(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월04일
(11) 등록번호 10-2321678
(24) 등록일자 2021년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 30/18 (2006.01) *C08B 37/00* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *C08L 5/02* (2006.01)
C09D 103/02 (2006.01) *C09J 103/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0169583
(22) 출원일자 2014년12월01일
심사청구일자 2019년11월18일
(65) 공개번호 10-2015-0068290
(43) 공개일자 2015년06월19일
(30) 우선권주장
61/914,452 2013년12월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070104446 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취. 에이취. 다우 웨이 2211
롬 앤드 하아스 컴패니
미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
(72) 발명자
랜드 찰스
미국 19125 펜실베니아 필라델피아 밀러 스트리트 626
클라크 토마스 피.
미국 48640 미시건 미들랜드 홀리루드 스트리트 906
핀치 윌리엄 씨.
미국 19002 펜실베니아 앰블러 그레이스톤 로드 409
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 윤미란

(54) 발명의 명칭 **폴리사카라이드 산화에 의한 폴리알데히드의 수성 조성물 및 그의 열경화성 수지**

(57) 요 약

본 발명은 2 내지 25의 DE값을 갖는 덱스트린을 산화하여 제조되고 건조 산화 덱스트린 또는 거대 산화 덱스트린 g당 2 내지 10 밀리당량(millieq) CHO를 갖는 수용성 산화 덱스트린, 또는 2 미만의 DE값을 갖는 덱스트린을 산화하여 제조되고 건조 산화 덱스트린 g당 0.25 내지 5 밀리당량 CHO를 갖는 산화 덱스트린 하나 이상과 디-1차 아민 또는 폴리(1차 아민)을 포함하는 열경화성 수성 결합제 조성물을 제공한다. 수성 바이오베이스 결합제는 열경화되었을 때 열간 습식 인장강도를 제공한다.

(56) 선행기술조사문헌

US20130323492 A1*

KR1020090083484 A

US20120183723 A1

WO2011044490 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

실질적으로 포름알데히드가 없는 수성 열경화성 결합제 조성물로서,

(i) 덱스트로스 당량(DE)값이 1 내지 25인 덱스트린을 산화하여 제조된 것인 하나 이상의 수용성 산화 덱스트린, 및

(ii) 200 이하의 아민 당량을 갖는 하나 이상의 디-1차 디아민을 포함하며,

상기 산화 덱스트린은, DE값이 2 내지 25인 덱스트린을 산화하여 제조된 것으로 건조 산화 덱스트린 g당 2 내지 10 밀리당량(millieq) CHO를 갖는 산화 덱스트린; 및 2 미만의 DE값을 갖는 덱스트린을 산화하여 제조된 것으로 건조 산화 덱스트린 g당 0.25 내지 5 밀리당량 CHO를 갖는 산화 덱스트린;으로부터 선택되고,

상기 (ii) 200 이하의 아민 당량을 갖는 디-1차 디아민 전체 고체 대 상기 (i) 산화 덱스트린 전체 고체의 중량비가 0.1:1 내지 1.25:1의 범위이며,

여기서, 상기 "실질적으로 포름알데히드가 없는 수성 열경화성 결합제 조성물"이란, 그 수성 열경화성 결합제 조성물에 첨가된 포름알데히드가 없고, 또한 그 수성 열경화성 결합제 조성물을 건조 및/또는 경화한 결과로서 포름알데히드가 생성되지 않거나 또는 100 ppm 미만의 포름알데히드가 생성됨을 의미하는 것인,

수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (i) 수용성 산화 덱스트린이, 2 미만의 DE값을 갖는 덱스트린을 산화하여 제조된 것으로 건조 산화 덱스트린 g당 0.25 내지 5 밀리당량 CHO를 갖는 산화 덱스트린인, 수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 3

◈청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제1항에 있어서, (i) 수용성 산화 덱스트린이 산화 말토덱스트린인, 수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, (i) 수용성 산화 덱스트린이, 2 내지 25의 DE값을 갖는 덱스트린을 산화하여 제조된 것으로 건조 산화 덱스트린 g당 2 내지 10 밀리당량 CHO를 갖는 산화 덱스트린인, 수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, (ii) 200 이하의 아민 당량을 갖는 디-1차 디아민 전체 고체 대 (i) 산화 덱스트린 전체 고체의 중량비가 0.1:1 내지 0.5:1의 범위인, 수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, (ii) 200 이하의 아민 당량을 갖는 디-1차 디아민이, 알킬 디-1차 디아민, 아미노구아니딘 및 그의 염, 지환족 1차 디아민, 디-1차 아민 작용성 아미노산, 및 방향족 디-1차 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 디-1차 디아민인, 수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 안정화제를 추가로 포함하는 수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 8

◈청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◈

제7항에 있어서, 하나 이상의 안정화제가 8.5 이하의 pKa를 갖는 안정화제 산 또는 염으로부터 선택되는, 수성 열경화성 결합제 조성물.

청구항 9

퍼요오데이트, 퍼요오데이트 염, 과산화물과 금속염 촉매의 조합, 및 +2가 산화상태의 철 원자를 적어도 하나 가지는 철 염으로부터 선택된 산화제 존재 하에 수중에서 하나 이상의 덱스트린을 산화하여, 알데히드 그룹을 함유하는 산화 덱스트린을 얻는 단계; 및 그 결과 생성물을 200 이하의 아민 당량을 갖는 디-1차 디아민과 혼합하는 단계;를 포함하는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 수성 열경화성 결합제 조성물의 제조방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적어도 2개의 알데히드 그룹을 갖는 산화 덱스트린, 바람직하게 산화 말토덱스트린(maltodextrin)과, 적어도 2개의 1차 아민 그룹을 갖는 폴리아민, 바람직하게 디-1차 디아민(diprimary diamine)을 포함하는 열경화성 수성 결합제 조성물, 수성 결합제 조성물의 제조 및 사용방법 및 그의 열경화성 수지 제품, 예컨대 유리 또는 미네랄 울(wool) 섬유 단열재(fiber insulation) 및 매트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재는 성능 기반 비용에 있어서 우레아-포름알데히드(UF) 또는 페놀-포름알데히드(PF)와 경쟁할 수 있는 열경화성 결합제 수지가 없다. 그러나, 세계적으로 점차 포름알데히드를 발암물질로 분류하고 있고 이러한 분류를 지지하는 증거들이 많아지면서 결합제 사용자들은 섬유 단열재용 열경화성 수지 결합제를 포함한 UF 및 PF 열경화성 결합제 수지의 대안을 모색하고 있다. 바람직하게, 대체는 대체인 것으로, 즉 결합제 사용자들은 그들이 현재 사용하고 있는 동일한 적용 장비를 사용하는 혜택을 누려야 한다.

[0003] 섬유 단열재 산업에서 성능 요구에 대한 비용을 해결하기 위해 몇몇 (폴리)사카라이드와 아민 수성 열경화성 결합제를 최근에 개발하였다. 이러한 조성물들은 경화되었을 때에도 젖거나 적셔지면 공정강도(fair strength)가 열화되고; 다량으로 오프가스(offgas)하는 경향이 있어서 사용량이 증가하고, 그에 따라 결합제로서 사용하는 비용도 증가한다.

[0004] Borchert의 미국특허 제3,278,468호에서는 폴리사카라이드, 예컨대 전분의 산화를 기술하였으며, 여기에서는 퍼요오데이트(periodate) 산화 전분과 우레아가 열경화성 수지를 구성한다. 이러한 결합제 제제가 가진 주요 문제는 이러한 물질의 보관수명(shelf life)이 겔화 전 수 시간이라는 것으로, 이 때문에 상업제품에 적합하지 않고; 또한 Borchert 조성물은 균질용액이 아니라 분산물로, 여기에서 산화 전분은 수용성이 아니라 분산물이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은 상당한 보관 안정성이 있고 (폴리)사카라이드와 아민 결합제와 비교하여 경화시 향상된 습윤 인장강도를 제공하는 생원천(biosource) 물질을 포함하는 포름알데히드가 없는 결합제를 제공하는 문제를 해결하기 위해 예의 연구하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 1. 본 발명에 따라, 실질적으로 포름알데히드가 없는 수성 열경화성 결합제 조성물은, i) 덱스트로스 당량(DE)값이 1 내지 25, 바람직하게 1 내지 20인 덱스트린을 산화하여 제조된 수용성 산화 덱스트린, 바람직하게 산화 말토덱스트린 1 이상(여기에서 산화 덱스트린은 DE값이 2 내지 25, 바람직하게 2 내지 20인 덱스트린을 산화하여 제조된 건조 산화 덱스트린 g당 2 내지 10 밀리당량(millieq) CHO를 갖는 산화 덱스트린 및 2 미만의 DE값을 갖는 덱스트린을 산화하여 제조된 건조 산화 덱스트린 g당 0.25 내지 5 밀리당량 CHO를 갖는 산화 덱스트린에서

선택된다), 및 ii) 하나 이상의 디-1차 디아민 또는 폴리(1차 아민), 바람직하게 디-1차 디아민을 포함한다(여기서 전체 디-1차 디아민 또는 폴리(1차 아민) 고체 대 전체 산화 덱스트린 고체의 중량비는 0.1:1 내지 1.25:1, 바람직하게 0.1:1 내지 0.5:1의 범위이다).

[0007] 2. 상기 1항의 본 발명의 조성물은 추가로 0.01 내지 20 wt.%, 바람직하게 최대 10 wt.%의 하나 이상의 안정화제, 예컨대 pKa가 8.5 이하, 바람직하게 7.5 이하인 안정화제 산 또는 염, 예컨대 무기산의 암모늄염, 예를 들어 암모늄 포스페이트, 디암모늄 포스페이트(DAP) 또는 암모늄 설페이트(AS)를 포함할 수 있다.

[0008] 3. 상기 1항 또는 2항의 본 발명의 조성물은 추가로 하나 이상의 내화제(fire retardant), 예컨대 인 함유 염 또는 유기 브롬 화합물, 예컨대 데카브로모디페닐 옥사이드/삼산화안티몬 최대 6 wt.%, 바람직하게 최대 4 wt.%를 포함할 수 있다.

[0009] 4. 상기 1항, 2항 또는 3항의 본 발명의 조성물에서, 폴리(1차 아민)은 200 내지 5,000의 중량평균분자량을 갖고, 폴리(1차 아민)의 전체 중량에 대하여 1차 아민 그룹, 예컨대 아미노에틸 그룹을 포함하는 반복단위 10 wt.% 이상, 바람직하게 20 wt.% 내지 100 wt.%를 포함한다.

[0010] 5. 본 발명의 다른 측면에서, 상기 1항 내지 3항의 수성 열경화성 결합제 조성물 중 어느 하나를 사용하는 방법은 결합제 조성물을 기재에 적용하거나 기재와 혼합한 다음, 처리된 기재 또는 혼합물을 가열하여 결합제를, 예를 들어 100 내지 400 ℃에서 경화하는 것을 포함한다. 적합한 기재는 섬유, 은, 칩(chip), 입자, 필름, 시트 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 적합한 기재 물질은, 예를 들어 유리, 유리섬유, 스톤, 암면, 복합재 및 복합재 섬유 또는 유기 및 무기 기재의 복합재 및 복합재 섬유, 목재 또는 목재 물질을 포함할 수 있다.

[0011] 6. 본 발명의 또다른 측면에서, 1항 내지 3항 중 어느 하나의 조성물을 제조하는 방법은 퍼요오데이트, 퍼요오데이트염, 과산화물, 바람직하게 과산화수소와 금속염 촉매, 바람직하게 적어도 하나의 철 원자를 +2가의 산화상태로 갖는 철염, 더욱 바람직하게 황산철의 조합물에서 선택된 산화제 존재 하에서 수중에서 하나 이상의 덱스트린을 산화하여 알데히드 그룹을 함유하는 산화 덱스트린을 얻고, 얻어진 생성물을 디-1차 디아민 또는 폴리(1차 아민)과 혼합하는 것을 포함한다.

[0012] 7. 또다른 측면에서, 본 발명은 1항 내지 3항 중 어느 하나의 조성물을 기재에 적용하여 얻어진 경화된 결합제를 포함하는 처리된 기재, 예를 들어 섬유 매트 (matt)를 포함한다. 바람직하게, 섬유 매트의 밀도는 5 내지 220 (kg/m^3)이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 있어서, 수용성 산화 덱스트린은 취급이 용이하고 개선된 보관수명을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 여기서 사용된 "수성"이란 용어는 물과, 실질적으로 물 및 물과 혼화할 수 있는 용매로 구성되는 혼합물을 포함한다.

[0015] 여기서 사용된 "전체 고체에 대해"란 용어는 결합제 중의 모든 비휘발성 성분들(예를 들어, 산화 덱스트린, 1차 아민(들), 안정화제, 실란 등)의 총 중량과 비교한 제공된 성분의 중량을 지칭한다.

[0016] 여기서 사용된 "밀리당량(millieq) CHO/g"이란 용어는, 달리 지시되지 않는 한 산화 덱스트린을 완전히 용해하는데 충분한 양의 탈이온수(20 - 30 mL)에 기지량의 건조한 산화 덱스트린(400 내지 600 mg)을 용해하여 제1 용액을 제조하고, 0.1M NaOH 수용액을 첨가하여 제1 용액의 pH를 3.2로 조절하고, 제2 용액을 PTFE 코팅 교반막대로 교반하면서 하이드록실아민의 제2 용액(물 중의 50 wt% 용액 0.30 mL)을 산화 덱스트린 제1 용액에 첨가하고, 얻어진 혼합용액을 4시간 동안 실온에서 교반한 다음, 신속하게 0.6M HCl 용액으로 적정하여 pH를 3.2로 하여 확인된 건조 산화 덱스트린의 알데히드 함량을 지칭한다. pH가 3.2가 되도록 하는데 필요한 HCl의 몰량은 용액 중 반응하지 않은 하이드록실아민에 해당한다. 첨가된 하이드록실아민과 적정된 하이드록실아민 간의 몰 차이는 산화 덱스트린 내에 존재하는 알데히드의 몰량과 같다.

[0017] 여기서 사용된 "밀리당량(millieq) COOH/g"이란 용어는, 달리 지시되지 않는 한 물로 희석되고 pH가 변하지 않을 때까지 염기로 적정된 건조 산화 덱스트린의 측정된 카복실산 함량을 지칭한다.

[0018] 여기서 사용된 "DE" 또는 "덱스트로스 당량"이란 용어는 "건조 물질에 대해 덱스트로스 백분율로 표시된 환원당 함량"을 지칭하며 폴리사카라이드의 분자량을 특성화하는데 사용된다. Handbook of Starch Hydrolysis

Products and Their Derivatives (Page 86, 1995 By M. W. Kearsley, S. Z. Dziedzic) 참조. 덱스트린의 경우, DE의 이론값은 수평균분자량(Mn)에 반비례하고, DE = M글루코스/Mn × 100으로 계산된다(여기에서, M글루코스는 글루코스의 분자량(180 Da)이고, 따라서 DE = 180/Mn X 100이다). Rong, Y. 등의 "Determination Of Dextrose Equivalent Value And Number Average Molecular Weight Of Maltodextrin By Osmometry", J. Food Sci. 2009 Jan-Feb;74(1), pp. C33-C40 참조. 예를 들어 덱스트로의 DE는 100인 반면, 순수 전분(예를 들어, 옥수수)의 DE값은 0에 가깝다.

[0019] 여기서 사용된 "덱스트린"이란 용어는, 달리 지시되지 않는 한 폴리글루코사이드, 전분 또는 글리코겐으로부터 임의의 방법, 예컨대 화학적으로, 예를 들어 산 가수분해, 효소 가수분해 또는 폴리사카라이드 분해의 다른 방법에 의해 얻어진 올리고머성 또는 폴리머성 분해산물을 지칭한다.

[0020] 여기서 사용된 "건조 산화 덱스트린"이란 용어는, 달리 지시되지 않는 한 산화 덱스트린을 동결건조 장치에 구비된 진공 플라스크에 투입하여 최소 24시간 동안 건조하여 동결건조된 산화 덱스트린을 의미한다.

[0021] 여기서 사용된 "반복 덱스트린 단위"란 용어는, 달리 지시되지 않는 한 덱스트린 중의 모노사카라이드 반복단위($CHOH_x$, 여기서 x는 6, FW: 덱스트린 단위 당 ~ -180 g/mol)를 지칭한다.

[0022] 여기서 사용된 "에멀젼 폴리머"란 용어는 물 또는 수성 용매와 혼합될 때 수성 에멀젼의 분산상을 형성하는 폴리머를 지칭한다.

[0023] 여기서 사용된 안정화제의 "pKa"는 산 안정화제의 최대 산성 프로톤의 pKa 또는 산 또는 염 안정화제의 가장 낮은 pKa로서 취급되었으며, 즉 가장 강한 프로톤 또는 염기 컨쥬게이트의 pKa를 의미한다.

[0024] 여기서 사용된 "폴리(1차 아민)"이란 용어는 3 이상의 1차 아민 그룹을 갖는 화합물을 의미한다.

[0025] 여기서 사용된 어떤 분자의 "1차 아민 당량"이란 용어는, 달리 지시되지 않는 한 분자 중의 1차 아민 그룹의 수로 나눈 디-1차 디아민 또는 폴리(1차 아민)의 총 분자량을 의미한다.

[0026] 여기서 사용된 "실질적으로 포름알데히드가 없는"이란 첨가된 포름알데히드가 없는 조성물과, 건조 및/또는 경화의 결과로서 실질적인 포름알데히드를 생성하지 않는 조성물을 지칭한다. 바람직하게, 이러한 결합제, 또는 결합제를 포함하는 물질은 결합제를 건조 및/또는 경화한 결과로써 100 ppm 미만의 포름알데히드, 더욱 바람직하게 50 ppm 미만, 가장 바람직하게 25 ppm 미만의 포름알데히드를 생성한다.

[0027] 여기서 사용된 폴리아민의 "중량평균분자량"이란 용어는, 달리 지시되지 않는 한 상업적으로 입수가능한 폴리아민에 대하여는 공급자 정보에 의해, 또는 상업적으로 입수할 수 없는 폴리아민에 대하여는 분석될 분자량의 전체 범위(200 미만에서 적어도 5,000 정도까지)를 포함하는 중량평균분자량의 폴리에틸렌아민 표준물에 대해 크기배제겔크로마토그래피(SEC)로 측정된 물질의 분자량을 지칭한다.

[0028] 여기서 사용된 "wt.%" 또는 "중량 백분율"은 고체에 대한 중량 백분율을 의미한다.

[0029] 여기서 사용된 "전체 결합제 고체에 대해"란 용어는 결합제 중의 모든 비휘발성 성분들(예를 들어, 산화 덱스트린, 1차 아민(들), 안정화제, 내화제, 실란, 에멀젼 코폴리머(들), 반응성 방수제 등)의 총 중량과 비교한 제공된 성분의 중량을 지칭한다.

[0030] 대상의 단수 형태는, 문맥상 명확하게 달리 지시하지 않는 한 복수 형태를 포함한다. 달리 규정하지 않는 한, 여기서 사용된 기술적 및 과학적 용어는 당업자들에게 통상적으로 알려진 것과 동일한 의미를 갖는다.

[0031] 달리 지시되지 않는 한, 괄호를 포함하는 용어는 선택적으로 괄호가 없는 전체 용어, 괄호 내에 포함된 것이 없는 용어, 및 각각의 조합을 지칭한다. 따라서, "(메트)아크릴레이트"는, 선택적으로 메타크릴레이트, 또는 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0032] 동일 성분 또는 특성에 대한 모든 범위의 종말점은 종말점을 포괄하고 독립적으로 조합가능하다. 따라서, 예를 들어 0.1:1 내지 1.25:1, 바람직하게 0.1:1 내지 0.5:1의 비율로 기재된 범위는 0.1:1 내지 1.25:1, 0.1:1 내지 0.5:1, 및 0.5:1 내지 1.25:1 중 어느 하나와 모두를 의미한다.

[0033] 달리 지시되지 않는 한, 온도와 압력 조건은 "주위 조건"이라고도 지칭되는, 실온과 표준 압력이다. 수성 결합제 조성물은 주위 조건 이외의 조건 하에서 건조될 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, 수용성 산화 덱스트린은 취급이 용이하고 개선된 보관수명을 제공한다. 본 발명은 폴리알데히드를 형성하기 위한 덱스트린의 산화방법을 제공하며, 여기에서 2 이상의 1차 아민 그룹이 있는 하나 이상의

1차 아민과 실질적으로 포름알데히드가 없는 수성 결합제 조성물을 경화하여 상업적인 우레아 포름알데히드(UF) 수지와 유사한 경화 프로파일을 나타내는 차원적 기계적 분석 (DMA)을 갖는 열경화성 수지를 얻는다. 실제로, 열경화성 수지는 열간 습윤(hot, wet) 조건에 노출된 후에도 건조 인장특성을 최대 60% 보유하는 것으로 나타났다. 놀라웁게도, 인장강도의 열간 습윤 보유는 산화 덱스트린의 건조 그람 당 6 밀리당량 미만의 CHO를 포함하는 경우에도 관찰되었다.

[0035] 산화 덱스트린은 공지된 방법으로, 예컨대 하나 이상의 덱스트린을 수성 매질 중에서 산화제, 예를 들어 과산화물 또는 퍼요오데이트, 퍼요오데이트염, 예를 들어 KIO_4 및 산, 예를 들어 H_2SO_4, 금속염 촉매, 또는 산화제와 금속염 촉매의 조합 존재 하에서 가열하여 형성할 수 있다. 적합한 금속염 촉매는, 예를 들어 황산철(II) 및 초산납을 포함할 수 있다. 산화제와 금속염 촉매의 적합한 조합은 과산화물과 황산철(II), 코발트(II) 아세테이트 또는 실버 나이트레이트, 및 퍼설페이트염과 실버 나이트레이트의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 방법은, 예를 들어 Harrison 등, Compendium of Organic Synthetic Materials, Wiley-Interscience, 1971, New York, pages 142-143에 기술되어 있다.

[0036] 덱스트린의 산화 및 처리 방법에서, 사용된 촉매의 양은 산화 덱스트린의 전체 고체 중량에 대하여 0.001 내지 10 wt.%, 바람직하게 0.01 내지 0.5 wt.%의 범위일 수 있다.

[0037] 덱스트린의 산화 및 처리 방법에서, 사용된 산화제의 양은 산화 덱스트린의 전체 고체 중량에 대하여 1 내지 125 wt.%, 바람직하게 6 내지 120 wt.%의 범위일 수 있다.

[0038] 본 발명의 열경화성 수성 결합제 조성물을 제조하는 방법의 온도는 20 ℃ 내지 100 ℃, 바람직하게 20 ℃ 내지 50 ℃의 범위일 수 있고, 주위 처리 또는 추가 가열 없이 처리하는 것을 포함할 수 있다. 처리는 덱스트린이 캬라멜화를 유발할 만큼 너무 가열하지 않아야 한다.

[0039] 적합한 덱스트린은 폴리사카라이드, 예컨대 Clintose™ CR 10, 15, 및 18 DE 말토덱스트린(ADM, Decatur, IL), STAR-DRI™ 1 (DE), 5 (DE),10 (DE), 및 20 (DE) 말토덱스트린(Tate & Lyle, Decatur, IL)을 포함한다.

[0040] 수성 결합제 조성물은 하나 이상의 디-1차 디아민 또는 1차 아민 그룹 함유 화합물, 예를 들어 디-1차 디아민, 예컨대 라이신과 1,6-헥사메틸렌 디아민(HMD), 및 폴리(1차 아민), 예컨대 중량평균분자량이 5,000 이하, 바람직하게 3,800 이하, 더욱 바람직하게 2,500 이하인 폴리아민, 예를 들어 폴리라이신, 아미노알킬 (메트)아크릴레이트의 폴리머, 폴리에틸렌이민, 예컨대 Polymin™ SK 및 HM Polymin™ (BASF, Ludwigshafen, Germany)을 포함한다.

[0041] 바람직한 디-1차 디아민 또는 올리고(1차 아민)은 400 이하, 바람직하게 200 이하의 아민 당량을 가질 수 있다.

[0042] 다른 디-1차 디아민은 올리고머 디-1차 디아민, 예를 들어 트리에틸렌테트라민에서 선택될 수 있다.

[0043] 폴리(1차 아민)은 폴리머의 총 중량에 대하여 아미노에틸 그룹 같은 1차 아민 그룹 10 wt.% 이상, 바람직하게 20 wt.% 이상을 갖는 폴리머를 포함할 수 있다.

[0044] 적합한 1차 디-아민과 폴리 (1차 아민)은, 예를 들어 알킬 디-1차 또는 그 이상 1차 디아민, 예컨대 지방족 1차 디아민, 예컨대 아미노구아니딘과 그의 염, 예를 들어 아미노구아니딘 하이드로클로라이드, 푸트레신(putrescine), n-알킬렌디아민, 예를 들어 에틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 및 기타 알킬렌 디-아민; 지환족 1차 디아민, 예를 들어 디-아미노에틸피페라진; 디-1차 아민 작용성 아미노산, 예컨대 라이신과 아미노글리신; 및 방향족 디-1차 아민, 예컨대 비스-(아미노메틸) 사이클로헥산(비스AMC), m-자일렌디아민(MXD); 목적하는 분자량의 폴리아민 폴리머, 예컨대 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 함유 코폴리머 및 10 wt.% 이상의 1차 아민 그룹을 갖는 블록 코폴리머, n-아미노알킬 (메트)아크릴레이트의 (코)폴리머, 예컨대 아미노에틸 메타크릴레이트, 폴리구아니딘, 적어도 10 wt.%, 바람직하게 20 wt.%의 1차 아민 그룹을 갖는 기타 (코)폴리머를 포함할 수 있다.

[0045] 수성 결합제 조성물에서, 1차 아민 그룹 함유 디-1차 디아민 또는 폴리(1차 아민)의 양은 1차 아민 그룹 대 산화 덱스트린 중의 알데히드 그룹의 몰비로 0.1:1 내지 1:1, 바람직하게 0.15:1 내지 0.75:1의 범위일 수 있다.

[0046] 본 발명의 수성 결합제 조성물에 따라, 하나 이상의 안정화제 화합물은, 예컨대 HMDA 같은 강한 디-1차 디아민이 사용될 때, 또는 알데히드 그룹 함량이 높은 산화 덱스트린, 예를 들어 4.5 밀리당량 CHO 이상/산화 덱스트린 g을 건조 산화 덱스트린으로 사용하는 경우에 보관안정성을 확보하기 위해 포함된다.

[0047] 본 발명의 수성 결합제 조성물 중 안정화제는 (i) 모노카복실산, 디카복실산, 지방산, 산 작용성 지방산 에스테르 화합물, 산 작용성 지방산 에테르 화합물, 및 그의 혼합물에서 선택된 유기 안정화제, (ii) 미네랄산, 미네랄산 아민염, 미네랄산 암모니아염, 및 루이스산에서 선택된 무기 안정화제, (iii) 일과성 산 안정화제, 또는 (iv) 상기한 것들 중 어느 하나와, 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 에테르 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0048] 사용된 안정화제의 양은 안정화제 화합물의 pKa에 반비례한다. 바람직한 안정화제는 7.5 이하, 더욱 바람직하게 7.0 이하의 pKa를 가진다.

[0049] 적합한 무기 안정화제는, 예를 들어 루이스산, 예컨대 황산알루미늄 미네랄산, 예컨대 황산; 아민산염 및 암모니아산염을 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 루이스산으로는 금속염, 예컨대 알루미늄염이 있으나, 알칼리 금속염, 철염, 또는 아연염을 포함하지 않는다. 바람직하게, 무기 안정화제는 중탄산암모늄, 황산, 질산암모늄 또는 황산알루미늄이다.

[0050] 적합한 유기 안정화제는, 예를 들어 수성 매질에 분산될 수 있는 화합물 또는 물질, 예컨대 모노- 및 디-카복실 유기산 안정화제, 예를 들어 아세트산, 부티르산 및 아디프산; 지방산, 산 작용성 지방산 에스테르 또는 에테르를 포함할 수 있다. 바람직한 유기 안정화제는 아세트산, 아디프산 및 지방산, 예컨대 코코넛산 및 올레산이다.

[0051] 환산온도(reduced temperature)에서 경화할 수 있거나, 짧은 시간 내에 경화하거나 경화에너지가 감소된 조성물을 제공하기 위해, 적용조건 하에서 일시적으로 작용하는 하나 이상의 일과성 안정화제를 안정화제로 사용할 수 있다. 일과성 안정화제의 예로는 시트르산, 아세트산 및 중탄산암모늄을 들 수 있다. 일과성 안정화제는 본 발명의 결합제를 사용할 수 있는 기재, 예를 들어 유리섬유, 스톤 울 (wool) 기재 및 감열성 기재, 예컨대 플라스틱 섬유 또는 입자를 포함하는 기재에 대한 결합제 적용에 유용하다. 일과성 안정화제는 실제로 결합제를 열 경화하여 유발된 오프개싱(offgasing)을 줄이며, 따라서 고밀도 기재, 및 나무 복합재에 적용하는데 유용할 수 있다.

[0052] 결합제의 내수성을 증강하기 위하여 적합한 유기 안정화제는 C_{12} 내지 C_{36}, 바람직하게 C_{12} 내지 C_{24}, 지방산, 또는 산 작용성 C_{12} 내지 C_{36}, 바람직하게 C_{12} 내지 C_{24} 지방산 에테르 또는 에스테르일 수 있다. 이러한 분자들은 천연 공급원, 예컨대 채소, 식물 또는 동물 오일로부터 가수분해될 수 있다. 적합한 화합물 또는 분자는 불포화 지방산, 예컨대 올레 및 리놀레산 또는 포화산, 예컨대 스테아르산일 수 있다. 예를 들어, 코코넛 오일 유래의 코코넛산, 야자핵 오일 유래의 미리스트산, 육두구 버터 유래의 산, 및 아마 오일, 면화씨 및 옥수수 오일 유래의 산이 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0053] 바람직하게 가요성 결합제에 있어서, 수성 조성물은 에멀젼 폴리머를 추가로 포함한다. 적합한 에멀젼 폴리머는 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 최대 30 wt.%, 바람직하게 1 내지 20 wt.%, 바람직하게 10 내지 18 wt.%의 중합산 코모노머를 중합단위로서 갖는 아크릴릭 에멀젼, 에멀젼 폴리머 고체의 중량에 대하여 30 중량% 초과의 C2 이상의 알킬 그룹을 함유하는 에틸렌계 불포화 아크릴릭 모노머를 포함하는 소수성 에멀젼 폴리머, 및 아크릴릭 또는 스티렌 아크릴릭 에멀젼 폴리머를 포함할 수 있다. 에멀젼 폴리머를 제조하기 위해 사용된 적합한 산 코모노머는, 예를 들어 메타크릴산, 아크릴산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 2-메틸 이타콘산, a,b-메틸렌 글루타르산, 모노알킬 말리에이트, 및 모노알킬 푸마레이트; 에틸렌계 불포화 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산 무수물, 및 메타크릴산 무수물; 및 이들의 염을 포함할 수 있다. (메트)아크릴산이 바람직한 카복시산 코모노머이다.

[0054] 에멀젼 폴리머는 조성물 중에 전체 고체에 대하여 중량으로 1% 이상, 또는 5% 이상, 또는 최대 50%, 또는 30%의 양으로 존재할 수 있다.

[0055] 본 발명의 수성 결합제 조성물은 당분야에서 공지된 다른 첨가제, 예를 들어 비제한적으로 폴리머성 폴리산 수용액 폴리머, 예컨대 폴리아크릴산; 유동성을 위한 계면활성제(실리콘, 지방산); 살생물제; 금속 표면의 부식억제제 또는 패시베이터(passivator), 예컨대 트리아졸과 포스페이트 화합물, 주석 옥살레이트, 티오우레아, 옥살레이트, 크로메이트 및 pH 조절제; 윤활제; 탈진 오일, 예컨대 미네랄 오일; 기포방지제, 예컨대 디메티콘, 실리콘-폴리머(폴리실록산) 오일 및 에톡실레이티드 비이온성 성분들; 및 난연제, 예를 들어 브롬화물 난연제(데카브로모디페닐 옥사이드/삼산화안티몬)를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게 이러한 첨가제는 포름알데히드를 함유하지 않거나 결합제의 형성, 적용 또는 경화에서 포름알데히드를 함유하거나 생성하지 않는다.

[0056] 수성 결합제 조성물은 커플링제, 예컨대 오가노실란, 특히 3-아미노프로필실란, 예를 들어 Silquest™ A-187 실

란(GE Silicones-OSi Specialties(Wilton, CT) 제조); 다른 아미노 실란, 예컨대 3-아미노프로필 디알콕시실란 및 3-(2-아미노에틸)아미노프로필실란; 에폭시 실란, 예컨대 글리시드옥시프로필실란, 비닐 실란 및 소수성 실란을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 유기실란의 적합한 양은 전체 결합제 조성물 고체에 대하여 0.25 wt.% 내지 5 wt.%, 바람직하게 최대 1 wt.% 범위일 수 있다.

[0057] 본 발명의 안정한 수성 열경화성 결합제 조성물은 수성 결합제의 총 중량에 대하여 30 내지 95 wt.%, 바람직하게 50 wt.% 이상, 바람직하게 90 wt.% 이하의 전체 고체를 포함한다. 이러한 고체 함량이 높은 수성 결합제 조성물은 일반적으로 본 발명의 수성 결합제 조성물의 안정성이 없다면 가능할 수 없을 것이다.

[0058] 본 발명은 수성 결합제 조성물을 기재에 적용하여 건조 및/또는 경화하는 것을 포함하는 결합제의 사용방법을 제공한다. 경화성 조성물을 건조(수성 형태로 적용된 경우) 및 경화하는데 있어서, 가열 시간 및 온도는 건조 속도, 가공 또는 취급의 용이성, 및 처리된 기재의 특성 발현에 영향을 줄 수 있다. 적합한 가열 처리온도는 100 ℃ 이상, 및 최대 400 ℃ 범위일 수 있다. 바람직한 처리는 기재에 따라 다르다. 셀룰로스 섬유와 같은 열민감성 기재는 130 내지 175 ℃에서 처리될 수 있지만, 열적으로 덜 민감한 복합재는 150 내지 200 ℃에서 처리될 수 있고; 내열성 기재, 예컨대 미네랄 섬유는 190 내지 300 ℃에서 경화가 일어나는데 필요한 바람직한 시간동안 처리할 수 있다. 바람직하게, 열 처리온도는 150 ℃ 이상이고; 이러한 바람직한 열 처리온도는 최대 225 ℃, 더욱 바람직하게 최대 200 ℃ 또는 최대 150 ℃일 수 있다. 사용방법에 있어서, 결합제를 기재에 적용하기 전에 조성물 성분들을 모두 사전 혼합할 필요는 없다. 예를 들어, 하나 이상의 성분들을 부직포 기재에 적용한 다음, 수성 또는 건조 형태의 본 발명의 다른 결합제 성분들을 적용할 수 있다. 적용 후, 코팅된 부직포를 결합제가 기재 상에서 경화하는 충분한 온도로 가열하여 결합제를 경화할 수 있다.

[0059] 본 발명의 수성 결합제 조성물은 기재, 예를 들어 섬유의 웹에 적합한 방법, 예를 들어 에어 또는 에어리스 스프레이, 패딩(padding), 포화, 롤 코팅, 커튼 코팅, 비터(beater) 침착, 응집 또는 딥핑(dipping) 및 스퀴즈 도포로 적용할 수 있고, 지지 와이어 또는 스크린 상의 생성된 포화 습식 웹을 하나 이상의 진공상자에서 과량 결합제를 제거하여 생성물 또는 처리 기재에서 목적하는 결합제 함량을 얻는다.

[0060] 결합제 적용시, 기재의 수준에서 결합제 첨가는 경화 전에, 처리된 건조 기재의 총 중량에 대하여 마감 기재의 3 wt.% 이상, 5 wt.% 이상, 또는 최대 35 wt.%, 바람직하게 10 wt.% 이상, 가장 바람직하게 12 내지 25 wt.% 범위일 수 있다.

[0061] 결합제 적용에 적합한 기재는, 예컨대 텍스타일, 예를 들어 면직물, 린넨, 모직물, 및 폴리에스테르, 레이온, 또는 나일론에서 선택되는 합성 텍스타일, 및 고흡수성 섬유; 식물성 또는 셀룰로스성 섬유, 예컨대 황마, 사이잘, 아마, 면 및 동물성 섬유; 및 내열성 기재, 예컨대 금속; 플라스틱; 합성 섬유, 예를 들어 폴리에스테르, 레이온, 폴리(아크릴로니트릴)(PAN), 폴리(락트산)(PLA), 폴리(카프로락톤)(PCL), 아라미드섬유, 폴리이미드 섬유, 폴리올레핀 및 2 이상의 섬유 형성 폴리머, 예컨대 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 2성분 섬유; 미네랄 섬유, 예컨대 유리와 미네랄 섬유, 슬래그 또는 암면, 세라믹 섬유, 금속 섬유, 탄소 섬유, 및 이들로부터 제조된 직포 및 부직포; 및 감열 기재, 예컨대 목재, 예를 들어 솔리드 목재, 목재입자, 섬유, 칩, 목분, 펄프, 및 플레이크; 종이 및 카드보드를 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명의 결합제는 바람직하게 부직(non-woven) 웹을 처리하기 위해 사용될 수 있다. "부직 웹"이란 천연 및/또는 합성 섬유로 제조된 물품 또는 시트같은 형태를 지칭하며, 여기서 섬유는 무작위 또는 반작위 순서(즉, 의도적으로 지정되지 않은)로 기계적 방법, 예를 들어 니들펀칭, 스펀본딩, 스펀레이스 웹, 용융취입 웹, 공기적층(건식) 공정, 및 습식적층(wet-laid) 공정으로 유발된 엉킴; 및/또는 화학적 방법, 예를 들어 폴리머성 결합제로의 처리; 또는 이들의 조합에 의해 배열된다.

[0063] 본 발명 결합제의 적합한 용도로는, 예를 들어 실내가구, 트리밍 및 몰딩용 비구조성 복합재 및 라미네이트 제조; 및 종이, 보드지 및 카드보드, 예컨대 필터 매질의 습부(wet end) 형성 및 건부 처리 또는 코팅; 및 직포 및 부직포, 예를 들어 섬유유리 및 암면 단열 배팅(batting), 폴리에스테르 및 스펀본드 지붕 널, 바닥밑판 및 스크림(scrim), 및 석고보드 외장, 및 필터 매질, 예컨대 공기 및 오일 필터의 제조 및 처리가 있다.

[0064] 실시예

[0065] 다음 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 것으로, 본 발명이 다음 실시예에 의해 제한되지는 않는다.

[0066] 산화 덱스트린 "A" 합성: 산화 말토덱스트린을 800.00g의 탈이온(DI) H_2O로 2 리터 용량의 4-구 플라스크를 충

전하여 제조하였다. 이후, 41.03g의 말토덱스트린(Spectrum Chemicals, New Brunswick, NJ, DE~10.5, 97.5% 고체 lot# 2AK0418)을 첨가하고 교반을 500 RPM으로 설정하였다. 말토덱스트린을 용해한 후, 56.40g의 소듐 퍼요오데이트(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)를 플라스크에 첨가하였다. N_2 블랭킷(blanket)을 플라스크에 적용하고 전체 용기를 알루미늄 포일로 덮어서 빛의 투과를 차단하였다. 플라스크 중의 조성물을 24시간 동안 교반한 다음, 700 그람의 Amberlite™ IRN150 이온교환수지(Dow Chemical, Midland, MI)를 함유하는 컬럼을 통과시켜서 혼합물로부터 요오데이트를 스트리핑하였다. 이후, 3부피 공극(void)의 물을 사용하여 산화 말토덱스트린을 컬럼에서 씻어냈다. 모든 물질을 최소 24시간 동안 동결건조하여 건조 산화 말토덱스트린을 제조하였다.

[0067] 산화 덱스트린 B 합성: 합성을 3개의 별도 컨테이너에서 반복하였으며, 이때 각각의 컨테이너에서 반응은 알루미늄 블록 내 40 mL 유리 바이알에서 실온으로 설정하였다. 황산철(II)(약 15-18 mg) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)을 각 유리 바이알에 칭량하였다. M1083 말토덱스트린 (5.0 g) (Spectrum Chemicals, New Brunswick, NJ, DE~10.5, 97.5% 고체, lot# 2AK0418)을 각 바이알에 칭량하였다. PTFE 코팅된 교반막대를 각 바이알에 첨가하여 혼합물을 물(10 mL)에 용해하였다. 30 wt% 과산화수소 용액(1.4 mL)을 각 바이알에 2시간에 걸쳐서 시린지 펌프를 사용하여 0.01 mL/min의 속도로 첨가하였다. 각 반응 혼합물을 밤새 실온에서 대기로의 벤트(vent)로 교반하였다. 3개 바이알을 과산화물 시험 스트립으로 분석하였고, 각각은 과산화물의 완전한 전환을 나타내었다. 이후, 3개 바이알의 내용물을 합하여 동결건조기에 5일 동안 배치하였다. 꺼낸 후에 고체를 계량한 결과, 14.3 g의 건조 산화 말토덱스트린을 얻었다.

[0068] 산화 덱스트린 C 합성: 합성을 실온에서 알루미늄 블록에 투입된 2개의 40 mL 유리 바이알에서 반복하였다. 황산철(II) (약 15-18 mg)(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)을 각 유리 바이알에 칭량하였다. M1083 말토덱스트린 (7.0 g) (Spectrum Chemicals, New Brunswick, NJ, DE~10.5, 97.5% 고체, lot# 2AK0418)을 각 바이알에 칭량하였다. PTFE 코팅된 교반막대를 각 바이알에 첨가하여 혼합물을 물(15 mL)에 용해하였다. 30 wt% 과산화수소 용액(1.4 mL)(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) 을 각 바이알에 2시간에 걸쳐서 시린지 펌프를 사용하여 0.01 mL/min의 속도로 첨가하였다. 각 반응 혼합물을 밤새 실온에서 대기로의 벤트(vent)로 교반하였다. 이후, 2개 바이알의 내용물을 합하여 동결건조기에 5일 동안 배치하였다. 꺼낸 후에 고체를 계량한 결과, 12.9 g의 건조 산화 말토덱스트린을 얻었다.

[0069] 산화 덱스트린 D 합성: 합성을 실온에서 알루미늄 블록에 투입된 3개의 40 mL 유리 바이알에서 반복하였다. 황산철(II)(약 15-18 mg)을 각 유리 바이알에 칭량하였다. 5.0 그람의 말토덱스트린(STAR-DRI® 1, DE=1, Tate&Lyle, London, UK)을 각 바이알에 칭량하였다. PTFE 코팅된 교반막대를 각 바이알에 첨가하여 각 혼합물을 15 mL의 물에 용해하여 점성 용액을 형성하였다. 이후, 1.4 mL의 30 wt% 과산화수소 용액을 각 점성 용액에 2시간에 걸쳐서 시린지 펌프를 사용하여 0.01 mL/min의 속도로 첨가하였다. 각 반응 혼합물을 밤새 실온에서 대기로의 벤트(vent)로 교반하였다. 3개 샘플 모두를 합하여 동결건조기에 3일 동안 배치하였다. 단리된 건조 산화 덱스트린 물질의 총량은 12 g이었다.

[0070] 산화 덱스트린 A의 알데히드(CHO) 함량 0.434 g의 하이드록실아민 염산염(98%, Sigma-Aldrich)을 0.503 그람의 산화 말토덱스트린 및 100g의 DI H_2O에 첨가하였다. 50% 수성 NaOH (Fisher Scientific)를 사용하여 pH를 12까지 올리고, 믹스를 40 ℃로 가열하여 4시간 동안 교반하였다. 산(0.5N HCl) 적정을 샘플에 대해 수행하였고 4.534 mL의 0.5N HCL이 변곡점 사이의 샘플을 적정하는데 필요하였다. 0.434 g의 하이드록실아민 염산염을 컨트롤로 하였으며, 유사한 범위에서 필요한 산은 12.584 mL의 0.5N HCL이었다. 산화 덱스트린 중 알데히드 그룹의 양은 산화 덱스트린으로 소모된 하이드록실 아민의 양, 즉 컨트롤과 하이드록실 아민과 반응한 산화 덱스트린 간의 차이와 같다.

[0071] 산화 덱스트린 A의 카복실산 함량: 0.5 g(0.001g까지 중량 기록)의 폴리머 샘플을 플라스틱 샘플 컵에 넣고, 약 10 ml의 탈이온(DI)수를 첨가하였다. 샘플 컵을 Radiometer Analytical TitraLab™865 자동적정기(Radiometer Analytical SAS Cedex, FR)에 배치하여, 0.5N KOH를 사용하여 pH 12로 적정하였다. 결과는 비산화 말토덱스트린과 유사하였으며, 이 샘플에서 카복실산으로의 인지할 수 있는 전환은 나타나지 않았다.

[0072] 산화 덱스트린 B, C 및 D의 카복실산과 알데히드(CHO) 함량: 산화 말토덱스트린 B, C 및 D 각각의 카복실과 카보닐 함량을 *Starch* 1995, 47, 19-23에 기술된 것과 유사한 방법으로 측정하였다. 산화 덱스트린을 최소 24시간 동안 동결건조로 건조한 후, 산화 덱스트린을 완전히 용해할 수 있는 충분한 양의 탈이온수(20 - 30 mL)에 기지량의 건조 산화 덱스트린 (400 내지 600 mg)을 용해하여 제1 용액을 제조하여 카보닐 함량을 측정하였다. 제1 용액의 pH를 0.1M NaOH 용액을 첨가하여 3.2로 조절하였다. 하이드록실아민의 제2 용액(0.30 mL의 50 wt% 용액/

물)을 산화 덱스트린(제1) 용액에 첨가하여 제2 용액을 PTFE 코팅 교반막대로 교반하였다. 얻어진 혼합 용액을 4시간 동안 실온에서 교반하였고 0.6M HCl 용액으로 신속하게 적정하여 3.2의 pH를 얻었다. pH를 3.2가 되도록 하는데 필요한 HCl의 몰량은 용액 중의 미반응 하이드록실아민과 같다. 첨가된 하이드록실아민과 적정된 하이드록실아민 간의 몰 차이는 산화 덱스트린 내에 존재하는 알데히드의 몰량과 같다. 산화 덱스트린을 완전히 용해할 수 있는 충분한 양의 탈이온수(20 - 30 mL)에 기지량의 건조 산화 덱스트린 (400-500 mg)을 용해하여 카복실산 함량을 측정하였다. 용액의 pH가 당량점에 이를 때까지 0.1M NaOH를 용액에 첨가하여 카복실산의 양을 측정하였다. 첨가된 NaOH의 몰량을 시험된 산화 덱스트린 내에 존재하는 카복실산의 몰량과 등가인 것으로 추정하였다.

[0073] 알데히드와 카복실 함량을 다음 표 1에 기재하였다.

표 1: 산화 덱스트린의 COOH 및 C=O 함량

산화 덱스트린	건조 산화 덱스트린의 millieq CHO/그람	건조 산화 덱스트린의 millieq COOH/그람
A	8.00	0.04
B	2.09	0.76
C	1.16	0.60
D	0.53	1.24

[0074]

[0075] 결합제 제조: 다음 표 2에 기재된 물질을 표시된 비율로 1차 아민 화합물을 물에 첨가하여 교반하면서 혼합한 다음, 산화 덱스트린을 얻어진 용액에 첨가하여 각각의 결합제를 제조하였다. 예를 들어, 실시예 1에서는 3.45 g의 L-라이신을 107.53g의 DI수와 혼합하고; 이후, 8.5 g의 산화 덱스트린 A를 용액에 첨가하여 혼합물을 교반하였다. 분산제 없이, 혼합물은 다음날 균일하였다. 비교예 7에서는 8.5 g의 말토덱스트린을 3.45 g의 L-라이신 및 107.53 g의 DI수와 혼합하였다.

표 2: 수성 결합제 조성물

다음 표는 결합제 제제에 사용된 시료 및 그 중량(그람)을 나타낸다.

	실시예						
재료	1	2	3	4	5*	6*	7*
말토덱스트린 [1]					10.00	10.00	8.5
산화 덱스트린 A	8.50						
산화 덱스트린 B		10.00					
산화 덱스트린 C			10.00				
산화 덱스트린 D				10.00			
DI 수	107.53	102.52	94.75	107.70	94.72	96.61	107.53
라이신 (97%) [2]	3.45					0.71	3.45
HMDA (60%) [3]		2.50	0.95	3.540	0.94		

1. Spectrum Chemicals M1083, DE~10.5; 2. (>97% 순도, Aldrich Chemicals, St. Louis, MO); 3. CAS#124-09-4, ACROS Organic, Geel, Belgium); * - 비교예.

[0076]

[0077] 인장 시험: 표시된 결합제 각각에 대하여, 결합제 침윤 마이크로화이버 필터(Whatman International Inc., Maidstone, England, GF/A, catalog No. 1820 866)를 20.3 cm x 25.4 cm 시트로 교반에 의해 추가 혼합된 10 wt.% (고체) 사전혼합 수성 결합제 120 그람을 충전한 트로프(trough)를 통해 필터 시트를 기계적으로 인발(drawing)하고 과량의 결합제를 흡수하기 위해 2개 카드보드 시트 사이에 젖은 샘플을 끼운 다음, 68.9476 kPa의 압력과 5 m/min 속도로 설정된 Birch Bros. Padder (Waxham, N.C.)의 2개 카드보드 시트 사이에서 가압하여 제조하였다. 얻어진 결합제 처리된 시트를 90 ℃에서 90초 동안 환기되거나 액화장치(devolatilizer)가 구비된 Mathis Oven (Niederhasli/Zurich, CH)에서 건조하였다. 이후, 건조된 처리 시트를 샘플을 건조하기 위해 사용된 동일한 형태의 Mathis 오븐에서 30, 60초 및 180초 동안 190 ℃에서 경화하였다. 경화후 중량을 측정하여 결합제 추가를 계산하였다. "추가(Add on)"란 경화 후에 필터 시트 상에 남아있는 결합제 고체의 필터 시트 중량에 대한 wt.%이다. 모든 시트는 약 20 wt.%의 결합제 추가를 가졌다. 경화된 시트를 2.56 cm(1 인치)(가로방향) x 10.24 cm(4 인치)(세로방향)(machine direction) 시험 스트립으로 자르고 Thwing-Albert Intelect 500 인장 시험기(Thwing-Albert Instrument Co., Phila., PA)에서 세로방향으로 인장강도를 시험하였다. 픽스처 갭(fixture gap)은 5.12 cm (2 인치)였고 인상비(pull rate)는 2.56 cm (1 인치)/분이었다. 스트립을 "그 자체"(건조 인장)로 또는 85 ℃의 물에 30분 침지한 후 바로 시험하였다. 인장강도는 열개(parting) 시 측정된 최고치로서 기록되었다. 표 3에 기재된 데이터는 각 결합제 실시예에 대하여 시험된 7개 시험 스트립의 평균이다.

[0078]

표 3: 결합제 제제의 인장 데이터

실시예	경화 시간	건조 인장 (lbs)	고온 습윤 인장 (Lbs)	추가
1	30	11.40	4.72	19%
	60	12.79	5.67	18%
	180	11.24	6.82	17%
2	30	10.16	2.15	21%
	60	11.31	2.09	21%
	180	12.49	3.23	19%
3*	30	7.54	0.20	25%
	60	8.14	0.26	23%
	180	8.34	0.31	24%
4	30	12.00	2.69	23%
	60	11.54	3.10	24%
	180	12.19	3.65	22%
5*	30	10.30	0.21	23%
	60	10.83	0.10	24%
	180	9.50	0.22	23%
6*	30	10.44	0.16	23%
	60	9.69	0.18	23%
	180	8.20	0.28	23%
7*	30	11.97	<0.3	20%
	60	12.02	<0.3	20%
	180	11.74	<0.3	18%

[0079] 표 3에서 보이는 바와 같이, 산화 덱스트린이 없는 비교예 3, 5, 6 및 7의 결합제는 습윤 강도가 없는 결합제였다. 이는 비교 결합제가 열경화성 네트워크를 형성하지 않으며 모든 강도가 단순히 말토덱스트린의 건조로부터 제공되어 경화되고 건조된 처리 필터지 시트를 열수에 담갔을 때 씻겨나간 것을 나타내고 있다. 반면, 실시예 1, 2 및 4의 본 발명의 결합제는 실질적인 습윤 인장강도 유지를 나타내었다. 비교예 3은 충분한 알데히드 그룹

을 포함하지 않거나 젖은 열경화성 수지에서 기계적 강도를 보장하는 충분히 높은 분자량(또는 충분히 낮은 DE로 제조된) 물질이 아니기 때문에 적절한 습윤 인장강도가 유지되지 않은 것을 확인하였다.