

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
C08G 12/12(11) 공개번호 10-2005-0030528
(43) 공개일자 2005년03월30일(21) 출원번호 10-2004-0019763
(22) 출원일자 2004년03월23일

(30) 우선권주장 1020030066515 2003년09월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인 한 정임
(72) 발명자 서울특별시 서대문구 충정로3가 미동아파트 312호
김미혜
서울 마포구 동교동 186-27 지층-101(74) 대리인 서만규
서경민

심사청구 : 있음

(54) 아미노계 열경화성 수지의 제조방법

요약

본 발명은 합판, 마루판 등의 보드 용 아미노계 열경화성 수지의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 포름알데히드와 요소를 저물비로 축중합하고 아미노계 화합물을 부가중합함으로써 수지 내 유리포름알데히드의 양을 감소시키고, 완전무취성, 내열수성 보드 제조 시 접착제로 유용한 아미노계 열경화성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은, 알데히드기/아미노기의 몰비가 1.6~2.3이 되도록 요소와 포름알데히드를 투입한 다음 pH 7.5~10.0으로 조정하고 75~85℃까지 서서히 승온한 후, 75~85℃에서 20분 내지 1시간 동안 유지하여 부가 반응한 후, pH를 4.5~5.5로 맞추어 80~95℃에서 축중합하는 제1 중합공정과; 상기 반응물의 pH를 8~10으로 조절하고, 70~90℃에서 아미노계 화합물을 투입하여 중합함으로써 최종 알데히드기/아미노기의 몰비가 0.5~2.0이 되는 제2 중합공정; 및 상기 제2 중합공정 후 암모니아, 포름아미드 또는 아민계 첨가제를 첨가하는 공정으로 이루어진 아미노계 열경화성 수지의 제조방법을 제공한다.

색인어

열경화성 수지, 요소, 포름알데히드

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 합판, 마루판 등의 보드(board)용 아미노계 열경화성 수지의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 포름알데히드와 요소를 저물비로 축중합하고 아미노계 화합물을 부가중합함으로써 수지 내 유리포름알데히드의 양을 감소시키며, 상기 수지를 접착제로 하여 제조된 보드는 방출되는 포름알데히드 양이 현저히 감소할 뿐 아니라 보드의 물리적 특성, 특히 내열수성이 크게 향상되므로 완전무취성, 내열수성 보드 제조 시 접착제로 유용한 아미노계 열경화성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 합판, 파티클보드, 마루판, 섬유판 등의 보드 제조용 접착제로는 요소-포름알데히드 수지(urea-formaldehyde resin: 이하 '요소수지'라 함)가 사용되고 있다. 요소수지는 가격이 저렴하고 비교적 저온에서 단시간의 열압으로 경화가 되므로 작업성이 우수하여 합판, 파티클보드, 섬유판 등의 보드 제조용 접착제로서 현재까지 널리 사용되고 있다.

그러나 요소수지의 가장 큰 단점으로는 접착제품으로부터 인체에 해로운 포름알데히드가 방산되는 문제를 안고 있다. 포름알데히드는 요소수지를 합성할 때 원료로 사용하는 물질로 섭취량에 따라 호흡곤란, 현기증, 구토, 위장장애, 알레르기성 피부염 등을 유발하고 실내공기의 오염원이 되는 휘발성 유기화합물이다. 환경에 대한 관심이 높아

지면서 포름알데히드 방산량에 대한 규제가 세계적으로 강화되고 있으며, 한국공업규격에서도 포름알데히드 방산량에 따라 보드 등급을 매기고 있는데 합판(KS F 3101-1997)과 파티클보드(KS F 3104-1997)의 경우 포름알데히드 방산량이 평균 0.5mg/ℓ이하일 때는 E₀형, 평균 1.5mg/ℓ이하일 때는 E₁형, 평균 5.0mg/ℓ이하일 때는 E₂형으로 구분하고 있다.

따라서 이러한 요소수지 내 포름알데히드의 방출량을 감소시키기 위하여 종래에는 요소에 대한 포름알데히드의 몰비 변화, 제조공정의 다단계화, 또는 제조단계에서의 반응조건(pH, 온도)을 변화시키는 방법 등이 제안되고 있다. 그러나 이러한 요소수지 제조 방법에 의해 보드의 포름알데히드 방출량은 어느 정도 감소시켰지만 접착력, 내수성, 내열수성, 안정성에 문제가 남게 되었다.

상기와 같은 보드의 물리적 특성 저하라는 문제점을 해결하기 위하여 현재에는 멜라민, 페놀, 레졸시놀을 혼합하거나 공중합시켜 사용하고 있으나, 가격이 상대적으로 비싸고, 페놀은 고온에서 상당시간 열압으로 경화가 이루어져 그 생산성이 떨어지고 멜라민은 그 안정성을 위해 일정 물 이상의 포름알데히드가 있어야 하는 문제점이 있으며, 또 레졸시놀은 그 안정성의 부족과 점도의 증가로 인한 취급 곤란, 작업상의 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 간편한 공정으로 포르말린의 방출량을 최대 0.5% 이하까지 줄이면서, 접착성, 내수성, 내열성이 우수하고 안정성이 뛰어난 아미노계 열경화성 수지로서, 상기 수지로 제조한 보드의 유리포름알데히드 방산량이 무취합판 규격(E₀ = 0.5mg/ℓ) 안에 포함되므로 특별한 가공처리를 하지 않아도 되는 열경화성 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여, 아미노계 열경화 수지를 제조하는 방법에 있어서, 알데히드기/아미노기의 몰비가 1.6~2.3이 되도록 요소와 포름알데히드를 투입한 다음 pH 7.5~10.0으로 조정하고 75~85℃까지 서서히 승온한 후, 75~85℃에서 20분 내지 1시간 동안 유지하여 부가 반응한 후, pH를 4.5~5.5로 맞추어 80~95℃에서 축중합하는 제1 중합공정; 상기 반응물의 pH를 8~10으로 조절하고, 70~90℃에서 아미노계 화합물을 투입하여 중합함으로써 최종 알데히드기/아미노기의 몰비가 0.5~2.0이 되는 제2 중합공정; 및 상기 제2 중합공정 후 암모니아, 포름아미드 또는 아민계 첨가제를 첨가하는 공정으로 이루어진 아미노계 열경화성 수지의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 아미노계 열경화성 수지를 합판 및 보드용 접착제로 사용하는 것을 포함한다.

이하에서 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명은 아미노계 열경화성 수지의 제조에 있어서, 특정 반응 조건(pH, 온도, 알데히드기/아미노기의 몰비)으로 반응 조건을 최적화하고 특정 아미노계 화합물을 부가함으로써, 장기간의 저장안정성을 유지하며 유리 포르말린의 양을 최대 0.5%로 줄일 수 있는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명에 따라 제조된 아미노계 열경화성 수지를 접착제로 하여 보드를 만들면 포름알데히드의 방출량이 0.5ppm 이하로 줄어들 뿐만 아니라 내열수성이 크게 향상된다.

본 발명에 따른 아미노계 열경화성 수지의 제조 공정을 단계별로 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

먼저, 제1 중합공정은 알칼리 조건 하에서 포름알데히드와 요소를 반응시켜 메틸올화하고, 여기에 수반되는 반응속도를 pH를 4.5~5.5로 낮추어 조절하는 축중합공정이다. 알데히드기/아미노기의 몰비가 1.6~2.3이 되도록 포름알데히드와 요소를 투입하고, 다음 pH 7.5~10.0으로 조정한 후 75~85℃까지 서서히 승온한 후, 75~85℃에서 20분 내지 1시간 동안 유지하여 부가 반응한 후, pH를 4.5~5.5로 맞추어 80~95℃에서 축중합시킨다. 여기서 포름알데히드는 자극성의 냄새가 나는 무색의 기체이므로 취급이 용이하지 않아 통상적으로 포름알데히드 액을 사용한다. 바람직하게는 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol: PVA)과 같은 접착 부여제를 추가로 투입할 수 있다.

알칼리 조건으로 pH 조정 시 농도가 5% 이상의 수용액인 NaOH, Na₂CO₃, KOH, 또는 NH₄OH 등이 사용될 수 있으며, 산성 조건으로 pH를 조정 시 농도가 5% 이상의 수용액인 HCOOH, 무수프탈산, 무수말레인산 또는 HCl 등이 사용될 수 있다.

다음 제2 중합공정에서 다시 pH를 8~10으로 조절하고, 70~90℃에서 아미노계 화합물을 투입하여 중합함으로써 접착제의 내열수성을 높였고, 최종 알데히드기와 아미노기의 몰비가 0.5~2.0이 된다. 상기 제2 중합공정 후 암모니아, 포름아미드 또는 아민계 첨가제를 후첨함으로써 유리포름알데히드의 양을 줄이고 접착제의 물리적 성질을 보완하였다.

상기 제2 중합공정에서 투입되는 아미노계 화합물로는 아크릴 아미드, n-메틸올아크릴아미드(n-methylolacrylamide: 이하 'n-MAM'이라 함), 멜라민, 요소 등이 사용될 수 있다. 상기 아미노계 화합물은 요소 1 몰에 대하여 0.5~4 몰 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 아미노계 화합물의 첨가량이 4 몰을 초과하면 가격이 상승하고 점도가 올라가며, 상기 아미노계 화합물의 첨가량이 0.5 몰 미만이면 유리포르말린 양이 증가하고 내열수성 등의 물리적 특성이 발현되지 않는다.

상기 제2 중합 공정 후 안정제 및 유리포름알데히드의 포집제로서는 암모니아, 포름아미드 또는 아민계 첨가제가 첨가되는데, 0.1~5중량% 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 암모니아, 포름아미드 또는 아민계 첨가제를 5중량% 초과하여 첨가하면 아민류의 냄새가 많이 나고 첨가 상승효과가 없어 경제적이지 못하며, 0.1중량% 미만 첨가하면 안정성이나 잔존 유리 포르말린의 양에 영향을 주게 된다. 상기 아민계 첨가제로는 메틸아민, 에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올아민, 에틸렌아민, 메틸렌디아민, 또는 트리에틸아민과 같은 3급 아민 등이 사용될 수 있다.

이때, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 아미노계 열경화성 수지 내의 잔존 유리포름알데히드의 함량과 안정성을 포함한 기타 물성 시험은 한국산업규격인 KS M 3701 요소수지 목재 접착제 시험규격에 준하여 실행하였다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 아미노계 열경화성 수지의 보드 적용 실험을 통하여 보드의 유리포름알데히드 방출량 감소와 보드의 내열수성, 접착력 향상 등의 효과를 확인하였다.

이하의 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하는 것이지만, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이며, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 된다.

[실시예 1]

① 메틸올화 반응(methylation)

460g의 포름알데히드 용액(포름알데히드 함량: $37\pm 1\%$, 메틸알콜 함량: $11\pm 1\%$)을 반응기에 넣고, 가성소다나 암모니아수로 pH를 9로 맞추고, 약 30분간 온도를 85°C 까지 올렸다. 다음에, 170g의 요소를 넣고, 온도를 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ 로 유지하여 20분간 교반하였다.

② 축중합 반응(polycondensation)

개미산으로 pH를 5로 맞춘 다음, 약 95°C 까지 승온 한 후 교반하여 혼탁도 시험(turbidity test)을 하였다. 혼탁도 시험에서 양성반응이 되면, 온도를 85°C 로 pH를 9로 맞추었다.

③ 아미노계 화합물 부가반응(amino functional addition)

51.5g(0.7mol)의 아크릴아미드를 투입한 후, $70\sim 85^{\circ}\text{C}$, pH 8~9에서 20분간 교반하였다. 그리고 나서 상기 반응물을 냉각하였다.

④ 냉각 후 반응 안정제로 트리에탄올아민(triethanolamine)을 1중량% 첨가하고, $70\sim 85^{\circ}\text{C}$ 에서 숙성시킨 후, 상온으로 냉각하였다.

[실시예 2]

실시예 1 합성과정 중 ③과정에서 아미노계 화합물로서 멜라민 60g(0.5mol)를 투입하였고, ④과정에서 반응 안정제로서 암모니아수를 사용하였다.

[실시예 3]

실시예 1과 합성과정은 같고, ③과정에서 아미노계 화합물로서 n-MAM 50.5g(0.5mol)를 투입하였고, ④과정에서 반응 안정제로서 디에탄올아민을 0.5중량% 첨가하였다.

[실시예 4]

169.4g(2.1mol)의 포름알데히드 용액(포름알데히드 함량: $37\pm 1\%$)과 60g(1mol)의 요소를 반응기에 넣고, 10%의 Na_2CO_3 로 pH를 7.5로 맞추고, ②과정에서 10%의 개미산으로 pH를 4.8로 맞추고, $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ 온도에서 축중합하고, ③과정에서 아미노계 화합물로서 요소 30g(0.5mol)을 투입하였고, ④과정에서 반응 안정제로서 메틸렌아민을 5중량% 첨가하였다.

[비교예 1]

본 발명의 아미노계 열경화성 목재 접착제와 종래의 요소수지계 접착제를 비교하기 위하여 다음과 같은 방법으로 종래의 요소수지계 접착제를 제조하였다.

반응기에 1.8몰의 포름알데히드액(포름알데히드 함량: $37\pm 1\%$, 메틸알콜 함량: $11\pm 1\%$)을 요소 1몰과 같이 넣고 가성소다로 pH를 8.0으로 맞춘 다음, 85°C 까지 가열 교반한 후, 소포제와 암모니아를 적당량 첨가하였다.

개미산으로 pH를 5.4로 맞춘 후, 약 95°C 까지 승온 한 후 교반하여 혼탁도 시험(turbidity test)을 하였다. 혼탁도 시험에서 양성반응이 되면, 온도를 85°C 로 pH를 9로 맞추었다. 60°C 이하로 냉각하여 완제품을 만들었다.

[비교예 2]

본 발명의 아미노계 열결화성 목재 접착제와 종래의 멜라민 수지계 접착제를 비교하기 위하여 다음과 같은 방법으로 종래의 멜라민 수지계 접착제를 제조하였다.

반응기에 6.5몰의 포름알데히드액(포름알데히드 함량: 37±1%, 메틸알콜 함량: 11±1%)을 멜라민 3.6몰, 요소 6.6몰과 같이 넣고 가성소다로 pH를 8.0으로 맞춘 다음, 90℃까지 가열 교반한 후, 혼탁도 시험을 하였다. 혼탁도 시험에서 양성반응이 되면, pH를 9로 맞추었다. 60℃ 이하로 냉각하여 완제품을 만들었다.

[비교예 3]

페놀수지는 요소지보다 가격면에서 월등히 높아 비교차원에서 기초적인 물성 테스트만 하였으며, 국내 접착제 제조회사인 T사에서 시판중인 페놀수지로 고형분, 겔화시간, 보드로부터 유리포르말린 방출량을 측정하였다.

상기 실시예들과 비교예들에서 제조된 접착제의 유리포름알데히드의 양, 겔화시간(gelation time), 접착력 및 상기 접착제로 제조한 보드의 유리포름알데히드의 양, 내열수성, 접착력 등을 측정한 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1.

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비고
불휘발분(%)		50.1	50.4	51.1	50.2	50.2	49.8	41.6	KS M3705
유리포르말린(%)		0.2	0.3	0.2	0.4	1.5	1.1	-	
보존성(시간)		10이상	10이상	10이상	10이상	10이상	10이상	-	
겔화시간(초)		58	61	60	60	40	65	118	KS M 3701
보 드 제 조 후	유리포르말린 방출량(ppm)	0.4	0.3	0.5	0.3	5.2	4.5	3	
	접착력(N/cm ²)	130	125	140	120	110	130	120	
	100℃ 끓는 물에 24시간 침수 후 접착력(N/cm ²)	110	105	120	80	접착불 량	70	80	
KS M 3701 요소수지계 목재접착제를 기본으로 측정하였음. 보드 제조 시 유리포르말린 방출량은 기기분석에 의거 측정. 내열수성 테스트는 KS F 3101 보통합판 규격에 의거 측정.									

불휘발분 측정법(KS M 3705)

평형 무게 다는 병 또는 알루미늄 박 접시에 아래 표에 기재된 양의 시료를 채취하고 그 무게를 정확히 측정한다. 그런 다음 표에 기재된 건조온도로 유지한 항온조의 중심부에서 표에 기재된 일정 시간 동안 건조한 후, 데시케이터 안에서 방랭하여 그 무게를 단다.

$$N = W_d / W_s \times 100$$

여기서, N = 불휘발분, W_d = 건조 후의 시료무게 (g)

W_s = 건조 후의 시료무게 (g)

접착제	시료의 채취량(g)	건조온도(℃)	건조시간(분)	구하는 시험값
요소 및 멜라민 수지 접착제	약 1.5	105±1	180±5	유효숫자2자리

유리포름알데히드 측정법(KS M 3701)

마개가 있는 삼각플라스크에 포름알데히드가 약 0.3g 포함되어도록 시료의 양을 정확히 달아 넣고, 물 50ml를 가하여 흔들어 준 다음, 지시약 2방울을 가한다. 약 0.1N 염산 또는 0.1N 수산화나트륨 용액으로 중화한 후, 염화암모늄 용액 10ml와 1N 수산화나트륨 용액 10ml를 가하고, 마개를 막아 흔들어 주고, 25℃에서 30분간 방치한다. 방치 중 가끔씩 흔들어 준다. 그리고 나서 1N 염산으로 적정한다. 종말점은 지시약이 녹색-회청색-적자색으로 변하므로 회청색으로 변하는 지점이다. 또한 바탕시험을 실시하고, 다음 식에 의하여 유리포름알데히드 양을 계산한다.

$$\text{유리포름알데히드(\%)} = 0.045(B-A)f/S \times 100$$

여기서,

B = 바탕시험에 사용된 1N 염산소비량(ml)

A = 시료를 적정하는데 사용된 1N 염산소비량(ml)

f = 1N 염산의 농도 계수

S = 시료의 무게(g)

보존성 측정법(KS M 3701)

시료 10g를 시험관에 넣고 코르크나 고무마개로 가볍게 막은 다음 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온 중탕액 속에 시료면이 액면 아래 약 2cm까지 잠기도록 하고, 이 때의 시간을 개시시간으로 기록한다. 약 10분 후 마개를 꼭 닫고 개시시간으로부터 한 시간 마다 시험관을 기울여 주고, 시료가 젤화하여 유동하지 않을 때까지의 시간을 측정한다.

합판 접착 강도(상태) (KS M 3701)

① 시험편 제조

시료의 불휘발분이 배합 전량의 55%가 되고 또한 도포에 적당한 점도가 되도록 말기루와 물을 가한다. KS M 8012의 염화암모늄을 시료의 0.5~1.5% 가하여 배합 접착제를 만든다. 상기 접착제를 접착하려고 하는 면의 각각에 약 $100\text{g}/\text{m}^2$ 의 비율로 균일하게 바르고, 접착면을 밀착시켜 $98 \sim 147\text{N}/\text{cm}^2$ 의 하중으로 세게 붙인 상태에서 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 에서 24시간 방치한 후 압력을 제거한다. 계속해서 같은 온도에서 24~72시간 방치한 후 12개의 시험편을 만든다.

② 측정

시험편집계에 시험편을 하중 면이 일치하도록 걸고, 시험편이 파단될 때까지의 최대 하중을 만능재료시험기(Model 4204, Instron)를 이용하여 KS 3701 규격에 맞는 압축강도 테스트 지그를 사용하여, 크로스헤드 스피드(crosshead speed) $10\text{mm}/\text{min}$ 로 접착강도를 측정하여, 접착면적으로 나눈 접착강도 N/cm^2 를 구한다. 순차로 12개의 시험편의 접착강도를 측정하고 그 평균값을 구한다.

내열수 합판 접착력

상기 접착강도 측정을 위해 제조된 시편을 100°C 끓는 물에 24시간 함침한 후, 시편 상태를 확인하고 만능재료시험기(Model 4202, Instron)를 이용하여 KS 3701 규격에 맞는 압축강도 테스트 지그를 사용하여, 크로스헤드 스피드(crosshead speed) $10\text{mm}/\text{min}$ 로 접착강도를 측정한다.

발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 아미노계 열경화성 수지는 유리포름알데히드의 양을 감소시킬 뿐만 아니라, 상기 수지를 접착제로 하여 제조된 보드는 포름알데히드의 방출량이 현저히 감소되어, 특히 상기 포름알데히드 방출량이 최대 $0.5\text{mg}/\ell$ 가 되어 한국공업규격의 합판 코드 등급 E_0 규격을 만족하며, 보드의 물리적 특성, 특히 내수성, 내열수성 등이 크게 향상된다. 또한 제조공정도 단순화되는 이점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

아미노계 열경화성 수지를 제조하는 방법에 있어서,

알데히드기/아미노기의 몰비가 $1.6 \sim 2.3$ 이 되도록 요소와 포름알데히드를 투입한 다음 pH를 $7.5 \sim 10.0$ 으로 조정하고 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 까지 서서히 승온한 후, $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 에서 20분 내지 1시간 동안 유지하여 부가 반응한 후, pH를 $4.5 \sim 5.5$ 로 맞추어 $80 \sim 95^\circ\text{C}$ 에서 축중합하는 제1 중합공정과;

상기 반응물의 pH를 $8 \sim 10$ 으로 조절하고, $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 에서 아미노계 화합물을 투입하여 중합함으로써 최종 알데히드기/아미노기의 몰비가 $0.5 \sim 2.0$ 이 되는 제2 중합공정; 및

상기 제2 중합공정 후 암모니아, 포름아미드 또는 아민계 첨가제를 첨가하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 아미노계 화합물은 아크릴아미드, 펄라민, n-메틸올아크릴아미드(n-MAM) 또는 요소임을 특징으로 하는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 아미노계 화합물의 첨가량은 요소 1몰에 대하여 0.5 내지 4 몰임을 특징으로 하는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 아민계 첨가제는 메틸아민, 에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 에틸렌아민, 메틸렌디아민 또는 3급 아민임을 특징으로 하는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 아민계 첨가제의 첨가량은 0.1 내지 5중량%임을 특징으로 하는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 알칼리 조건으로 pH 조정 시 NaOH, Na₂CO₃, KOH, 또는 NH₄OH를 사용함을 특징으로 하는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, pH를 4.5~5.5로 조정 시 HCOOH, 무수프탈산, 무수말레인산 또는 HCl을 사용함을 특징으로 하는 아미노계 열경화성 수지의 제조방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되어 유리포르말린의 감소 또는 내수성, 내열수성을 높인 아미노계 열경화성 수지를 유효성분으로 하는 합판 및 보드용 접착제.