



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월10일

(11) 등록번호 10-1847482

(24) 등록일자 2018년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 20/04 (2006.01) C08F 265/02 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01) C08L 33/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7017013

(22) 출원일자(국제) 2011년12월01일

심사청구일자 2016년12월01일

(85) 번역문제출일자 2013년06월28일

(65) 공개번호 10-2013-0129230

(43) 공개일자 2013년11월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/062827

(87) 국제공개번호 WO 2012/075245

국제공개일자 2012년06월07일

(30) 우선권주장

61/419,004 2010년12월02일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20090286947 A1*

EP00435505 A2

JP07506857 A

US04222920 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

투브리콜 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드

미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)

(72) 발명자

라이, 존 타-유안

미국 44147 오하이오 브로드뷰 하이츠 체리 힐 레인 8435

안들레, 개리 에이.

미국 44070 오하이오 노스 웜스테드 스태퍼드 드라이브 6126

초, 티

미국 44140 오하이오 베이 빌리지 왈마르 드라이브 435

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 송미현

(54) 발명의 명칭 이타콘산으로부터 유래된 폴리머

(57) 요약

본 발명은 섬유 유리용 결합제로서 유용한, 이타콘산으로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 폴리머에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 폴리머로서, 상기 폴리머는 5,000 이상의 수평균 분자량을 갖고, 상기 폴리머의 50중량% 이상이 이타콘산, 이타콘산 무수물, 및/또는 이타콘산 염으로부터 유래되고, 상기 폴리머가 백본(backbone)을 포함하고, 상기 백본은 하나 이상의 폴리올과 그래프트되고, 상기 폴리올의 50중량% 이상이 글리세롤인, 폴리머.

청구항 2

제 1항에 있어서, 폴리머가 이타콘산 또는 이타콘산 무수물 또는 이타콘산 염 또는 이들의 혼합물의 형태인 이타콘산의 호모폴리머인 폴리머.

청구항 3

제 1항에 있어서, 폴리머가 코폴리머이며, 상기 코폴리머는 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위, 및 하나 이상의 C₁-C₁₈ 알킬(메트)아크릴레이트로부터 유래된 구조 단위를 포함하고; 상기 코모노머로부터 유래된 구조 단위의 양이 코폴리머의 중량에 기초하여 5 내지 30중량퍼센트인 폴리머.

청구항 4

제 3항에 있어서, 알킬기가 칙쇄 기 또는 분지쇄 기인 폴리머.

청구항 5

제 3항에 있어서, 알킬기가 비치환되거나 하나 이상의 히드록실기, 알콕시기, 또는 이들의 혼합물로 치환된 폴리머.

청구항 6

제 1항에 있어서, 폴리머가 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위, 및 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에터 아크릴레이트, 아크릴아미드, C₁-C₁₈ N-알킬(메트)아크릴아미드, 스티렌, 치환된 스티렌, 비닐 에스터, 비닐 아세테이트, 아크릴산, 아크릴산의 소듐 염, 아크릴아미도 메탄술폰산, 아크릴아미도 메탄술폰산의 소듐 염, 말레산, 말레산의 소듐 염, (메트)아크릴로니트릴, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물을 포함하는, 하나 이상의 코모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머인 폴리머.

청구항 7

제 1항에 있어서, 폴리머가 코폴리머를 포함하고, 상기 코폴리머는 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위, 및 하나 이상의 코모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하고, 폴리머가 최대 50중량%의 하나 이상의 코모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는, 폴리머.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1항에 있어서, 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위의 최대 30%가 폴리올과 그래프트된 폴리머.

청구항 10

제 9항에 있어서, 폴리올이 최대 1,000의 분자량을 가지고 둘 이상의 히드록실기를 함유하는 폴리머.

청구항 11

제 1항에 있어서, 폴리올이 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 디올, 전분 (starch), 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 수크로오스, 자일리톨, 글루코오스, 레조르시놀, 카테콜, 피로갈룰, 글리콜화 우레아, 1,4-시클로헥산디올, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 폴리머.

청구항 12

이타콘산, 임의적으로는 이의 무수물 또는 염의 형태로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 호모폴리머로서, 상기 폴리머는 5,000 내지 10,000의 범위의 수평균 분자량을 가지고, 상기 폴리머가 백분율 포함하고, 상기 백분율 하나 이상의 폴리올과 그래프트되고, 상기 폴리올의 50중량% 이상이 글리세롤인, 호모폴리머.

청구항 13

이타콘산으로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 그래프트된 폴리머로서, 상기 폴리머는 5,000 내지 10,000의 범위의 수평균 분자량을 갖고, 하나 이상의 폴리올로 그래프트되고, 상기 폴리올의 50중량% 이상이 글리세롤이고; 상기 폴리머의 50중량% 이상이 이타콘산, 이타콘산 무수물, 및/또는 이타콘산 염으로부터 유래된, 폴리머.

청구항 14

물 및 제 1항 내지 제 7항 및 제 9항 내지 제13항 중 어느 한 항의 폴리머를 포함하는 수성 결합제 조성물.

청구항 15

제 14항에 있어서, 조성물이 모노머 이타콘산을 추가로 포함하고, 상기 모노머 이타콘산의 농도는 최대 15중량%인 조성물.

청구항 16

제 14항에 있어서, 조성물이 폴리머에 그래프트되지 않은 하나 이상의 폴리올을 추가로 포함하고, 상기 하나 이상의 그래프트되지 않은 폴리올의 농도가 최대 30중량%인 조성물.

청구항 17

제 14항에 있어서, 수성 결합제 조성물이 하나 이상의 유화제, 안료, 충전제, 항이동 보조제 (anti-migration aids), 경화제, 응집제, 습윤제, 살생물제, 가소제, 유기 실란, 소포제, 착색제, 왁스, 산화방지제, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 18

제 14항에 있어서, 수성 결합제 조성물이 포름알데하이드의 부존재를 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

제 1항, 제 3항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항 및 제 13항 중 어느 한 항의 폴리머를 제조하는 방법으로서, 하나 이상의 폴리올의 존재 하에, 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염, 및 임의적으로는 하나 이상의 코모노머를 중합하는 것을 포함하는, 폴리머를 제조하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 중합 공정이 인 함유 촉진제 (accelerator)를 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 수행되는 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 중합 반응이 완료되고 폴리머가 원하지 않는 수준의 색상을 나타내고, 공정이 바람직한 수준으로 색상을 제거하거나 색상을 감소시키기 위해 과산화수소를 폴리머와 혼합하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

경화된 폴리머 물질에 의해 함께 결합된 매트형 (matted) 유리 섬유를 포함하는 섬유 유리 제품으로서, 상기 경화된 폴리머 물질이 제 1항 내지 제 7항 및 제 9항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 폴리머로부터 유래된 섬유 유리 제품.

청구항 23

경화된 폴리머 물질에 의해 함께 결합된 매트형 유리 섬유를 포함하는 섬유 유리 제품으로서, 상기 경화된 폴리머 물질이 제 14항의 수성 결합제 조성물로부터 유래된 섬유 유리 제품.

청구항 24

제 3항에 있어서, 코모노머가 에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 및 아크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 둘 이상의 코모노머를 포함하는 폴리머.

청구항 25

제 19항에 있어서, 중합의 마지막의 잔류 이타콘산 모노머가 반응기에 충전된 이타콘산에 기초하여 5중량% 미만인 방법.

청구항 26

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이타콘산으로부터 유래된 폴리머에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 섬유유리용 결합제로서 유용한, 이타콘산으로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 폴리머에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 섬유 유리 절연체 제품은 경화된 열경화성 폴리머 물질에 의해 함께 결합된 매트형 (matted) 유리 섬유를 일반적으로 포함한다. 유리의 용융 스트림 (streams)은 랜덤 길이의 섬유로 뽑아지고 이들이 가동 컨베이어 상에 매트 (mat)로서 랜덤하게 침적되는 성형 챔버 내로 날려 들어간다. 성형 챔버에서의 수송 동안 및 드로잉 작업으로부터 여전히 뜨거운 동안, 섬유에는 수성 결합제가 분무된다. 포름알데하이드계 결합제가 전형적으로 사용된다. 성형 작업 동안에, 유리 섬유로부터의 잔류 열 및 섬유 매트를 통한 공기 흐름은 결합제로부터의 모든 물 대부분을 휘발시키기에 일반적으로 충분하므로, 점성 또는 반점성의 하이 솔리드 액체 (high solids liquid)로서 섬유 상에 결합제의 잔존 성분을 남긴다. 코팅된 섬유 매트는 그 다음에 성형 챔버에서 경화 오븐으로 이동되고, 그러한 경화 오븐에서 예컨대, 가열된 공기가 결합제를 경화하고 유리 섬유와 함께 견고히 결합하기 위해 매트를 통해 송풍된다.

[0003] 섬유 유리 절연체 제품에서 유용한 결합제는 일반적으로 비경화된 상태에서 저 점도를 필요로 하지만, 경화된 경우 유리섬유를 위한 강성 (rigid) 열경화성 폴리머 매트를 형성하기 위한 특성을 필요로 한다. 비경화된 상태에서, 매트를 정확하게 크기 조정시키기 위해서 낮은 결합제 점도가 요구된다. 또한, 다양한 결합제들은 점착성 또는 점액성이려는 경향이 있어서 이들은 성형 챔버 벽 상에 섬유의 축적을 유도한다. 이러한 축적된 섬유는 나중에 매트 상에 떨어져서 고밀도 영역 및 제품 문제를 일으킬 수 있다. 최종 섬유 유리 열 절연체 제품이, 패키징 및 선적을 위해 압축되는 경우, 건물에 설치될 때 그의 특정 수직 치수를 회복하기 위해, 경화된 경우 강성 매트릭스를 형성하는 결합제가 요구된다.

[0004] 지난 수십년 동안 환경 규제의 결과로서 휘발성 유기 화합물 (VOCs)의 방출을 최소화하는 것이 필수적이게 되었다. 이는 포름알데하이드가 없는 대체 결합제의 탐색뿐만 아니라, 포름알데하이드계 결합제로부터의 방출을 감소시키는 광범위한 조사를 유도하고 있다. 하나의 이러한 대체 결합제는 아크릴산으로부터 유래된 폴리머를 사용한다.

발명의 내용

요약

[0005] 아크릴 결합제를 사용하는 데는 문제가 있다. 이는 아크릴산이 일반적으로 "친환경적"으로 인식되지 않고 (이는 전형적으로 석유로부터 유래되고 따라서 재생가능하지 않음) 이의 중합이 보통 제어하기 어렵다는 사실을 포함한다. 본 발명은 이러한 문제들에 대한 해결책을 제공한다. 본 발명의 경우, 이타콘산으로부터 유래된 폴리머가 섬유 유리 제품용 결합제로서 사용된다. 이타콘산은 "친환경적" (이는 재생가능한 자원으로부터 유래됨)이고 무독성이다. 이타콘산의 호모폴리머는 생분해성이다. 이타콘산 폴리머의 경우 억제제가 요구되지 않는다는 사실 때문에 이타콘산으로부터 유래된 폴리머는 아크릴산의 폴리머보다 다루기 용이하고 안전하다.

[0006] 본 발명은 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 폴리머와 관련이 있고, 상기 폴리머는 약 5,000 이상의 수평균 분자량을 가진다. 약 50중량% 폴리머의 농도로 물 중에 용해되거나 분산되는 경우, 생성된 수성 조성물은 약 750센티푸아즈 이하의 점도를 가진다. 폴리머는 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함할 수 있다. 폴리머는 하나 이상의 폴리올과 그레프트될 수 있다. 폴리머는 섬유 유리용 결합제로서 사용될 수 있다. 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 폴리머를 사용하는 이점은 바람직하지 않은 수준의 색상을 나타내는 폴리머를 함유하는 수성 조성물 (예컨대, 용액 또는 에멀젼)이 과산화수소로 조성물을 처리하여 색상이 감소되거나 제거될 수 있게 할 수 있다는 점이다.

상세한 설명

[0007] 명세서 및 청구항에 개시된 모든 범위 및 비율 한계는 임의의 방식으로 결합될 수 있다. 구체적으로 달리 언급하지 않으면, 단수형의 언급은 하나 또는 하나 이상을 포함할 수 있고, 또한 단수형의 항목에 대한 언급은 복수형의 항목을 포함할 수 있다.

[0008] 이타콘산은 무독성이고 재생가능한 자원으로부터 유래될 수 있는 유기 화합물이다. 이타콘산의 호모폴리머는 생분해성이다. 이타콘산은 시트르산의 종류에 의하거나 아스페르겔루스테레우스 (*Aspergillus terreus*)를 사용한 당질, 예컨대 글루코오스의 발효에 의해 수득될 수 있다. 이타콘산은 메틸렌숙신산 또는 2-메틸리덴부탄이 산으로서 언급될 수 있다. 이타콘산은 화학식 $C_5H_6O_4$ 에 의하거나 화학식 $CH_2=C(COOH)CH_2COOH$ 에 의해 나타낼 수 있다.

[0009] 폴리머는 이타콘산, 무수물 또는 이타콘산의 하나 이상의 염으로부터 유래될 수 있다. 이 염은 이타콘산의 소듐, 포타슘 또는 암모늄 염을 포함할 수 있다. 이 염은 알킬화 암모늄 염, 예컨대 트리에틸암모늄 염, 및 히드록실 알킬화 암모늄 염, 예컨대 트리에탄올 암모늄 염, 등을 포함할 수 있다.

[0010] 폴리머는 호모폴리미일 수 있는데, 상기 폴리머 백본은 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위를 포함한다. 폴리머는 코폴리미일 수 있는데, 상기 폴리머의 백본은 하나 이상의 코모노머, 예컨대 $C_{1-C_{18}}$ 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 구조 단위뿐만 아니라, 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위를 포함하고, 상기 알킬기는 칙체 기 또는 분지체 기일 수 있다. 알킬기는 하나 이상의 히드록실기, 알콕시기, 또는 이의 혼합물을 치환될 수 있다. 사용될 수 있는 모노머는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에터 아크릴레이트, 아크릴아미드, $C_{1-C_{18}}$ N-알킬 (메트)아크릴아미드, 스티렌 및 치환된 스티렌, 비닐 에스터 예컨대 비닐 아세테이트, 아크릴산 및 이의 소듐 염, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 및 이의 염 (AMPSTM), 아크릴아미도 메탄술폰산 및 이의 소듐 염, 말레산 및 이의 소듐 염, (메트)아크릴로니트릴, 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 코폴리미에서 코모노머의 양은 코폴리미의 최대 약 50중량%이거나, 코폴리미의 약 5 내지 약 50%, 또는 5% 내지 약 30%, 또는 약 10% 내지 약 20중량%일 수 있다. 이타콘산 (이타콘산, 이타콘산 무수물, 및 조합된 이타콘산의 염 형태로부터의 이타콘산)의 양은 이타콘산으로부터 유래된 상기 폴리머 또는 코폴리미의 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 70중량% 이상, 및 보다 바람직하게는 80중량% 이상이다.

[0011] 폴리머는 그레프트된 폴리머 또는 코폴리미를 포함할 수 있는데, 하나 이상의 폴리올이 폴리미 백본에 그레프트된다. 폴리올은 최대 약 1,000, 또는 약 50 내지 약 1,000, 약 50 내지 약 750의 범위의 분자량을 지닌 임의의 폴리올을 포함할 수 있는데, 상기 임의의 폴리올은 둘 이상의 히드록실기, 또는 2 내지 약 6개의 히드록실기, 또는 2 내지 약 4개의 히드록실기를 함유한다. 사용될 수 있는 폴리올의 예들은 에틸렌 글리콜, 글리세롤,

1,3-프로판디올, 전분, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 수크로오스, 자일리톨글루코오스, 레조르시놀, 카테콜, 피로갈를, 글리콜화 우레아, 1,4-시클로헥산디올, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 일 구체예에서, 폴리올의 50중량% 이상이 글리세롤인 것이 바람직하다.

- [0014] 전술한 폴리올과 그래프트될 수 있는 폴리머 백본 내의 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염, 및/또는 상기 언급된 하나 이상의 코모노머로부터 유래된 구조 단위의 수는 구조 단위의 최대 약 30%, 또는 폴리올과 그래프트될 수 있는 구조 단위의 약 1% 내지 약 30%, 또는 약 1% 내지 약 20%일 수 있다. 폴리올과 그래프트될 수 있는 폴리머 백본 내의 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염으로부터 유래된 구조 단위의 수는 구조 단위의 최대 약 30%, 또는 폴리올과 그래프트될 수 있는 구조 단위의 약 1% 내지 약 30%, 또는 약 1% 내지 약 20%일 수 있다.
- [0015] 폴리머 산의 수평균 분자량은 약 5,000 이상, 또는 약 5,000 내지 약 20,000, 또는 약 5,000 내지 약 10,000, 또는 약 7,000 내지 약 9,000, 또는 약 8,000 내지 약 9,000의 범위일 수 있다.
- [0016] 폴리머가 약 50중량% 폴리머의 농도로, 물에 용해되거나 분산되는 경우, 생성된 수성 조성물은 최대 약 750센티푸아즈, 또는 약 50 내지 약 750센티푸아즈, 또는 약 50 내지 약 600센티푸아즈, 또는 약 100 내지 약 500센티푸아즈의 범위의 점도를 가질 수 있다. 수성 조성물은 용액 또는 에멀젼을 포함할 수 있다.
- [0017] 폴리머는 이타콘산 (itaconic), 및 임의적으로 하나 이상의 코모노머를 임의의 종래의 방법, 예컨대 물 또는 용매 중의 용액 중합, 에멀젼 중합, 역 에멀젼 중합, 혼탁 중합, 침전 중합, 분산 중합 등을 사용하여 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 중합은 하나 이상의 코모노머뿐만 아니라, 하나 이상의 개시제 및/또는 프로모터를 사용하여 수행될 수 있다. 개시제, 예컨대 소듐 퍼설페이트 또는 암모늄 퍼설페이트가 사용될 수 있다. 촉진제, 예컨대 인 함유 촉진제가 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 촉진제는 소듐 하이포포스파이트, 소듐 하이포포스파이트 하이드레이트, 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 코모노머는 에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 아크릴아미드뿐만 아니라, 이의 둘 이상의 혼합물 등을 포함하여, 임의의 전술한 코모노머일 수 있다. 일 구체예에서, 코모노머가 아크릴아미드를 단독으로 또는 적어도 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 조합된 아크릴아미드를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리머 백본 상에 그래프트되는 경우, 폴리올은 중합 동안 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 생성된 중합 생성물이 바람직하지 않은 수준의 색상을 가진다면, 중합이 완료된 후 이러한 색상을 제거하거나 허용 수준까지 이를 감소시키기 위해 반응 혼합물에 유효량의 과산화수소를 첨가하여 색상을 제거하거나 감소시킬 수 있다. 반응 혼합물에 첨가되는 과산화수소의 양은 반응 혼합물의 최대 약 10중량%, 또는 약 0.1 내지 약 10중량%, 또는 약 0.1% 내지 약 6중량%일 수 있다.
- [0018] 이타콘산의 폴리머로의 전환은 약 85%, 또는 약 85% 내지 약 99.5%, 또는 약 94% 내지 약 99% 이상일 수 있다. 그래프트된 폴리머를 형성하기 위해 폴리올의 존재 하에 이타콘산을 중합하는 경우, 수득된 폴리머의 양이 약 5% 이상, 또는 약 5% 내지 약 300% 증가된다는 것이 예상외로 발견되었다.
- [0019] 본 발명의 이점은 폴리올의 존재 하에 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염이 중합되는 경우, 폴리올이 존재하지 않는 경우와 비교하여 모노머의 폴리머로의 보다 높은 전환이 달성될 수 있다. 이타콘산이 중합이 느린 모노머로 전형적으로 여겨지는 사실 때문에 이는 중요하다. 또한, 경화 동안, 폴리머는 폴리올과 가교하고, 그와 같이, 경화의 일부가 폴리머 상에 폴리올을 그래프트시키는 것에 의해 수행될 수 있다.
- [0020] 폴리올의 존재 하에, 이타콘산, 또는 이의 무수물 또는 염을 중합하는 다른 이점은 중합이 완료된 후 폴리올을 첨가하는 추가의 처리 단계를 회피할 수 있다는 사실 때문에 중합 공정이 간소화 될 수 있다는 것이다. 또한, 폴리머와 폴리올을 혼합하는 추가의 블렌드 (blend) 탱크의 사용을 회피할 수 있다.
- [0021] 폴리머 백본 상에 폴리올의 그래프팅이 결화 없이 달성될 수 있다는 것이 예상외로 발견되었다. 이타콘산과 15 몰% 이상의 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트가 공중합하는 경우, 짐작컨대 중합 동안 히드록실기의 그래프팅 때문에 폴리머는 빠르게 교질화한다. 글리세롤 중 세 개의 히드록실기에 의해서, 다량으로 사용되는 경우에서 조차, 폴리올의 존재 하에 이타콘산을 중합할 때 폴리머는 교질화하지 않는다.
- [0022] 폴리머에 대한 약 5,000을 초과한 수평균 분자량의 달성을 이타콘산이 강한 연쇄 전달제이므로 예상외였다. 이는 보통 분자량을 감소시킨다.
- [0023] 폴리올의 존재 하에 이타콘산의 중합은 약 10%, 또는 약 5중량% 미만의 잔류 이타콘산 모노머와의 중합을 제공할 수 있다. 이는 예상외였다.
- [0024] 폴리머는 섬유 유리 제품, 예컨대 섬유 유리 절연체 제품, 섬유 유리 여과 제품, 덕트 라이너 (duct liners)와 같은 구조물 물품용 섬유 유리 강화 매트, 벽판 복합체, 페이서 시트 (pacer sheets)등을 위한 수성 결합제를

형성하기 위해 물 중에 용해되거나 분산될 수 있다. 수성 결합제는 물, 및 약 20 내지 약 70중량%의 고체, 또는 약 25% 내지 약 65%, 또는 약 30% 내지 약 60%, 또는 약 40 내지 약 50중량%의 고체를 포함할 수 있다. "고체"란 용어는 물 외에 임의의 다른 성분들뿐만 아니라 폴리머를 언급하기 위해 본원에서 사용된다. 수성 결합제 중의 폴리머의 농도는 약 20% 내지 약 70중량%, 또는 약 25% 내지 약 60중량%의 범위일 수 있다. 수성 결합제는 최대 약 15중량%, 또는 약 0.5 내지 약 15중량%, 또는 약 0.5 내지 약 10중량%, 또는 약 1 내지 약 6중량%의 농도로 모노머 이타콘산을 포함할 수 있다. 수성 결합제는 폴리머에 그래프트되지 않은 하나 이상의 폴리올을 함유할 수 있는데, 그러한 하나 이상의 폴리올의 농도는 최대 약 30중량%, 또는 약 5% 내지 약 30%, 또는 약 5 내지 약 25중량%, 또는 약 10 내지 약 20중량%이다. 수성 결합제는 하나 이상의 유화제, 캐릭터, 충전제, 향이동 보조제, 경화제, 응집제, 습윤제, 살생물제, 가소제, 유기 실란, 소포제, 캐릭터, 왁스, 산화방지제 등, 또는 이의 둘 이상의 혼합물을 포함하여, 하나 이상의 추가의 성분을 추가로 포함할 수 있다. 각각의 이러한 추가의 성분의 농도는 최대 약 10중량%일 수 있다. 수성 결합제는 포름알데하이드의 부존재를 특징으로 할 수 있다.

[0025] 수성 결합제는 종래의 혼합 기술을 사용하여 물 중에 폴리머 및 임의의 다른 바람직한 성분을 용해시키거나 분산시켜 제조될 수 있다. 폴리머가 폴리올과 그래프트되는 경우, 수성 결합제가 그래프트되지 않은 폴리머를 사용하는 경우와 비교하여 보다 낮은 점도를 나타낸다는 것이 예상외로 발견되었다. 이러한 이점은 보다 놓축된 (즉, 보다 적은 물을 함유하는) 수성 결합제를 제공하는 것을 가능하게 하는 데 사용될 수 있고, 결과로서 운송에 있어 보다 적은 비용이 들게 된다.

[0026] 수성 결합제는 종래 기술, 예컨대 공기 또는 무공기 분무화, 패딩 (padding), 포화 (saturating), 롤 코팅 (roll coating), 커튼 코팅 (curtain coating), 비터 침적 (beater deposition), 응고 등에 의해, 섬유 유리기판, 예컨대 부직포 섬유 유리 기판에 적용될 수 있다. 수성 결합제는 초기기 상에 형성된 섬유 유리 매트에 적용되거나 습식 접적 (wet-laid) 공정을 통해 적용될 수 있다. 수성 결합제는 적용, 예컨대 절연체 제품, 여과 제품, 구조물 물품용 강화 매트 등에 사용되는 섬유 유리 상에 분무화, 포화, 또는 코팅될 수 있다.

[0027] 수성 결합제가 섬유 유리에 적용된 후, 이는 건조 및 경화를 수행하기 위해 가열될 수 있다. 가열의 기간 및 온도는 처리된 기판의 건조, 가공성 및 취급용이성, 및 특성 발달의 속도에 영향을 줄 것이다. 약 120°C 내지 약 400°C 또는 약 150°C, 내지 약 220°C에서, 약 3초 내지 약 15분의 범위의 기간 동안 열 처리가 수행될 수 있다. 건조 및 경화 기능은, 요구되는 경우, 둘 이상의 별개 단계들로 수행될 수 있다. 예를 들면, 수성 결합제가 적용된 후, 이는 결합제 조성물을 실질적으로 건조시키지만 실질적으로 경화하지 않기에 충분한 온도에서 및 시간 동안 우선 가열될 수 있고, 그 다음에 경화가 수행되도록 보다 고온에서 및/또는 보다 긴 기간 동안 재차 가열될 수 있다. "B-스테이징 (staging)"이라고 언급될 수 있는 이러한 절차는 예를 들면, 롤 형태로 결합제 처리된 부직포 섬유 유리를 제공하는 데 사용될 수 있는데, 이는 나중의 단계에서, 경화 공정을 동반하여, 특정 형태로의 성형 또는 몰딩 (molding)과 함께 또는 없이 경화될 수 있다.

[0028] 섬유 유리 제품은 종래 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 섬유 유리의 다공성 매트는 용융 유리를 섬유화하여 그리고 가동 컨베이어 상에 섬유 유리 매트를 즉시 형성하여 제조될 수 있다. 수성 결합제가 그 다음에 처리된 매트를 형성하기 위해 매트에 적용될 수 있다. 처리된 매트는 그 다음에 가열된 공기가 폴리머 수지를 경화하기 위해 매트를 통과하는, 경화 오븐을 통해 전달될 수 있다. 매트는 최종 제품에 소정의 두께 및 표면 마감을 제공하기 위해 조금 압축될 수 있다. 경화 오븐은 약 120°C 내지 약 400°C, 또는 약 150°C 내지 약 220°C의 범위의 온도에서 작동될 수 있다. 매트는 약 3초 내지 약 15분 범위의 기간 동안 오븐 내에 상주할 수 있다. 경화된, 강성 결합제 매트릭스와 함께, 섬유 유리는 배트 (batt)의 형태로 오븐으로부터 나타날 수 있는데, 이는 패키징 및 선적을 위해 압축될 수 있고 그 다음에 자유로운 경우 그의 수직 치수를 회복할 수 있다.

[0029] 섬유 유리 제품은 예컨대, 절연체 배트 또는 롤, 지붕 재료 또는 바닥재 적용용 강화 또는 절연체 매트로서, 로빙 (roving)으로서, 인쇄된 회로판 또는 배터리 분리기용 미세유리계 (microglass-based) 기판으로서, 필터 스톡 (filter stock)으로서, 테이프 스톡 (tape stock)으로서, 사무실 칸막이용 계시판으로서, 덕트 라이너 또는 덕트 보드 (duct board)에서, 벽판 복합체, 페이서 시트, 석조용 시멘트질 및 비시멘트질 코팅을 위한 강화 스크림 (scrim) 등과 같은 적용에서 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 실시예 1

[0031] 2리터 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 260g 이타콘산, 136.6g 글리세롤, 330g 물 및 4g 소듐 퍼설페이트. 20분 동안 질소로 퍼지(purging)시킨 후, 40분의 기간 동안 질소 하에서 75°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 75°C에서 20분 후에, 40g 물 중에 8g 소듐 퍼설페이트 용액의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 4시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 추가의 10분 후에, 9g 에틸 아크릴레이트, 20.9g 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 27.3g의 52중량% 아크릴아미드 수성 용액, 및 15g 물의 예혼합(premix)의 첨가를 시작하였는데, 상기 예혼합을 2시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제를 계량 투입한 후 반응 온도를 78°C까지 올리고 75분 동안 그 수준에서 유지시켰다. 반응 혼합물을 공기 중에서 60°C까지 냉각시켰다. 60°C 온도에 도달했을 때, (1) 8g 물 중의 1.25g 소듐 퍼설페이트, 및 (2) 20g 물 중의 1.25g Bruggolite[®] FF6(술핀산의 유도체로 확인된 Bruggeman Chemical의 제품)의 산화 환원 시스템을 첨가하였고, 상기 (1) 및 (2)의 첨가는 순서대로였다. 온도를 30°C 미만까지 감소시켰다. pH를 3.3까지 올리기 위해 28중량% 암모늄 히드록사이드의 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 교반시켰다. 색상을 제거하기 위해 13.5g의 50% 과산화수소 용액을 첨가하였다. 반응 후 분석은 양성자 NMR 스펙트럼으로부터의 1.6몰%의 잔류 모노머 농도, 및 광산란 탐지기와 함께 젤 침투 크로마토그래피를 사용한 8,140의 폴리머의 보정된 절대 수평균 분자량을 나타내었다.

실시예 2

[0033] 55리터 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 25.42파운드(11.53kg) 이타콘산, 13.36파운드(6.06kg) 글리세롤, 0.39파운드(0.18kg) 소듐 퍼설페이트 및 34.79파운드(15.8kg) 물. 20분 동안 질소로 퍼지시킨 후, 40분의 기간 동안 질소 하에서 반응 혼합물을 75°C까지 가열하였다. 75°C에서 20분 후에, 3.91파운드(1.77kg) 물 중의 0.78파운드(0.354kg) 소듐 퍼설페이트 용액의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 4시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 추가의 10분 후에, 0.88파운드(0.399kg) 에틸 아크릴레이트, 2.04파운드(0.925kg) 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 및 2.67파운드(1.121kg)의 52중량% 아크릴아미드 수성 용액의 예혼합의 첨가를 시작하였는데, 상기 예혼합을 2시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제를 계량 투입한 후 반응 온도를 78°C까지 올리고 75분 동안 그 수준에서 유지시켰다. 반응 혼합물을 공기 중에서 60°C까지 냉각시켰다. 60°C 온도에 도달했을 때, 1.96파운드(0.481) 물 중의 0.12파운드(0.054kg) 소듐 퍼설페이트의 산화 환원 시스템을 첨가하였고, 그 다음에 1.96파운드(0.899kg) 물 중의 0.12파운드(0.054) Bruggolite[®] FF6를 첨가하였다. 온도를 30°C까지 감소시켰다. pH를 3.3까지 올리기 위해 1.43파운드(0.649kg)의 농축된 암모늄 히드록사이드를 첨가하였고, 그 다음에 색상을 제거하기 위해 1.89파운드(0.857kg)의 35% 과산화수소 용액을 첨가하였다. 반응 후 분석은 이타콘산의 98.4% 전환 및 에틸 아크릴레이트의 탐지 불가능 수준을 나타내었다. 점도는 393센티포아즈이었다. 광산란 탐지기와 함께 젤 침투 크로마토그래피를 사용하여 8,140의 폴리머의 보정된 절대 수평균 분자량이 나타났다.

실시예 3

[0035] 500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 69.1g 글리세롤, 85g 물 및 2g 소듐 퍼설페이트. 20분 동안 질소로 퍼지시킨 후, 30분의 기간 동안 질소 하에서 75°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 4.5g 소듐 퍼설페이트 용액의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 5시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제를 계량 투입한 후, 반응 온도를 78°C까지 올렸다. 온도를 90분 동안 그 수준에서 유지시켰다. 반응 혼합물을 공기 중에서 60°C까지 냉각시켰다. 60°C 온도에 도달했을 때, 10g 물 중의 0.63g 소듐 퍼설페이트, 및 10g 물 중의 0.63g의 Bruggolite[®] FF6의 산화 환원 시스템을 첨가하였고, 상기 첨가는 순서대로였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반시켜 온도를 30°C 미만으로 감소시켰다. 69g 물을 첨가하였다. 양성자 NMR을 사용한 반응 후 분석은 93.8중량%의 이타콘산이 14중량%의 그래프트된 글리세롤을 함유하는 폴리머로 전환되었음을 나타내었다.

실시예 4

[0037] 500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 154g 물 및 2g 소듐 퍼설페이트. 20분 동안 질소로 퍼지시킨 후, 30분의 기간 동안 질소 하에서 75°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 4.5g 소듐 퍼설페이트 용액의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 5시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제를 계량 투입한 후, 78°C까지 반응 온도를 올렸다. 90분 동안 그 수준에서 온도를 유지시켰다. 반응 혼합물을 공기 중에서 60°C까지 냉각시켰다. 60°C 온도에 도달했을 때, 10g 물 중의 0.63g 소듐 퍼설페이트, 및 10g 물 중의 0.63g Bruggolite[®] FF6의 산화 환원 시스템을 첨가하였는데, 상기 첨가는 순서대로였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반시켜 온도를 30°C 미만까지 감소시켰다. 69g 물을 첨가하였다. 69.1g

글리세롤을 첨가하였다. 양성자 NMR을 사용한 반응 후 분석은 88.7중량%의 이타콘산이 폴리머로 전환되었음을 나타내었다. 폴리머는 그래프트된 글리세롤을 함유하지 않았다.

[0038] 실시예 5

500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 69.1g 글리세롤, 85g 물, 5g 소듐 하이포포스파이트, 및 2g 소듐 퍼설페이트. 20분 동안 질소로 페지시킨 후, 30분의 기간 동안 질소 하에서 75°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 4.5g 소듐 퍼설페이트 용액의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 5시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제를 계량 투입한 후, 78°C까지 반응 온도를 올렸다. 90분 동안 그 수준에서 온도를 유지시켰다. 반응을 공기 중에서 60°C까지 냉각시켰다. 60°C 온도에 도달했을 때, 10g 물 중의 0.63g 소듐 퍼설페이트, 및 10g 물 중의 0.63g Bruggolite[®] FF6의 산화 환원 시스템을 첨가하였는데, 상기 첨가는 순서대로였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반시켜 온도를 30°C 미만까지 감소시켰다. 69g 물을 첨가하였다. 양성자 NMR을 사용한 반응 후 분석은 98.4중량%의 이타콘산이 폴리머로 전환되었음을 나타내었다. 폴리머는 13.8중량%의 그래프트된 글리세롤을 함유하였다.

[0040] 실시예 6

500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 154g 물, 5g 소듐 하이포포스파이트, 및 2g 소듐 퍼설페이트. 20분 동안 질소로 페지시킨 후, 30분의 기간 동안 질소 하에서 75°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 4.5g 소듐 퍼설페이트 용액의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 5시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제를 계량 투입한 후, 78°C까지 반응 온도를 올렸다. 90분 동안 그 수준에서 온도를 유지시켰다. 반응을 공기 중에서 60°C까지 냉각시켰다. 60°C 온도에 도달했을 때, 10g 물 중의 0.63g 소듐 퍼설페이트, 및 10g 물 중의 0.63g Bruggolite[®] FF6의 산화 환원 시스템을 첨가하였는데, 상기 첨가는 순서대로였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반시켜 온도를 30°C 미만까지 감소시켰다. 69g 물을 첨가하였다. 69.1g 글리세롤을 첨가하였다. 양성자 NMR을 사용한 반응 후 분석은 96.6중량%의 이타콘산이 폴리머로 전환되었음을 나타내었다. 폴리머는 그래프트된 글리세롤을 함유하지 않았다.

[0042] 실시예 4 및 6에서; 중합 반응이 완료될 때까지 글리세롤을 첨가하지 않은 것에 반해, 실시예 3 및 5는 중합 반응 동안 글리세롤을 사용하여 수행하였다. 실시예 3 및 5에서, 글리세롤은 폴리머 백본 상에 그래프트되었다. 실시예 4 및 6의 경우, 그래프팅이 없었다. (그래프트된) 실시예 3은 (그래프트되지 않은) 실시예 4보다 이타콘산의 폴리머로의 더 높은 전환을 보여주었다. 유사하게, (그래프트된) 실시예 5는 (그래프트되지 않은) 실시예 6보다 더 높은 전환을 보여주었다. 반응기에 글리세롤을 위치시키는 것은 이타콘산의 폴리이타콘산으로의 전환을 일관되게 증가시켰고, 결합제의 성능을 돋지 않는 비반응 잔류 이타콘산을 보다 적게 남겼다.

[0043] 실시예 7

[0044] 500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 11.6g 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 46.1g 글리세롤, 4.2g 소듐 하이포포스파이트 하이드레이트, 146.4g 물 및 1.3g 암모늄 퍼설페이트. 20분 동안 질소로 페지시킨 후, 30분의 기간 동안 질소 하에서 73°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 3.9g 암모늄 퍼설페이트 용액의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 6시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 반응을 90분 동안 계속하였다. 반응을 공기 중에서 60°C까지 냉각시켰다. 116g 물을 첨가하였다. 농축된 암모늄 히드록사이드를 첨가하여 pH를 3.0까지 올렸다. 양성자 NMR을 사용한 반응 후 분석은 95.4중량%의 이타콘산이 폴리머로 전환되었음을 나타내었다.

[0045] 실시예 8

[0046] 2리터 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 390g 이타콘산, 34.8g 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 41g 아크릴아미드의 52% 용액, 138.2g 글리세롤, 456g 물 및 6g 암모늄 퍼설페이트. 60g 물 중의 11.7g 암모늄 퍼설페이트를 5시간의 기간 동안 계량 투입하는 동안, 질소 하에서 반응 혼합물을 72°C까지 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각시키기 전에 2시간 더 가열하였다. 400g 물을 첨가하였다. 색상을 제거하기 위해 350g 반응 혼합물 샘플을 10.5g 과산화수소와 혼합하였다. 잔류 이타콘산 수준은 양성자 NMR에 의해 결정되었는데 4중량%이었다. pH는 2.44이었다.

[0047] 실시예 9

[0048] 500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 13.65g의 52중량% 수성 아크릴아미드 용액,

90.6g의 글리세롤, 2g 암모늄 퍼설페이트, 및 200g 물. 30분의 기간 동안 73°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 4.5g 암모늄 퍼설페이트의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 5시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제 첨가의 시작 10분 후에, 하기 모노머 스트림의 첨가를 시작하였다: 4.5g의 에틸 아크릴레이트 및 10.44g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트. 3.5시간의 기간 동안 모노머 스트림을 계량 투입하였다. 개시제 첨가가 완료된 후, 온도를 75°C까지 올렸다. 온도를 60분 동안 75°C에서 유지시켰고, 그 다음에 65°C까지 냉각시켰다. 5g 물 중의 0.63g Bruggolite[®] FF6의 혼합물을 첨가하였다. 암모늄 히드록사이드를 첨가하여 pH를 3.0으로 조절하였다. 양성자 NMR 분석은 98중량%의 이타콘산이 폴리머로 전환되었음을 나타내었다.

[0049] 실시예 10

500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 13.65g의 52중량% 수성 아크릴아미드 용액, 2g 암모늄 퍼설페이트, 및 150g 물. 30분의 기간 동안 73°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 4.5g 암모늄 퍼설페이트의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 5시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제 첨가의 시작 10분 후에, 하기 모노머 스트림의 첨가를 시작하였다: 4.5g의 에틸 아크릴레이트 및 10.44g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트. 3.5시간의 기간 동안 모노머 스트림을 계량 투입하였다. 개시제 첨가가 완료된 후, 온도를 75°C까지 올렸다. 온도를 60분 동안 75°C에서 유지시켰고, 그 다음에 65°C까지 냉각시켰다. 5g 물 중의 0.63g Bruggolite[®] FF6의 혼합물을 첨가하였다. 90.6g의 글리세롤을 첨가하였다. 40중량%의 고체 함량을 제공하기 위해 물을 첨가하였다. 암모늄 히드록사이드를 첨가하여 pH를 3.0으로 조절하였다. 양성자 NMR 분석은 98중량%의 이타콘산이 폴리머로 전환되었음을 나타내었다.

[0051] 실시예 11

500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 77.65g 글리세롤, 4.5g 에틸 아크릴레이트, 10.44g 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 13.65g의 52중량% 수성 아크릴아미드 용액, 1g 트리메틸올프로판-트리아실레이트, 2g 소듐 퍼설페이트, 및 200g 물. 질소 하에서, 20분의 기간 동안 반응 혼합물을 75°C까지 가열하였다. 20g 물 중의 4.0g 소듐 퍼설페이트의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 4시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제 첨가가 완료된 후, 온도를 78°C까지 올렸다. 온도를 75분 동안 78°C에서 유지시켰고, 그 다음에 60°C까지 냉각시켰다. 3g 물 중의 0.63g 소듐 퍼설페이트 혼합물을 첨가하였고, 그 다음에 3g 물 중의 0.63g Bruggolite[®] FF6을 첨가하였다. pH를 2.6까지 올리기 위해 20% 소듐 히드록사이드 용액을 첨가하였다. 점도는 555센티푸아즈이었다. 잔류 이타콘산의 수준은 4.5중량%이었다. 폴리머의 수평균 분자량은 8,810이었다.

[0053] 실시예 12

500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 86.4g 글리세롤, 및 200g 물. 20분의 기간 동안 75°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 30g 물 중의 6g 소듐 퍼설페이트의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 5시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제 첨가의 시작 10분 후에, 하기 스트림의 첨가를 시작하였다: 4.5g의 에틸 아크릴레이트, 10.44g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 13.65g의 52중량% 수성 아크릴아미드 용액, 2g 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 및 7g 물. 이러한 스트림을 2시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제의 첨가가 완료된 후에 온도를 78°C까지 올렸다. 온도를 60분 동안 78°C에서 유지시켰고, 그 다음에 60°C까지 냉각시켰다. 5g 물 중의 0.63g 소듐 퍼설페이트의 혼합물을 첨가하였고, 그 다음에 5g 물 중의 0.53g 소듐 바이설페이트를 첨가하였다. 온도를 30°C까지 냉각시켰다. pH를 2.6까지 올리기 위해 2.86g 농축된 암모니아를 첨가하였다. 색상을 제거하기 위해 4.64g의 35% 과산화수소를 첨가하였다. 에틸 아크릴레이트의 잔류 수준은 62ppm (GPC)이었고, 이타콘산 모노머의 잔류 수준은 양성자 NMR을 사용하여 5.2중량%이었다.

[0055] 실시예 13

500ml 반응기에서, 하기의 성분들을 첨가하였다: 130g 이타콘산, 68.3g 글리세롤, 및 200g 물. 질소 하에서 교반시키면서, 20분의 기간 동안 75°C까지 반응 혼합물을 가열하였다. 20g 물 중의 4g 소듐 퍼설페이트의 형태로 개시제의 첨가를 시작하였는데, 상기 개시제를 4시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제 첨가의 시작 10분 후에, 하기 스트림의 첨가를 시작하였다: 4.5g의 에틸 아크릴레이트, 10.44g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 13.65g의 52중량% 수성 아크릴아미드 용액. 이러한 스트림을 2시간의 기간 동안 계량 투입하였다. 개시제 첨

가가 완료된 후, 온도를 78°C까지 올렸다. 온도를 75분 동안 78°C에서 유지시켰고, 그 다음에 60°C까지 냉각시켰다. 5g 물 중의 0.63g 소듐 퍼설페이트의 혼합물을 첨가하였다. 온도를 30°C까지 냉각시켰다. pH를 2.6까지 올리기 위해 18.77g의 20% NaOH를 첨가하였다. 색상을 제거하기 위해 6.8g의 50% 과산화수소를 첨가하였다. 이타콘산 모노머의 잔류 수준은 양성자 NMR을 사용하여 2.9중량%이었다.

[0057]

강화 섬유 유리의 시험 샘플을 제조하였다. 미국 캘리포니아 파사데나 소재의 Wallace Company에 의해 공급된 Walco 시험 장치를 사용하였다. 장치는 Padder (2)로 확인되었고 단상 DC 드라이브, DE 2R 시리즈를 사용하였다. 9-11중량% 폴리머의 농도로 수성 결합제를 형성하기 위해 탈염수 내에 폴리머를 희석시켰다. 섬유 유리 기판은 Whatman Glass Microfibre Filter, Grade GF/A이었다. 수성 결합제로 섬유 유리 기판을 포화시키고 과량의 폴리머를 제거하기 위해 Walco 시험 장치를 사용하였다. 포화 섬유 유리 기판을 2분 동안 375°F (190.6°C)의 오븐에서 건조시키고 환기 (air)시켰다. 폴리머는 약 25중량% 부가물 (약 20중량% 열작 감량)로 계산되었다. 포화 및 경화된 섬유 유리 시험 샘플을 하기 성질에 대해서 시험하였다: (1) 건조 인장 강도; (2) 열간 (hot) 습윤 인장 강도 (1 x 6인치 (2.54 x 15.24cm)의 샘플 크기를 사용하여 시험 전에 탈염수 내 10분 동안 82°C에서 침지 (soaking)); (3) 열간 건조 인장 강도 (1 x 9인치 (2.54 x 22.86cm)의 샘플 크기를 사용하여 375°F (190.6°C)에 있는 동안 시험 전에 1분 동안 375°F (190.6°C)에서 에이징 (aging)); 및 (4) 가소제 내성 (1 x 6인치 (2.54 x 15.24cm)의 샘플 크기를 사용하여 2분 동안 실온에서 디이소노닐 프탈레이트 (DINP) 내에 침지). 섬유 유리 시험 기판은 기계 드라이브 방향 (MD) 또는 가로 방향 (CD)을 가지지 않지만, 세로 방향이 MD라고 추정되고, 결과적으로, 시험의 하나의 세트가 사용된다. 폴리이타콘산을 함유하는 결합제가 헥사메톡시 멜라민을 사용하여 가교된 상업적 아크릴 라텍스 에멀젼을 포함하는 결합제와 비교된다. 결과를 표 1-3에 나타냈다.

표 1

| 폴리머 | 수성 결합제 pH | ฬ업 % | 건조 강도 (lbs) | 열간 습윤 강도 (lbs) | 열간 건조 강도 (lbs) | 가소제 강도 (lbs) |
|---|--------------|------|----------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 상업적 섬유유리 결합제 형태의 대조군 - 멜라민 포름알데 하이드 수지와 혼합된 아크릴 라텍스 에멀젼 | - | 25.1 | 12.0 | 2.94 | 4.80 | 10.4 |
| 실시예 1 | 3.3 | 26.1 | 12.5 | 7.27 | 10.9 | 9.28 |
| 실시예 2 | 3.3 | 27.6 | 14.2 | 7.90 | 9.44 | 10.8 |

[0058]

표 2

| 폴리머 | 수성 결합제 pH | ฬ업 % | 건조 강도 (lbs) | 열간 습윤 강도 (lbs) | 열간 건조 강도 (lbs) | 가소제 강도 (lbs) |
|---|-----------------|---------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 상업적 섬유유리 결합제 형태의 대조군 - 멜라민 포름알데 하이드 수지와 혼합된 아크릴 라텍스 에멀젼 | - | 25.9 | 9.81 | 2.49 | 4.47 | 7.64 |
| 실시예 7 | 3.6 | 25.9 | 10.7 | 5.09 | 10.2 | 8.49 |
| 실시예 8 | 2.4 | 26.2 | 9.04 | 4.49 | 7.12 | 7.27 |
| 실시예 9 | 3.4 | 23.8 | 10.5 | 6.37 | 6.50 | 9.51 |
| 실시예 10 | 3.0 | 23.5 | 10.1 | 4.10 | 8.07 | 8.45 |

[0059]

표 3

| 폴리머 | 수성 결합제 pH | 필업 % | 건조 강도 (lbs) | 열간 습윤 강도 (lbs) | 열간 건조 강도 (lbs) | 가소제 강도 (lbs) |
|---|-----------------|---------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 상업적 섬유유리 결합제 형태의 대조군 - 멜라민 포름알데 하이드 수지와 혼합된 아크릴 라텍스 에멀션 | - | 25.6 | 11.5 | 2.02 | 5.10 | 8.08 |
| 실시예 2 | 3.3 | 27.4 | 11.9 | 8.33 | 14.6 | 9.82 |
| 실시예 12 | 2.6 | 27.0 | 12.0 | 7.59 | 11.7 | 8.85 |
| 실시예 11 | 2.6 | 26.2 | 11.1 | 8.30 | 9.78 | 9.45 |

[0060]

[0061] 전술한 시험은 대조군과 비교하여 본 발명의 폴리머에 대한 유리한 결과를 보여준다. 열간/습윤 인장 강도 결과는 본 발명의 폴리머를 사용하여 제조된 섬유 유리 제품이 열간/습윤 환경에서 사용될 수 있다는 사실 때문에 특히 중요하고 유리하다. 본 발명의 폴리머는 대조군과 비교하여 상당히 개선된 열간/습윤 인장 강도를 나타낸다.

[0062]

본 발명이 다양한 구체예들과 관련하여 설명되고 있지만, 본 명세서를 읽는 경우 당해 기술분야의 통상의 기술자들에게 이의 다양한 수정들이 명백해질 수 있음이 이해될 것이다. 그러므로, 첨부된 청구항의 범주 내에 속할 수 있는 이러한 모든 수정들을 본 발명이 포함함이 이해될 것이다.