гарний вихід кінцевого нетканого продукту. Однак практичне використання такої композиції для виробництва ізоляції обмежене через її відносно низьку концентрацію (10-30%) і високу кислотність, що викликає корозію виробничих ліній і проблеми з міцністю отвердженого кінцевого продукту, одержаного з використанням даного зв'язуючого.

Незважаючи на те, що в цих посиланнях і в інших системах, що відповідають відомому рівню техніки, описані різні стверджувальні композиції на основі PVOH, вони мають певні обмеження відносно розробки зв'язуючих для нетканних матеріалів. Багато які з цих систем мають недолік, що полягає у використанні зшивальних агентів на основі формальдегіду. Інші зшивальні агенти виділяють фор-

мальдегід під час отвердіння, наприклад - N-метилолакриламід. Крім того, ці загальноприйняті системи використовують як розведені зв'язуючі, що містять, як правило, 1-5% PVOH. Це обмеження обумовлене високою в'язкістю водних розчинів PVOH.

Таким чином, існує потреба в розробці нових зв'язуючих для нетканних матеріалів на основі PVOH, які можна було б стверджувати з використанням безформальдегідних зшивальних агентів. Бажано, щоб такі стверджувальні композиції на основі PVOH містили великі кількості нелетких речовин (далі в даній роботі для стислості позначені як "NV") (приблизно 20-40% від маси смоли) і одночасно були б стабільними та необмежено розчинними у воді.

Суть винаходу

Винахід стосується стверджуваної водної композиції, яка включає: (а) полімер, що містить гідроксильні групи; (б) багатофункціональний зшивальний агент, який є, щонайменше, одним агентом, вибраним з групи, що складається з неолімерної полікислоти, її солей, ангідриду та неолімерного поліальдегіду, і, необов'язково, (в) каталізатор; причому масове співвідношення (а) : (б) лежить у діапазоні від 95:5 до приблизно 35:65, і при цьому стверджувана композиція має рН щонайменше 1,25.

Винахід також стосується способу одержання стверджуваної водної композиції, яка включає: стадію об'єднання (а) полімеру, що містить гідроксильні групи, з (б) багатофункціональним зшивальним агентом, який є, щонайменше, одним агентом, вибраним з групи, що складається з неолімерної полікислоти, її солей, ангідриду і неолімерного поліальдегіду, при масовому співвідношенні (а) : (б) у діапазоні від 95:5 до приблизно 35:65, і, необов'язково, з (в) каталізатором, з одержанням стверджуваної водної композиції; і, якщо стверджувана водна композиція має рН нижче 1,25, спосіб додатково включати стадію додавання достатньої кількості основи для підвищення рН, щонайменше, до 1,25.

Винахід також стосується отвердженої композиції, яка містить неткане волокно в отвердженому зв'язуючому, причому отверджена композиція утворена шляхом об'єднання нетканних волокон з стверджуваною водною композицією з одержанням суміші і отвердіння цієї суміші.

Винахід також стосується способу одержання нетканого матеріалу, який включає: об'єднання нетканних волокон з стверджуваною водною композицією і нагрівання суміші до 130 °C - 230 °C протягом часу, достатнього для проведення отвердіння.

Подальший об'єм застосовності даного винаходу буде очевидним з докладного опису, наведеного нижче. Однак слід розуміти, що докладний опис і конкретні приклади, які показують кращі форми здійснення даного винаходу, наведені винятково з метою ілюстрації, оскільки з докладного опису фахівцям в даній області техніки стануть очевидними різні зміни і модифікації в межах суті та об'єму винаходу.

Відомості, що підтверджують можливість здійснення винаходу

Однією з форм здійснення даного винаходу є стверджувана водна композиція, яка включає: (а) полімер, що містить гідроксильні групи; (б) багатофункціональний зшивальний агент, який є, щонайменше, одним агентом, вибраним з групи, що складається з неpolімерної полікислоти, її солей, ангідриду та неpolімерного поліальдегіду, і, необов'язково, (в) каталізатор; причому масове співвідношення (а): (б) лежить у діапазоні від 95:5 до приблизно 35:65, і при цьому стверджувана композиція має рН щонайменше 1,25. Краще, масове співвідношення (а) : (б) лежить у діапазоні від 80:20 до 45:55, і найкраще, масове співвідношення (а): (б) лежить у діапазоні від 65:35 до 50:50.

В одній з форм здійснення даного винаходу безформальдегідна (тобто така, що не містить формальдегіду) стверджувана водна композиція згідно з даним винаходом може бути, на вибір, нейтралізована основою. Більш конкретно, рН регулюють з використанням, щонайменше, однієї основи, вибраної з групи, що складається з азотвмісної основи, гідроксиду натрію і гідроксиду калію. Краще використовувати азотвмісну основу, і особливо краще, щоб ця азотвмісна основа була гідроксидом амонію або триетаноламіном. Кращий рН стверджуваної водної композиції не більше 6,0. Ще краще, рН стверджуваної водної композиції лежить у діапазоні від 2,5 до 6,5. Ще краще, діапазон значень рН - від 3,5 до 5,0. Найкраще, щоб рН залежав від типу використовуюваного багатофункціонального зшивального агента, тобто, якщо багатофункціональний зшивальний агент є, щонайменше, одним із зшивальних агентів, вибраних з групи, що складається з неpolімерної полікислоти, її солей, ангідриду, тоді рН стверджуваної водної композиції лежить у діапазоні від 3,0 до 4,0, а якщо багатофункціональний зшивальний агент є неpolімерним поліальдегідом, то рН більше 4,0 і лежить в діапазоні до 6,5 включно.

В одній з форм здійснення даного винаходу (а) полімер, що містить гідроксильні групи, є полівініловим спиртом (PVOH). Однак можна уявити собі, що полімер, який містить гідроксильні групи, є комбінацією полівінілового спирту і, щонайменше, одного полімеру, вибраного з групи, що складається із крохмалю, модифікованого крохмалю і цукру. Краще, полімер, що містить гідроксильні групи, є комбінацією полівінілового спирту і крохмалю. У випадку, коли (а') PVOH об'єднаний з (а'') крохмалем, та/або модифікованим крохмалем, та/або цукром, співвідношення (а') : (а''), краще, варіюється від 1:0,001 до 1:50. Ще краще, співвідношення (а') : (а'') варіюється від 1:0,1 до 1:5. Ці співвідношення розраховані, виходячи з маси (а') і маси (а'').

Крохмальним компонентом може бути природний або гранулярний крохмаль, вибраний з групи, що складається з картопляного, рисового, тапіокового, кукурудзяних, горохових, житніх, віссяних, пшеничних крохмалів та їх комбінацій. Альтернативно, крохмаль може бути модифікованим крохмалем, наприклад - продуктом його гідролізу (наприклад - декстрином).

Несподівано було виявлено, що деякі полікислоти, їхні солі і ангідриди можна розчинити у в'язких водних розчинах PVOH, при цьому знижується в'язкість і збільшується вміст нелетких компонентів у водних композиціях. В одній з форм здійснення даного винаходу стверджувану водну композицію нагтовлюють у концентрованій формі, далі позначуваної як «концентрована смола». Концентровану смолу перед отвердінням розбавляють, звичайно - на місці застосування, де її з'єднують із волокнами, а потім стверджують. Концентровану форму смоли і розведену форму смоли в даній роботі позначають загальним терміном «стверджувана водна композиція».

Однією з форм здійснення даного винаходу є спосіб виготовлення нетканого матеріалу, який включає: змішування волокон зі зв'язуючим і нагрівання зв'язуючого та волокон до 130 °C - 230 °C протягом часу, достатнього для досягнення отвердіння. Краще, розведена форма смоли безпосередньо перед отвердінням містить від 2 до 12 % мас. нелетких речовин. Ще краще, розведена форма смоли безпосередньо перед отвердінням містить 3-6 % мас. нелетких речовин.

Концентрована смола, по суті, необмежено розчинна у воді, і зв'язуюче можна змішувати з нетканим волокнистим матеріалом шляхом розпилення, просочування зануренням або іншими придатними способами, звичайно використовуваними в промисловості. Потім матеріал сушать, а зв'язуюче стверджують у печі при підвищених температурах, звичайно - при 130 °C - 230 °C, з одержанням твердого термореактивного полімеру. Спочатку, коли зв'язуюче наносять на нетканий матеріал, зв'язуюче використовують у надлишковій кількості в порівнянні з кількістю нетканого матеріалу. Однак після отвердіння зв'язуючого кінцевий продукт, краще, містить до 10 % мас. отвердженого полімеру, ще краще, - від 2 % мас. до приблизно 8 % мас. отвердженого полімеру, при цьому масові проценти розраховані, виходячи з кількості волокна і отвердженого полімеру. Передбачається, що поверхня волокон перед нанесенням зв'язувальної речовини може бути піддана попередній обробці, наприклад - активаторами адгезії, однак ця операція не є кращою з урахуванням витрат на проведення цієї стадії.

В одній з форм здійснення даного винаходу PVOH вибраний для того, щоб забезпечити можливість одержання концентрованої смоли з високим вмістом нелетких речовин. Підвищення концентрації нелетких речовин має велике значення з погляду витрат на транспортування і зберігання, якщо взяти до уваги зменшення об'єму композиції. Краще, PVOH має в'язкість до 10 сантипуаз у водному розчині з концентрацією, рівною 4 % мас, при 20 °C. Ще краще, PVOH має в'язкість від 3,8 до 10,0 сП, ще краще, PVOH має в'язкість від 2,5 до 7,0 сП, і найкраще, PVOH має в'язкість від 2,5 до 5,0 сП. Краще, PVOH має середньочислову молекулярну масу (за результатами вимірів розсіювання світла) більше 7000. Краще, середньочислова молекулярна маса лежить у діапазоні від 12000 до 85000.

Найкраще, полівініловий спирт має середньочислову молекулярну масу в діапазоні від більш ніж 13000 до 45000. Краще, PVON має середньочислову молекулярну масу (за результатами вимірів розсіювання світла) до 85000. Ще краще, PVON має середньочислову молекулярну масу в діапазоні від 7000 до 55000, і найкраще, PVON має середньочислову молекулярну масу в діапазоні від 13000 до 23000.

PVON може бути одержаний стандартними способами, відомими в даній області техніки, і спосіб одержання не має особливих обмежень. Краще, щоб PVON не був підданий реакції модифікації, наприклад - вільнорадикальній співполімеризації з вініловими або акриловими мономерами, до реакції з багатофункціональним зшивальним агентом (б). В одній з форм здійснення даного винаходу PVON є частково гідролізованим полівінілацетатом або співполімером вінілового спирту і вінілацетату. Повністю гідролізовані сорти PVON, тобто сорти, у яких гідролізовано не менш 98 % мол., забезпечують високу межу міцності кінцевого продукту на розрив. Однак ці повністю гідролізовані сорти характеризуються більш високою в'язкістю водних розчинів. Краще, ступінь гідролізу PVON лежить у діапазоні від 70 % мол. до 90 % мол. Ще краще, ступінь гідролізу PVON лежить у діапазоні від 80 % мол. до 90 % мол.

В одній з форм здійснення даного винаходу полікислоти, використовувані як зшивальні агенти для PVON, є кислотами, що містять, щонайменше, дві кислотні функціональні групи, які будуть реагувати зі спиртовими групами PVON. Краще використовувати неолімерні полікислоти. Ці неолімерні полікислоти включають, щонайменше, одну з таких кислот, як малеїнова кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, фталева кислота, глутарова кислота, яблучна кислота і т.п., або їх солі.

В одній з форм здійснення даного винаходу зшивальним агентом для PVON є ангідрид неолімерної полікислоти. Ці ангідриди включають, щонайменше, один з таких ангідридів, як малеїновий ангідрид, бурштиновий ангідрид, фталевий ангідрид і т.п. Однак використання ангідридів не є кращим через тенденцію ангідридів до зниження рН композиції до неприйнятно низьких значень і необхідності додаткової стадії нейтралізації композиції основою. В одній з форм здійснення даного винаходу PVON зшитий без використання ангідриду.

В одній з форм здійснення даного винаходу зшивальним агентом для PVON є неолімерний поліальдегід, який містить, щонайменше, дві альдегідні групи, здатні реагувати зі спиртовими групами PVON. Краще, неолімерний поліальдегід є, щонайменше, одним альдегідом, вибраним з групи, що складається з гліоксалу або глутаральдегіду. Поліальдегіди є ефективними зшивальними агентами для PVON завдяки їх високій активності. Однак недоліком такої високої активності може бути низька стабільність зв'язуючого на основі PVON та/або реакція поліальдегіду з іншими компонентами композиції до отвердіння. Для запобігання цих небажаних реакцій поліальдегід можна блокувати за допомогою реакції з агентом блоку-

вальн більшість або всі альдегідні групи поліальдегіду, перед додаванням його до композиції, як описано в Патентах США №№ 4695606; 4625029 і 4656296, вміст кожного з яких повністю включено в дану роботу шляхом посилання. Блокувальний агент інгібує реакції поліальдегіду з іншими компонентами перед сушінням. У способі згідно з даним винаходом можна допустити деяку кількість вільних альдегідних (не блокованих) груп, тобто, приблизно до 3 % мас. вільного альдегіду від маси композиції, але краще, щоб практично всі альдегідні групи були блоковані.

Придатними блокувальними агентами є сечовина, заміщені сечовини (наприклад - диметилсечовина), різні циклічні сечовини, карбамати (такі як ізопропіл- або метилкарбамат), гліколи, поліолі (тобто спирти, які містять, щонайменше, три гідроксильних групи), неалкіловані або частково алкіловані полімерні гліколи, що є похідними гліоксалу, наприклад - полі-(N-1',2'-дигідроксietилетиленсечовина), та їх суміші. Кращими блокувальними агентами є сечовина або циклічна сечовина, оскільки утворювані блоковані гліоксалеві смоли є дуже стабільними, що забезпечує тривалий термін придатності при зберіганні.

Характерні приклади циклічних сечовин включають, без обмеження ними, етиленсечовину, пропіленсечовину, урон, тетрагідро-5-(2-гідроксietил)-1,3,5-триазин-2-он, 4,5-дигідрокси-2-імідазолідон, 4,5-диметокси-2-імідазолідон, 4-метилетиленсечовину, 4-етилетиленсечовину, 4,5-гідроксietилетиленсечовину, 4,5-диметилетиленсечовину, 4-гідрокси-5-метилпропіленсечовину, 4-метокси-5-метилпропіленсечовину, 4-гідрокси-5,5-диметилпропіленсечовину, 4-метокси-5,5-диметилпропіленсечовину, тетрагідро-5-(етил)-1,3,5-триазин-2-он, тетрагідро-5-(пропіл)-1,3,5-триазин-2-он, тетрагідро-5-(бутил)-1,3,5-триазин-2-он, дигідро-5-метил-2(1H,3H)піримідинон, дигідро-5,5-диметил-2-(1H)піримідинон, тетрагідро-4,5-метил-2(1H)піримідинон, тетрагідро-4-(2-гідроксietил)-5,5-диметил-2(1H)-піримідинон і т.п., та їх суміші.

Поліол може бути будь-яким з досить різноманітних матеріалів, що включають, без обмеження, етиленгліколь (для одержання 2,3-дигідроксидіоксану), діетиленгліколь, діалкіленгліколь (для одержання олігомерного продукту конденсації), наприклад - 1,2-пропіленгліколь, 1,3-пропіленгліколь, 1,2-бутиленгліколь, 1,3-бутиленгліколь, 1,4-бутиленгліколь, поліетиленгліколь, що мають формулу $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, де n дорівнює від 1 до приблизно 50, і т.п., а також їх суміші. Можна використовувати інші придатні поліолі (тобто спирти, які містять, щонайменше, три гідроксильних групи), наприклад - гліцерин (для одержання 2,3-дигідрокси-5-гідроксиметилдіоксану), а також неалкіловані або частково алкіловані полімерні гліколи, що є похідними гліоксалу, наприклад - полі-(N-1',2'-дигідроксietилетиленсечовину), декстрини, гліцерилмоностеарат, аскорбінову кислоту, еритробову кислоту, сорбінову кислоту, аскорбілпальмітат, кальцію аскорбат, кальцію сорбат, калію сорбат,

натрію аскорбат, натрію сорбат, моногліцериди харчових жирів або масел, або харчові жиротвірні кислоти, інозитол, натрію тартрат, натрію-калію тартрат, гліцерину монокапрат, сорбози моногліцериду цитрат, α -D-метилглюкозид, сорбітол, декстрозу та їх суміші.

В одній з форм здійснення даного винаходу безформальдегідна стверджувана водна композиція згідно з даним винаходом може факультативно містити прискорювачі отвердіння (каталізатори). Каталізатор згідно з даним винаходом вибирають з групи, що складається із хлориду цинку, нітрату цинку, хлориду амонію, сульфату амонію, хлориду магнію, ацетату магнію, сульфату алюмінію, хлориду алюмінію, гіпофосфіту натрію, фосфіту натрію та їх сумішей.

В одній з форм здійснення даного винаходу в'язкість отверджуваної водної композиції знижена для підвищення її придатності для деяких промислових застосувань. В ці композиції додані низькомолекулярні наповнювачі та/або модифікатори в'язкості з метою підвищення технологічності зв'язуючого. Можна використовувати будь-який наповнювач, відомий в даній області техніки, але краще, щоб наповнювач був сечовиною, етиленсечовиною або їх сумішами в кількості від 5 до 100 частин на 100 частин PVON. Краще, наповнювач використовують у кількості 20-70 частин, і найкраще, наповнювач використовують у кількості 35-50 частин на 100 частин PVON. Можна використовувати будь-який модифікатор в'язкості, відомий в даній області техніки, сумісний з стверджуваною водною композицією, але краще використовувати низькомолекулярні полііоли. Низькомолекулярний поліол - це, щонайменше, один поліол, вибраний з групи, що складається з глюкози, сахарози, сорбітолу, етиленгліколю, діетаноламіну, триетаноламіну і т.п. Краще, модифікатор в'язкості використовують у кількості 35-80 частин на 100 частин PVON, і найкраще, модифікатор в'язкості використовують в кількості 45-65 частин на 100 частин PVON.

В одній з форм здійснення даного винаходу стверджувана водна композиція включає інші компоненти, наприклад - емульгатори, пластифікатори, протиспінювальні агенти, біоцидні добавки, антимікотики, які включають, наприклад, фунгіциди і інгібітори плісняв, засоби підвищення адгезії, барвники, воски, антиоксиданти, інгібітори корозії та їх комбінації.

В одній з форм здійснення даного винаходу отверджувана водна композиція включає розчинники, відмінні від води, які сприяють однорідному змішуванню компонентів.

Спосіб, за допомогою якого PVON з'єднують із зшивальним агентом, може впливати на концентрацію нелетких речовин, що утворюються. Спосіб згідно з даним винаходом включає стадію приготування розчину PVON і розчину зшивального агента, і другу стадію змішування двох розчинів. Однак кращий спосіб згідно з даним винаходом включає першу стадію приготування розчину PVON, і другу стадію додавання зшивального агента безпосередньо до розчину PVON. Цей кращий спосіб є досить неочікуваним, оскільки він може мати перева-

гу, що полягає в поліпшенні в'язкості, незважаючи на підвищення концентрації нелетких речовин, що відбувається, наприклад, виявилось несподіваним те, що розчинення твердого малеїнового ангідриду забезпечує одночасне зниження в'язкості і збільшення концентрації твердих речовин.

В одній з форм здійснення даного винаходу стверджувана водна композиція є концентрованим розчином, і її одержують з вмістом нелетких речовин більше 25 % мас. Кращий вміст нелетких речовин перевищує 30 % мас, і найкращий вміст нелетких речовин лежить у діапазоні від 32 % мас. до 43 % мас. від маси концентрованої смоляної композиції. Ця концентрована смоляна композиція є прозорим розчином.

Концентрація стверджуваної водної композиції для нанесення на волокна залежить від типу волокон. В одній з форм здійснення даного винаходу стверджувану водну композицію для нанесення на волокна одержують із концентрацією нелетких речовин, яка складає, щонайменше, 1 % мас. Кращий вміст нелетких речовин становить від 2 до 12 % мас, і найкращий вміст нелетких речовин становить від 3 до 6 % мас. від маси зв'язуючого. Це зв'язуюче є прозорим розчином.

В одній з форм здійснення даного винаходу концентрована смола має в'язкість менше 100 сантипуаз, краще, менше 750 сантипуаз при вимірюванні у водному розчині з концентрацією, рівною 30 % мас, при 20 °C. Як зазначено вище, концентровану смолу можна зберігати і транспортувати до місця використання. Безпосередньо перед нанесенням на волокна її розбавляють водою (і, необов'язково, можуть з'єднувати з іншими добавками) з одержанням зв'язуючого. Найкраще, концентрована смола має в'язкість нижче 500 сантипуаз.

В одній з форм здійснення даного винаходу реакцію утворення поперечних зшивок можна, на вибір, провести з каталізатором. Краще проводити реакцію отвердіння без каталізатора. PVON і багатофункціональний зшивальний агент, можуть самозшиватися за рахунок тепла з утворенням твердого термореактивного полімеру. Цю реакцію отвердіння проводять при температурі в діапазоні від 130 °C до 250 °C протягом 3-10 хвилин. Краще, реакцію проводять при температурі в діапазоні від 130 °C до 220 °C протягом 3-10 хвилин, і найкраще, реакцію проводять при температурі в діапазоні від 150 °C до 210 °C протягом 3-7 хвилин.

Кількість поперечних зшивок зв'язана зі ступенем отвердіння стверджуваної композиції і вимірюється в даній роботі як % утримання. Більш високе утримання вказує на більш високий рівень утворення поперечних зшивок.

Стверджувану водну композицію згідно з даним винаходом можна використовувати для одержання нетканних виробів різними способами, відомими в даній області техніки, що, як правило, включають просочування пухкої маси волокон розчином зв'язуючого з одержанням мати. Волокна можуть включати натуральні волокна, такі як целюлоза, вовна, джут; синтетичні волокна, такі як складні поліефіри, акрил, нейлон, поліаміди, кераміка, скловолокно і т.п., окремо або в різних комбі-

націях. Краще, продукт використовується для просочування паперу, одержання будівельної ізоляції, покривельних скловолокнистих матів або нетканних фільтруючих матеріалів.

Звичайно волокна, що мають довжину від приблизно 1/4 дюйма до 3 дюймів і діаметр від приблизно 3 до 20 мікрометрів, використовують у процесі мокрого викладання (наприклад, при виробництві покривельних матеріалів).

Діаметр скловолокна, звичайно використовуваних у процесі виробництва ізоляційних виробів (які одержують з використанням техніки пневмоекструзії розплавів), варіюється в діапазоні від приблизно 2 до 9 мікрометрів, а довжина - у діапазоні від приблизно 1/2 дюйма до 2 дюймів.

В даній роботі середньочислову молекулярну масу полімерів визначали за допомогою техніки світлорозсіювання. В'язкість визначали за допомогою віскозиметра Брукфілда (шпіндель № 2, 30 об./хв.).

В даній роботі термін «неполімерний» використаний для позначення сполуки, молекули якої не утворюють між собою ковалентних зв'язків в вибраних умовах реакції до змішування компонентів і до протікання реакції отвердіння згідно з даним винаходом, і термін охоплює сполуки, які були попередньо одержані за допомогою ковалентного зв'язування до трьох ідентичних мономерів до отвердіння з використанням PVOH.

Якщо не зазначено інше, то всі концентрації в масових процентах, наведені в даній роботі, розраховані, виходячи із загальної маси композиції.

Опис прикладів здійснення винаходу

Використання як зшивальних агентів поліальдегідів

Приклад 1 (порівняльний)

Приготування зв'язуючого, що містить PVOH і поліальдегід

Розчин PVOH наготовлювали шляхом додавання достатньої кількості твердого PVOH (CELVOL® 205S виробництва компанії Celanese, ступінь гідролізу 88,5%) до води з одержанням розчину з концентрацією 25 % мас, де масові % розраховані від маси композиції. 100 грамів розчину PVOH змішували з 31 грамом гліюксалу з концентрацією, рівною 40 % мас. Кінцева композиція мала необмежену розчинність у воді (WD). Однак після перебування при кімнатній температурі протягом 10 хвилин вона перетворювалася на гель.

Приклад 2 (відповідно до винаходу)

Приготування блокованого гліюксалу (1)

Конденсат етиленсечовини-етиленгліюлю (EEG)

У тригорлову колбу об'ємом 1 л, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником і

термометром, завантажували 102 грами етиленсечовини (40 % мас), 39 грамів етиленгліюлю і 97 грамів гліюксалу (40 % мас). Початковий pH суміші дорівнював 4,3. Суміш перемішували, нагрівали до 70 °C і витримували при цій температурі протягом чотирьох годин. Продукт (EEG) був прозорою жовтою рідиною з вмістом нелетких речовин (NV%) = 43,6%, pH = 3,9 і необмеженою розчинністю у воді (WD).

Композиція залишалася стабільною протягом, щонайменше, 3 місяців (тобто прозорою, без утворення гелю, з необмеженою розчинністю у воді).

Приклад 3 (відповідно до винаходу)

Приготування блокованого гліюксалу (2)

Конденсат сорбітолу-гліюксалу (SG)

У тригорлову колбу об'ємом 1 л, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником і термометром, завантажували 130 грамів сорбітолу (70 % мас.) і 145 грамів гліюксалу (40 % мас). Суміш перемішували, нагрівали до 75 °C і витримували при цій температурі протягом чотирьох годин. Продукт (SG) був прозорою безбарвною рідиною з вмістом нелетких речовин (NV%) = 54,3%, pH = 2,3 і необмеженою розчинністю у воді (WD).

Композиція залишалася стабільною протягом, щонайменше, 3 місяців (тобто прозорою, без утворення гелю, з необмеженою розчинністю у воді).

Приклад 4 (відповідно до винаходу)

200 грамів водного розчину PVOH (CELVOL® 205S) з концентрацією, рівною 25 % мас, змішували при кімнатній температурі зі 115 грамами EEG (Приклад 2) у співвідношенні 1:1 (по масі нелетких компонентів). Смоляна композиція мала вміст нелетких речовин (NV%) = 30,7%, pH = 5,7, необмежену розчинність у воді і залишалася стабільною протягом, щонайменше, 2 місяців при кімнатній температурі.

Приклад 5 (відповідно до винаходу)

200 грамів водного розчину PVOH (CELVOL® 205S) з концентрацією, рівною 25 % мас, змішували при кімнатній температурі з 92 грамами SG (Приклад 3) у співвідношенні 1:1 (по масі нелетких компонентів). Смоляна композиція мала вміст нелетких речовин (NV%) = 32,8%, pH = 5,3, необмежену розчинність у воді і залишалася стабільною протягом, щонайменше, 2 місяців при кімнатній температурі.

Приклад 6 (відповідно до винаходу)

Композиції зв'язуючих

Смоли із Прикладів 4-5 поєднували з каталізаторами з одержанням кінцевих композицій зв'язуючих. Ці композиції наведені нижче в Таблиці 1.

Таблиця 1

Композиції зв'язуючих	№ прикладу	Частин смоли	Добавка*	Частин добавки
A	4	100	-	-
B	4	95	AC	5
C	5	94	CA	6
D	5	96	AS	4

* AC - хлорид амонію, AS – сульфат, амонію, CA - лимонна кислота

Приклад 7 (відповідно до винаходу)

Випробування на розтягання отверджених зразків скловолокон

Композиції зв'язуючих A-D окремо розбавляли водою з одержанням розчину зв'язуючого, що містить 5% нелетких речовин, і розчин зв'язуючого наносили на основу зі скловолокон у такий спосіб.

Склопапір (Whatman 934-AH) вимочували в розчині зв'язуючого протягом 10 хвилин, потім надлишок рідини видаляли під вакуумом. Зразки поміщали в піч при 200 °C на 5 хвилин для отвердіння зв'язуючої смоли.

Отверджені зразки розрізали на дрібніші зразки з розмірами 6"x1" і випробовували на межу міцності на розрив у сухому стані, поміщаючи їх у застискачі приладу для випробувань на розтягання Lloyd Instruments LRX Plus.

Зразки розтягували при швидкості пересування траверси, рівній 2 дюймам за хвилину.

Для випробування на межу міцності на розрив у вологому стані зразки обробляли гарячою водою з температурою 80 °C протягом 10 хвилин, а потім випробовували на межу міцності на розрив, поки вони ще залишалися вологими. Утримання розраховували як співвідношення межі міцності у вологому стані до межі міцності в сухому стані. Утримання є мірою ступеня отвердіння ствердженої композиції: більше утримання свідчить про більший рівень утворення поперечних зв'язок.

Вимірювали навантаження в кілограмах сили при розриві. Результати випробувань наведені в Таблиці 2.

Таблиця 2

Зв'язуюче	Межа міцності в сухому стані, в кг сили	Межа міцності у вологому стані, в кг сили	Утримання, в %
A	6,5	1,2	18
B	6,3	4,7	75
C	6,1	4,8	79
D	6,9	5,0	72

Результати показують, що ступінь отвердіння систем на основі гліоксалу можна значно підвищити шляхом додавання кислотного каталізатора. Зв'язуюче A стверджували без каталізатора, і воно демонструє недостатній ступінь отвердіння. На противагу цьому, композиції B-D на основі PVOH, які стверджувалися у присутності кислотної добавки, демонстрували більшу міцність у вологому стані і більше утримання.

Використання як зшивальних агентів полікислот

Приклад 8 (порівняльний)

Приклад з «Патенту '849» був повторений як порівняльний приклад, щоб показати, що рН кінцевого розчину зв'язуючого виходив за межі даного винаходу.

Відповідно до інструкцій, наведених у Прикладі 1 «Патенту '849», був приготовлений водний розчин з використанням низькомолекулярного PVOH (CELVOL® 205S, Celanese) з «Патенту '849», який, як було зазначено в рядках 38-39 стовпця 5 «Патенту '849», мав молекулярну масу менше 7000. Окремо був приготовлений 30%-ний водний розчин maleinowego ангідриду. Обидва

розчини об'єднали. У цьому кінцевому розчині співвідношення PVOH до maleinowego ангідриду становило 1:1, і було виявлено, що рН розчину дорівнює 1,0.

Приклад 9 (відповідно до винаходу)

По суті, був повторений Порівняльний приклад 8, за винятком того, що композиція зв'язуючого була нейтралізована 29%-ним розчином гідроксиду амонію до рН=3,5.

Приклад 10 (відповідно до винаходу)

Випробування отверджених зразків скловолокон

Випробування на межу міцності смоляних композицій з Порівняльного прикладу 8 і Прикладу 9 відповідно до винаходу було проведено так само, як описано вище для композицій зв'язуючих A-D у Прикладі 7.

Також була оцінено водостійкість за часом, необхідним для всмоктування краплини води, поміщеної на поверхню отвердженого листа зі скловолокон. Були використані ті ж самі зразки, які випробовували на межу міцності при розтяганні. Результати наведені в Таблиці 3.

Таблиця 3

Зв'язуюче	Межа міцності в сухому стані, в кг сили	Межа міцності у вологому стані, в кг сили	Утримання, в %	Абсорбція води, у хв.
Порівняльний приклад 8	4,9	2,3	47	0,1
Приклад 9, відповідно до винаходу	6,0	4,9	82	2,0

Результати показують, що ступінь отвердіння систем на основі полікислот можна значно підви-

щити за допомогою нейтралізації. Нейтралізована композиція виявляла підвищення межі міцності на розрив і утримання, а також кращу водостійкість.

Приклад 11 (відповідно до винаходу)

У тригорлову колбу об'ємом 1 л, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником і термометром, завантажували 200 грамів розчину PVOH (CELVOL® 205S) з концентрацією 25 % мас. При перемішуванні додавали 50 грамів твердого малеїнового ангідриду при кімнатній температурі. Потім температуру підвищували до 60 °С, і композицію перемішували до розчинення ангідриду. Розчин охолоджували до 25 °С із одержанням безбарвної прозорої рідини із рН 1,5. Потім композицію нейтралізували шляхом повільного додавання 29%-ного розчину гідроксиду амонію. Нейтралізована смола мала рН = 3,6, вміст нелетких речовин (NV%) = 33,8% і в'язкість, рівну 635 сП.

Приклад 12 (відповідно до винаходу)

33 грами твердого малеїнового ангідриду додавали при кімнатній температурі до 200 грамів розчину PVOH з концентрацією, рівною 25 % мас, і розчиняли, як у Прикладі 11. Після цього при кімнатній температурі додавали 17 грамів твердої лимонної кислоти. Композицію перемішували до розчинення лимонної кислоти, після чого нейтралізували гідроксидом амонію. Нейтралізована смола мала рН = 3,5, вміст нелетких речовин (NV%) = 33,5% і в'язкість, рівну 650 сП.

Приклад 13 (відповідно до винаходу)

50 грамів твердого малеїнового ангідриду додавали при кімнатній температурі до 200 грамів розчину PVOH з концентрацією, рівною 25 % мас, і розчиняли, як у Прикладі 11. Після цього при кімнатній температурі додавали 40 грамів 50%-ного розчину лимонної кислоти і 29 грамів 70%-ного

розчину глюкози. Композицію перемішували протягом 15 хвилин, після чого нейтралізували шляхом повільного додавання гідроксиду амонію. Нейтралізована смоляна композиція мала вміст нелетких речовин (NV%) = 35,8%, рН=3,6 і в'язкість, рівну 480 сП.

Приклад 14 (відповідно до винаходу)

У тригорлову колбу об'ємом 1 л, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником і термометром, завантажували 42 грами твердого малеїнового ангідриду і 63 грами води. Суміш перемішували при 65 °С до розчинення ангідриду. У хімічній склянці готували суспензію з 42 грамів крохмалю (водорозчинний крохмаль, ACS-реагент виробництва компанії Sigma-Aldrich) і 63 грамів води. Цю суспензію повільно додавали до розчину малеїнового ангідриду при безперервному перемішуванні. Температуру підтримували в діапазоні 80-85 °С. Після додавання всього крохмалю рідину перемішували ще протягом 15 хвилин при 80 °С. Потім її охолоджували до 60 °С. До суміші додавали 224 грами розчину PVOH з концентрацією 25 % мас, 42 грами твердого малеїнового ангідриду і 14 грамів твердої лимонної кислоти. Композицію перемішували при 60 °С до розчинення кристалів, після чого нейтралізували шляхом повільного додавання гідроксиду амонію. Нейтралізована смоляна композиція мала вміст нелетких речовин (NV%) = 36,1%, рН=3,5 і в'язкість, рівну 385 сП.

Приклад 15 (відповідно до винаходу)

Випробування отверджених зразків скловолока

Випробування смоляних композицій із Прикладів 11-14 було проведено так само, як описано вище в Прикладі 10. Результати наведені в Таблиці 4.

Таблиця 4

Зв'язуюче, № прикладу	Межа міцності в сухому стані, в кг сили	Межа міцності у вологому стані, в кг сили	Утримання, в %	Абсорбція води, у хв.
11	6,1	4,9	80	2
12	6,2	5,8	94	48
13	6,0	5,2	87	21
14	6,6	5,1	77	60

Результати показують, що ступінь отвердіння систем на основі полікислот можна значно підвищити шляхом додавання лимонної кислоти, що впливає на міцність у вологому стані і утримання в %. Зв'язуюче 12, яке містить лимонну кислоту, демонструє значно більшу міцність у вологому стані і утримання у порівнянні із зв'язуючим 11. Результати випробувань зв'язуючих 13 і 14 показують, що високу міцність у сухому стані, міцність у вологому стані і утримання в % можна одержати шляхом додавання глюкози або крохмалю до зв'язуючого на основі PVOH.

З результатів можна побачити, що немодифікована композиція 11 на основі PVOH/МА після

отвердіння демонструє досить погану стійкість до води. Однак додавання лимонної кислоти, а також крохмалю і глюкози, підвищує стійкість отвердженого полімеру до води, можливо - через утворення додаткових поперечних зшивок і підвищення щільності отвердіння.

Хоча винахід описаний, очевидно, що його можна змінювати багатьма способами. Такі варіації не слід вважати відхиленням від суті та об'єму винаходу, і всі ці модифікації, які будуть очевидними для фахівця в даній області техніки, слід включити в об'єм наведеної нижче формули винаходу.

