

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 11월 24일 (24.11.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/186459 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 97/00 (2006.01) *C08K 5/07* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005297
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 19일 (19.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0070522 2015년 5월 20일 (20.05.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이송이 (LEE, Song Yi); 16988 경기도 용인시 기흥구 언동로 217 번길 31, 204 동 1301 호, Gyeonggi-do (KR). 김성준 (KIM, Sung Jun); 14591 경기도 부천시 원미구 부흥로 71, 2717 동 1303 호, Gyeonggi-do (KR). 홍승민 (HONG, Seung Min); 18452 경기도 화성시 동탄반석로 232, 132 동 2402 호, Gyeonggi-do (KR). 김용주 (KIM, Yong Joo); 16930 경기도 용인시 수지구 만현로 95, 602 동 402 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY); 06233 서울시 강남구 강남대로 84 길 23 한라클래식빌딩 4 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

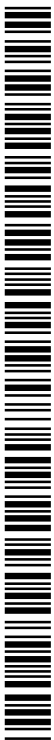
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: BINDER COMPOSITION, AND METHOD FOR BINDING FIBROUS MATERIAL BY USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 바인더 조성물 및 이를 사용하여 섬유상 재료를 결속하는 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a binder composition comprising a natural aromatic polymer, and a method for binding a fibrous material by using the same.

(57) 요약서: 본 발명은 방향족 천연 고분자를 포함하는 바인더 조성물 및 이를 사용하여 섬유상 재료를 결속하는 방법에 관한 것이다.



WO 2016/186459 A1

명세서

발명의 명칭: 바인더 조성물 및 이를 사용하여 섬유상 재료를 결속하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 바인더 조성물 및 이를 사용하여 섬유상 재료를 결속하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, a) 하나 이상의 환원당, b) 하나 이상의 아미노산, c) 하나 이상의 방향족 천연 고분자, 또는 그 유도체 혹은 염 화합물 및 d) 하나 이상의 다관능 알데히드를 포함하는 바인더 조성물 및 이를 사용하여 섬유상 재료를 결속하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 섬유상 재료를 결속하는 기술로서 페놀 포름알데히드 수지를 사용하는 기술이 있으나, 유독한 원료의 사용과 취기 등의 문제로 인하여, 이를 대체하기 위한 다양한 수지 및 경화기술 연구가 진행되어 왔다.
- [3] 대한민국 등록특허 제240044호, 미국 공개특허 제2012-0133073호, 대한민국 공개특허 제1999-0037115호, 대한민국 공개특허 제2008-0049012호 및 대한민국 공개특허 제2010-0065273호 등에는 천연물질에서 유래된 원료를 바인더 성분으로 사용하는 기술이 개시되어 있다.
- [4] 그러나 상기 문헌들에 개시된 기술들은 기존 페놀 포름알데히드 수지에 비하여 강도 물성이 저하되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 천연원료를 이용하여 친환경적이며, 섬유상 재료의 결속에 사용시 내수성과 인장강도, 경도 등의 기계적 특성 및 색상과 촉감 특성을 향상시킬 수 있는 바인더 조성물 및 이를 사용하여 섬유상 재료를 결속하는 방법에 관한 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 바인더 조성물은, 하나 이상의 환원당, 하나 이상의 아미노산, 하나 이상의 방향족 천연 고분자 화합물 및 하나 이상의 다관능 알데히드를 포함한다.
- [7] 본 발명의 섬유상 재료의 결속 방법은, 상기 수성 열경화성 바인더 조성물을 섬유상 재료에 분무하고, 분무된 바인더 조성물을 열경화하는 것을 포함한다.

발명의 효과

- [8] 본 발명은 환원당과 아미노산 등 천연 원료를 이용하기 때문에 친환경적이며, 식물 세포벽, 목질의 상당 부분을 차지하고 있는 풍부한 자원임에도 불구하고 적용에 한계가 있어 연료로 소진되거나 버려지는 리그닌과 같은 방향족 천연 고분자 원료의 활용성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에서는 방향족 천연

고분자의 화학적 안정성, 미생물에 대한 난분해성 등의 특성을 이용하여 바인더 조성물 자체의 신뢰성과 내구성을 향상하고, 이를 사용하여 결속된 섬유상 제품의 내수성과 인장강도, 경도 등의 기계적 특성 및 색상과 촉감 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [9] 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다
- [10] 본 발명에서는 비효소 갈색화 반응인 카라멜화 반응(Caramellization)과 메일라드반응(Maillard reaction)을 주요 경화기구로 도입하였다.
- [11] 카라멜화 반응은 당류를 고온에서 가열시 분자들이 분해되기 시작하는 지점까지 일어나는 화학 반응으로, 방향족을 지닌 질은 갈색의 단분자 결과물이 만들어지는 식품 반응이다. 저분자 환원당류일수록 반응속도가 빠르기 때문에 글루코오스, 프럭토오스와 같은 원료가 카라멜화 반응에 유리하다.
- [12] 메일라드 반응은 환원당과 아미노산의 반응으로, 1912년 프랑스의 화학자 메일러드(Louis-Camille Maillard), 1953년 미국의 화학자 호제(John E. Hodge) 등에 의해서 연구되었다. 메일라드 반응에서는 반응성 알데히드기를 지닌 알도스(Aldose) 또는 케토스(Ketose) 형태의 당이 아미노산과 반응하면서 복잡한 경로로 반응이 진행되어 다양한 저분자량 휘발성 유기물이 분해되어 나오면서 멜라노이딘으로 불리는 갈색의 질소함유 고분자와 그것의 공중합체가 형성된다.
- [13] 본 발명의 바인더 조성물은 탄소수 3 이상의 환원당을 하나 이상 포함한다. 본 발명에 있어서 환원당은 알데히드를 보유하고 있거나 이성질체화에 의하여 알데히드 구조를 지닐 수 있는 알도스 혹은 케토스 당류를 지칭하며, 구체적으로는 글루코스, 말토오스, 프럭토오스, 갈락토오스, 락토오스, 셀로비오스, 겐티오비오스, 루티노오스 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [14] 본 발명의 바인더 조성물에 포함되는 환원당의 양은, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로, 예를 들어 15 내지 75 중량부이거나 30 내지 70 중량부이며, 또 다른 예로서는 45 내지 65 중량부이다. 바인더 조성물 내의 환원당 함량이, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로 15 중량부 미만이면 바인더 조성물로부터 형성된 경화물의 경도가 저하될 수 있으며, 75 중량부를 초과하면 조성물의 안정성 및 경화물의 경화도가 떨어질 수 있다.
- [15] 본 발명의 바인더 조성물은 하나 이상의 아미노산을 포함한다. 본 발명에 있어서 아미노산은 한 분자에 아미노기와 카르복시기를 각각 1개 이상 가지고 있는 화합물로서, 구체적으로는 글리신, 알라닌, 발린, 류신, 이소류신, 트레오닌, 세린, 시스테인, 메티오닌, 아스파르트산, 아스파라긴, 글루탐산, 디요드티로신, 라이신, 아르기닌, 히스티딘, 페닐알라닌, 티로신, 트립토판, 프롤린, 옥시프롤린, 글루타민 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [16] 본 발명의 바인더 조성물에 포함되는 아미노산의 양은, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로, 예를 들어 25 내지 85 중량부이거나 30 내지 70 중량부이며, 또 다른 예로서는 35 내지 55 중량부이다. 바인더 조성물 내의 아미노산 함량이, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로 25 중량부 미만이면 조성물의 안정성 및 경화물의 경화도가 떨어질 수 있으며, 85 중량부를 초과하면 바인더 조성물로부터 형성된 경화물의 경도가 저하될 수 있다.
- [17] 본 발명의 바인더 조성물은 하나 이상의 방향족 천연 고분자 화합물을 포함한다. 구체적으로, 방향족 천연 고분자 화합물은 리그닌, 타닌, 플라보노이드 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 있어서 방향족 천연 고분자 화합물의 범주에는 목재 등 천연재료로부터 얻어지는 방향족 고분자 물질 자체는 물론 그 유도체나 염도 포함된다.
- [18] 방향족 천연 고분자 화합물의 분자량은 2,000 이상(예컨대, 2,000 내지 100,000)일 수 있다. 방향족 천연 고분자 화합물의 분자량이 2,000 이상이면, 바인더 조성물로 결속된 섬유상 제품의 강도 향상 효과가 좋게 나타날 수 있다.
- [19] 본 발명의 바인더 조성물에 포함되는 방향족 천연 고분자 화합물의 양은, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로, 예를 들어 0.1 내지 20 중량부이거나 0.5 내지 10 중량부이며, 또 다른 예로서는 1 내지 5 중량부이다. 바인더 조성물 내의 방향족 천연 고분자 화합물 함량이 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 미만이면 경화물의 강도 물성 향상에 한계가 있을 수 있으며, 20 중량부를 초과하면 조성물의 안정성이 저하되어 경화물의 내수성 저하 및 경화 전후 단계에서 석출의 우려가 있다.
- [20] 방향족 천연 고분자 화합물의 예시인 리그닌(Lignin)은 침엽수나 활엽수의 목질부를 구성하는 다양한 성분 중 지용성의 페놀 고분자를 의미하며, 전구물질들인 p-쿠마릴 알코올(coumaryl alcohol), 코니페릴 알코올(coniferyl alcohol) 및 시나필 알코올(sinapyl alcohol)의 β -O-4 또는 탄소-탄소 결합으로 이루어진 3차원 고분자 구조를 가진다. 식물의 목질은 크게 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 나뉘며, 전체 목질 중 약 30%의 비율을 리그닌이 차지하고 있지만, 제지 산업 등에서 펄프 공정을 거치면서 대부분 제거되거나 공정 연료로 소진되고 있다. 하지만 본 발명에 따르면, 리그닌과 같이 풍부한 자원임에도 불구하고 적용에 한계가 있어 연료로 소진되거나 버려지는 방향족 천연 고분자 원료의 활용성을 높일 수 있다.
- [21] 본 발명의 바인더 조성물은 하나 이상의 다관능 알데히드를 포함한다. 상기 다관능 알데히드는 알데히드 작용기를 2개 이상(예컨대, 2 내지 4개) 가지는 것으로서, 구체적으로는, 글루타르알데히드, 글리옥살, 테레프탈알데히드 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [22] 본 발명의 바인더 조성물에 포함되는 다관능 알데히드의 양은, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로, 예를 들어 0.5 내지 20 중량부이거나 1

내지 15 중량부이며, 또 다른 예로서는 2 내지 10 중량부이다. 바인더 조성물 내의 다관능 알데히드 함량이 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로 0.5 중량부 미만이면 조성물의 경화성 및 경화물의 내수성, 내구성 등에 문제를 일으킬 수 있으며, 20 중량부를 초과하면 조성물의 경화 속도 저하 및 전반적인 경화물 물성 저하를 초래할 수 있다.

- [23] 상기한 성분들 이외에, 본 발명의 바인더 조성물은 리그닌 등 방향족 천연 고분자 화합물의 수용해성을 높이기 위한 목적으로 pH 조절제를 더 포함할 수 있다. pH 조절제로는 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 실란, 아미노 알코올, 폴리 아민 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [24] 또한, 본 발명의 바인더 조성물은 상온 및 상압(즉, 25°C, 1기압) 조건에서 끓는점이 300°C 이상(예컨대, 300 내지 500°C)인 고비점 산 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 고비점 산 화합물은 아미노산의 물에 대한 용해도를 높이고, 또한 섬유상 집합체에 분무 후 고온 소부 공정에서의 경화반응속도를 높이기 위해서 사용될 수 있으며, 고온 경화반응시 휘발을 방지하기 위하여 상온 및 상압 조건에서 끓는점이 300°C 이상일 수 있다. 고비점 산 화합물의 예로는, 황산, 인산, 카르복시산, 유기 술폰산 등을 들 수 있으며, 그 형태로는 단분자, 이량체, 삼량체, 올리고머 또는 고분자 형태의 산 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 경우에 따라 아민 화합물이나 암모니아로 중화된 형태로 사용할 수도 있다.
- [25] 본 발명의 바인더 조성물에 고비점 산 화합물이 포함되는 경우, 그 양은, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로, 예를 들어 0.01 내지 5 중량부이거나 0.1 내지 3 중량부이며, 또 다른 예로서는 0.5 내지 1 중량부일 수 있다. 바인더 조성물 내의 고비점 산 화합물 함량이, 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 미만이면 경화도가 떨어질 수 있으며, 5 중량부를 초과하면 부취지기 쉬운 경화물이 발생할 수 있다.
- [26] 본 발명의 바인더 조성물은 상기한 성분들 이외에 본 발명을 달성할 수 있는 범위 내에서 필요에 따라 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 유용한 추가의 첨가제로는 경화반응의 탈수작용을 도울 수 있는 촉매, 섬유상 집합체의 내수성을 높이기 위한 발수제, 설비의 부식을 방지하기 위한 방청제, 제품의 분진 발생율을 낮추기 위한 방진유, 완충제, 부착향상을 위한 커플링제, 경화물의 기계적 물성 향상을 위한 경화제 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 이 기술 분야에서 통상 사용되는 첨가제를 사용할 수 있다. 이러한 추가의 첨가제의 사용량에도 특별한 제한은 없으며, 예컨대 환원당과 아미노산의 합계 100 중량부를 기준으로, 각각의 첨가제를 0.01 내지 5 중량부 범위로 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [27] 본 발명의 바인더 조성물의 주성분인 환원당과 아미노산은 식물에서 채취한 전분, 당밀 등을 가수분해나 발효공정을 거쳐 얻어지는 것으로 자원의 고갈의

우려가 없으며, 제조와 폐기시 발생하는 이산화탄소의 양을 최소화할 수 있다. 또한 이러한 바인더 조성물을 사용하여 제조된 최종 섬유상 제품은 유독물을 함유하지 않는다.

- [28] 본 발명의 바인더 조성물을 예컨대, 120°C 이상의 온도에서 열처리하면 환원당만의 카라멜화 반응, 환원당의 알데히드기와 아미노산의 아민기와의 아마도리 중간체에서 일어나는 메일러드(Maillard) 반응, 아미노산의 카르복시산기와 아민기와의 자체 아마이드 반응, 환원당의 히드록시기와 아미노산의 카르복시산기와의 에스테르 반응 등의 다양한 경화반응이 일어나게 되고, 이를 통해서 수불용성의 고분자가 형성되므로, 내수성 등의 물성이 매우 우수한 접착제로 사용될 수 있다.
- [29] 따라서, 본 발명의 다른 측면은, 본 발명의 수성 열경화성 바인더 조성물을 섬유상 재료에 분무하며, 분무된 바인더 조성물을 열경화하는 것을 포함하는 섬유상 재료의 결속 방법, 및 본 발명의 수성 열경화성 바인더 조성물을 사용하여 결속된 섬유상 재료이다.
- [30] 상기 섬유상 재료는, 예컨대, 길이 1 내지 150mm, 굵기 0.1 내지 10 μ m의 단섬유, 예를 들어 무기질 섬유(예컨대 압면, 유리면, 세라믹 섬유 등)나 천연 및 합성수지에서 얻어진 섬유 등과 같은 단섬유의 집합체를 의미한다.
- [31] 본 발명의 섬유상 재료의 결속 방법에 있어서, 상기 수성 열경화성 바인더 조성물은 경화되지 않은 수용액 또는 수분산액 상태로 섬유상 재료에 분무된다.
- [32] 다음으로, 바인더 조성물이 분무된 섬유상 재료 집합체를 열처리함으로써 바인더 조성물을 열경화시킨다. 경화를 위한 열처리 온도는 120°C 이상(예를 들어, 120 내지 300°C, 또는 150 내지 250°C, 또는 180 내지 220°C) 열처리 온도가 지나치게 낮으면 미경화가 발생하여 장시간의 경화를 요하게 되며 이는 생산성에 큰 영향을 미친다. 반대로 지나치게 높으면 과경화가 발생하고 반응 메커니즘이 카라멜화 반응으로 치우쳐 인장물성이 매우 저하될 수 있으며 탄화와 분진의 발생의 원인이 될 수 있다.
- [33] 본 발명에 따라 제조되는 결속된 섬유상 재료 내의 경화된 바인더 함량은, 결속된 섬유상 재료 총 100 중량부를 기준으로, 예컨대 2 내지 20 중량%일 수 있다.
- [34] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [35] [실시예]
- [36] 실시예 1
- [37] 바인더 제조 용기에 청수 450kg을 투입하고, 암모니아수를 이용하여 pH를 8~14로 조정 한 후, 커플링제로서 감마-아미노 프로필트리에톡시 실란(Gamma-amino propyltriethoxy silane, SILANE A-1100, DOW CHEMICAL) 0.1kg, 리그닌(Borresperse AM320, 분자량 20,000 내지 50,000, Borregaard) 1.5kg

및 글루타르알데히드(Glutaraldehyde soln 50%, Aldrich) 2kg을 투입하고, 10여분간 교반하였다. 그 후, 글루코오스(D-glucose monohydrate)(고형분: 91 중량%) 22kg 및 라이신(Lysine)(고형분: 98 중량%) 20kg을 투입하고, 30분간 교반을 유지하여 용해를 확인한 후, 실리콘계 발수제(KCC-SI1460Z) 0.4kg 및 방진유(Dust Oil, 고비-Garo217S) 1kg을 추가 투입하고, 10여분간 교반하여 바인더를 제조하였다.

[38] 실시예 2

[39] 바인더 제조 용기에 청수 450kg을 투입하고, 암모니아수를 이용하여 pH를 8~14로 조정 한 후, 감마-아미노 프로필트리에톡시 실란(SILANE A-1100, DOW CHEMICAL) 0.1kg, 리그닌(Dewatered Lignin, Domtar) 1.5kg 및 글루타르알데히드(Glutaraldehyde soln 50%, Aldrich) 2kg을 투입하고, 10여분간 교반하였다. 그 후, 프럭토오스(D-Fructose)(고형분: 99 중량%) 21kg 및 글루타민(Glutamine)(고형분: 98 중량%) 19kg을 투입하고, 30분간 교반을 유지하여 용해를 확인한 후, 실리콘계 발수제(KCC-SI1460Z) 0.4kg 및 방진유(Dust Oil, 고비-Garo217S) 1kg을 추가 투입하고, 10여분간 교반하여 바인더를 제조하였다.

[40] 실시예 3

[41] 바인더 제조 용기에 청수 450kg을 투입하고, 암모니아수를 이용하여 pH를 8~14로 조정 한 후, 감마-아미노 프로필트리에톡시 실란(SILANE A-1100, DOW CHEMICAL) 0.1kg, 리그닌(wheat straw lignin, Wuxi lansen chemicals Co. Ltd) 1.5kg 및 글루타르알데히드(Glutaraldehyde soln 50%, Aldrich) 2kg을 투입하고, 10여분간 교반하였다. 그 후, 프럭토오스(D-Fructose)(고형분: 99 중량%) 21kg 및 글루타민(Glutamine)(고형분: 98 중량%) 19kg을 투입하고, 30분간 교반을 유지하여 용해를 확인한 후, 실리콘계 발수제(KCC-SI1460Z) 0.4kg 및 방진유(Dust Oil, 고비-Garo217S) 1kg을 추가 투입하고, 10여분간 교반하여 바인더를 제조하였다.

[42] 비교예 1: 페놀/포름알데히드 바인더

[43] 페놀 포름알데히드 바인더(KCC HN7310A) 40kg, 증류수 380kg, 발수제(SI1460Z-KCC) 0.5kg 및 방진유(Garo217S) 1kg을 제조 용기에 투입하고 교반기로 30분간 교반시켜 바인더를 제조하였다.

[44] 비교예 2

[45] 청수 450kg를 용기에 투입하고, 감마-아미노 프로필트리에톡시 실란(SILANE A-1100, DOW CHEMICAL) 0.1kg을 투입한 후, 10여분간 교반하였다. 그 후, 글루코오스(D-glucose monohydrate)(고형분: 91 중량%) 37kg 및 글루타민(Glutamine)(고형분: 98 중량%) 10kg을 투입하여 교반하였다. 여기에 암모니아수를 이용하여 pH를 8~14로 조정 한 후, 실리콘계 발수제(KCC-SI1460Z) 0.4kg 및 방진유(Dust Oil, 고비-Garo217S) 1kg을 추가 투입하고 10여분간 교반하여 바인더를 제조하였다.

[46] 비교예 3

[47] 바인더 제조 용기에 청수 450kg을 투입하고, 암모니아수를 이용하여 pH를 8~14로 조정 한 후, 감마-아미노 프로필트리에톡시 실란(SILANE A-1100, DOW CHEMICAL) 0.1kg 및 리그닌(Borresperse AM320, Borregaard) 1.5kg을 투입하고, 10여분간 교반하였다. 그 후, 글루코오스(D-glucose monohydrate)(고형분: 91 중량%) 22kg 및 라이신(Lysine)(고형분: 98 중량%) 20kg을 투입하고, 30분간 교반을 유지하여 용해를 확인한 후, 실리콘계 발수제(KCC-SI1460Z) 0.4kg 및 방진유(Dust Oil, 고비-Garo217S) 1kg을 추가 투입하고, 10여분간 교반하여 바인더를 제조하였다.

[48] 실험예

[49] 바인더가 분사되지 않은 상태로 집면된 유리섬유(bare wool)을 취하여 가로 * 세로(100mm * 100mm), 5g bare wool 규격으로 준비한다. 상기 시편은 평균 24kg/m³의 섬유 밀도를 가지며 초기 시편 준비 시 두께(thickness)는 바인더를 함유하지 않기 때문에 10~20mm의 값을 가졌으나 바인더 함침, 경화를 거치면서 0.4mm 내외로 일정하게 관리하였다. 실시예 및 비교예의 바인더 용액에 bare wool 시편을 침지(dipping)하고, 잔여 바인더 용액은 감압 제거하여 일정한 바인더의 양이 시편에 함유되도록 한 후, 180~220°C 범위의 온도에서 건조, 경화 공정을 거쳐 하기 물성 시험을 위한 울팩 시편을 준비하였다.

[50] 강도(Stiffness)

[51] 울팩 시편의 한쪽 면을 고정하고, 반대편 면이 처지는 각도 값을 측정하여, 강도를 비교하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[52] 인장강도

[53] 울팩 시편을 5개씩 가로*세로*두께(20mm * 100mm * 0.4mm)로 준비하였다. 인장강도 시험기의 인장봉을 시료의 길이보다 짧게 위치시키고, 인장봉에 시료를 수평이 되도록 고정시킨 뒤, 지지봉에 시료를 수직이 되도록 조였다. 인장시험기의 속도를 25mm/min으로 고정하고, 로드 디스플레이 영점을 잡은 후, 작동시켰다. 시험기가 자동으로 멈춘 뒤 최대하중을 측정하고, 5개의 측정값 중 최대, 최소를 제외한 3개 데이터의 평균값을 취하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[54] 내수성

[55] 울팩 시편을 2000mL 청수가 담긴 비커에 24시간 동안 띄워 내수성 시험을 진행하였다. 미경화물이 남아 있을 경우 청수의 색이 변하였으며, 변화의 정도는 가드너 비색계 Color 관찰값으로 수치화하였다. 또한 샘플이 청수에 젖는 정도와 양상, 가라앉을 때까지 소요되는 시간을 관찰하여 상태를 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[56] [표1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예3
강도(Stiffness)		5°	5°	5°	10°	15°	15°
인장강도 [Kg/mm ²]	울퍽 1	0.56	0.66	0.42	0.45	0.17	0.17
	울퍽 2	0.44	0.76	0.58	0.62	0.59	0.41
	울퍽 3	0.68	0.76	0.91	0.18	0.61	0.53
	울퍽 4	0.90	0.95	0.70	0.40	0.15	0.39
	울퍽 5	0.72	0.99	0.86	0.41	0.44	0.62
	평균	0.65	0.82	0.71	0.42	0.40	0.44
내수성	상태	양호함	양호함	양호함	양호함	양호함	소폭저하
	Color	0	0	0.5	0.5	0.5	1

청구범위

- [청구항 1] 하나 이상의 환원당,
하나 이상의 아미노산,
하나 이상의 방향족 천연 고분자 화합물 및
하나 이상의 다관능 알데히드를 포함하는,
바인더 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 환원당이 글루코오스, 말토오스, 프럭토오스,
갈락토오스, 락토오스, 셀로비오스, 겐티오비오스, 루티노오스 및 이들의
조합으로부터 선택되는 것인 바인더 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 아미노산이 글리신, 알라닌, 발린, 류신, 이소류신,
트레오닌, 세린, 시스테인, 메티오닌, 아스파르트산, 아스파라긴,
글루탐산, 디요드티로신, 라이신, 아르기닌, 히스티딘, 페닐알라닌,
티로신, 트립토판, 프롤린, 옥시프롤린, 글루타민 및 이들의 조합으로부터
선택되는 것인 바인더 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 방향족 천연 고분자 화합물이 리그닌, 타닌,
플라보노이드 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 바인더 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 방향족 천연 고분자 화합물의 분자량이 2,000 이상인
바인더 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서 다관능 알데히드가 글루타르알데히드, 글리옥살,
테레프탈알데히드 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 바인더
조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상온 및 상압 조건에서 끓는점이 300°C 이상인 고비점 산
화합물을 추가로 포함하는 바인더 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 촉매, 발수제, 방청제, 방진유, 완충제, 커플링제 및
경화제로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로
포함하는 바인더 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 바인더 조성물을 섬유상 재료에
분무하며,
분무된 바인더 조성물을 열경화하는 것을 포함하는,
섬유상 재료의 결속 방법.
- [청구항 10] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 바인더 조성물을 사용하여 결속된
섬유상 재료.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/005297**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 97/00(2006.01)i, C08K 5/09(2006.01)i, C08K 5/07(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 97/00; B01D 24/00; C09J 179/02; C08L 79/00; B27N 3/00; B32B 21/02; C09J 105/00; B32B 27/02; C09J 11/00; C08L 97/02; C08K 5/09; C08K 5/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: fibrous, binder, reducing sugar, amino acid, aromatic natural polymer, multifunctional aldehyde, heat curing, spray, binding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013-0287993 A1 (GEORGIA-PACIFIC CHEMICALS LLC.) 31 October 2013 See abstract; claims 1, 9, 14, 16-18; paragraphs [0026], [0036], [0070], [0076]-[0077], [0098], [0113].	1-10
Y	JP 2012-036369 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 23 February 2012 See abstract; claims 1, 4, 6, 9-10; paragraphs [0001], [0020], [0047], [0049], [0059].	1-10
A	WO 2008-089847 A1 (KNAUF INSULATON LIMITED) 31 July 2008 See abstract; claims 1, 15-17; pages 12-13.	1-10
A	US 8708162 B2 (SHOOSHTARI, K. A. et al.) 29 April 2014 See abstract; paragraphs [0017]-[0025].	1-10
A	KR 10-2014-0017672 A (KNAUF INSULATION GMBH.) 11 February 2014 See abstract; paragraphs [0010]-[0077].	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 AUGUST 2016 (08.08.2016)

Date of mailing of the international search report

08 AUGUST 2016 (08.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/005297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2013-0287993 A1	31/10/2013	AU 2013-251684 A1	20/11/2014
		CA 2871486 A1	31/10/2013
		CN 104349878 A	11/02/2015
		MX 2014013120 A	12/05/2015
		WO 2013-163245 A1	31/10/2013
JP 2012-036369 A	23/02/2012	AU 2011-201851 A1	10/11/2011
		AU 2011-201851 B2	21/02/2013
		BR P11101891 A2	02/10/2012
		CA 2736689 A1	22/10/2011
		CA 2736689 C	31/12/2013
		CN 102304342 A	04/01/2012
		CN 102304342 B	22/07/2015
		CN 102329582 A	25/01/2012
		CN 102329582 B	19/08/2015
		CZ 20110225 A3	23/01/2013
		EP 2386394 A1	16/11/2011
		JP 05616277 B2	29/10/2014
		US 2011-0263757 A1	27/10/2011
		US 8883886 B2	11/11/2014
WO 2008-089847 A1	31/07/2008	BR P10721232 A2	01/01/2013
		CN 101720341 A	02/06/2010
		CN 101720341 B	12/06/2013
		EP 2108026 A1	14/10/2009
		US 2010-0087571 A1	08/04/2010
		US 2014-0116291 A1	01/05/2014
		US 2015-0152266 A1	04/06/2015
		US 2015-0267055 A1	24/09/2015
		US 8501838 B2	06/08/2013
		US 8901208 B2	02/12/2014
US 8708162 B2	29/04/2014	CA 2770101 A1	17/02/2011
		CA 2770101 C	28/10/2014
		CA 2770206 A1	17/02/2011
		CA 2770206 C	03/06/2014
		DK 2467519 T3	27/01/2014
		EP 2464770 A1	20/06/2012
		EP 2464771 A1	20/06/2012
		EP 2464771 B1	25/12/2013
		EP 2464772 A1	20/06/2012
		EP 2464772 B1	25/12/2013
		EP 2464773 A1	20/06/2012
		EP 2467519 A1	27/06/2012
		EP 2467519 B1	25/12/2013
		EP 2467520 A1	27/06/2012
		EP 2467520 B1	08/10/2014
		EP 2467521 A1	27/06/2012
		EP 2467522 A1	27/06/2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/005297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2011-0039111 A1	17/02/2011
		US 2011-0040010 A1	17/02/2011
		US 2011-0042302 A1	24/02/2011
		US 2011-0042303 A1	24/02/2011
		US 2011-0045966 A1	24/02/2011
		US 2011-0046271 A1	24/02/2011
		US 2012-0156953 A1	21/06/2012
		US 2012-0156954 A1	21/06/2012
		US 2014-0158288 A1	12/06/2014
		US 2015-0210901 A1	30/07/2015
		US 8372900 B2	12/02/2013
		US 8377564 B2	19/02/2013
		US 8651285 B2	18/02/2014
		US 8940854 B2	27/01/2015
		US 9068286 B2	30/06/2015
		US 9365963 B2	14/06/2016
		WO 2011-019590 A1	17/02/2011
		WO 2011-019593 A1	17/02/2011
		WO 2011-019597 A1	17/02/2011
		WO 2011-019598 A1	17/02/2011
		WO 2011-022222 A1	24/02/2011
		WO 2011-022224 A1	24/02/2011
		WO 2011-022224 A8	24/02/2011
		WO 2011-022226 A1	24/02/2011
		WO 2011-022227 A1	24/02/2011
KR 10-2014-0017672 A	11/02/2014	AU 2006-272595 A1	01/02/2007
		AU 2006-272595 B2	20/10/2011
		AU 2006-272595 C1	28/08/2014
		CA 2615780 A1	01/02/2007
		CN 101287788 A	15/10/2008
		CN 101287788 B	19/09/2012
		CN 102766423 A	07/11/2012
		CN 102766423 B	28/10/2015
		CN 105176461 A	23/12/2015
		EP 1919999 A2	14/05/2008
		EP 2433983 A1	28/03/2012
		EP 2574639 A2	03/04/2013
		EP 2574639 A3	15/06/2016
		EP 2574640 A2	03/04/2013
		EP 2574640 A3	15/06/2016
		EP 2574641 A2	03/04/2013
		EP 2574641 A3	15/06/2016
		JP 05455169 B2	26/03/2014
		JP 05628889 B2	19/11/2014
		JP 2009-503193 A	29/01/2009
		JP 2013-064151 A	11/04/2013
		JP 2014-088580 A	15/05/2014
		JP 2015-172207 A	01/10/2015
		KR 10-1328896 B1	13/11/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/005297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		KR 10-1410624 B1	20/06/2014
		KR 10-2015-0013955 A	05/02/2015
		TW 1389996 B	21/03/2013
		US 2007-0027283 A1	01/02/2007
		US 2007-0123679 A1	31/05/2007
		US 2007-0123680 A1	31/05/2007
		US 2007-0142596 A1	21/06/2007
		US 2010-0130649 A1	27/05/2010
		US 2011-0135937 A1	09/06/2011
		US 7655711 B2	02/02/2010
		US 7772347 B2	10/08/2010
		US 7807771 B2	05/10/2010
		US 7888445 B2	15/02/2011
		US 7947765 B2	24/05/2011
		WO 2007-014236 A2	01/02/2007
		WO 2007-014236 A3	12/04/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 97/00(2006.01)i, C08K 5/09(2006.01)i, C08K 5/07(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 97/00; B01D 24/00; C09J 179/02; C08L 79/00; B27N 3/00; B32B 21/02; C09J 105/00; B32B 27/02; C09J 11/00; C08L 97/02; C08K 5/09; C08K 5/07

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 섬유상, 바인더, 환원당, 아미노산, 방향족 천연 고분자, 다관능 알데히드, 열경화, 분무, 결속

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2013-0287993 A1 (GEORGIA-PACIFIC CHEMICALS LLC) 2013.10.31 요약; 청구항 1, 9, 14, 16-18; 단락 [0026], [0036], [0070], [0076]-[0077], [0098], [0113] 참조.	1-10
Y	JP 2012-036369 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 2012.02.23 요약; 청구항 1, 4, 6, 9-10; 단락 [0001], [0020], [0047], [0049], [0059] 참조.	1-10
A	WO 2008-089847 A1 (KNAUF INSULATON LIMITED) 2008.07.31 요약; 청구항 1, 15-17; 페이지 12-13 참조.	1-10
A	US 8708162 B2 (SHOOSHTARI, K. A. 등) 2014.04.29 요약; 단락 [0017]-[0025] 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0017672 A (크나우프 인설레이션 게엠베하) 2014.02.11 요약; 단락 [0010]-[0077] 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 08일 (08.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 08일 (08.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2013-0287993 A1	2013/10/31	AU 2013-251684 A1 CA 2871486 A1 CN 104349878 A MX 2014013120 A WO 2013-163245 A1	2014/11/20 2013/10/31 2015/02/11 2015/05/12 2013/10/31
JP 2012-036369 A	2012/02/23	AU 2011-201851 A1 AU 2011-201851 B2 BR PI1101891 A2 CA 2736689 A1 CA 2736689 C CN 102304342 A CN 102304342 B CN 102329582 A CN 102329582 B CZ 20110225 A3 EP 2386394 A1 JP 05616277 B2 US 2011-0263757 A1 US 8883886 B2	2011/11/10 2013/02/21 2012/10/02 2011/10/22 2013/12/31 2012/01/04 2015/07/22 2012/01/25 2015/08/19 2013/01/23 2011/11/16 2014/10/29 2011/10/27 2014/11/11
WO 2008-089847 A1	2008/07/31	BR PI0721232 A2 CN 101720341 A CN 101720341 B EP 2108026 A1 US 2010-0087571 A1 US 2014-0116291 A1 US 2015-0152266 A1 US 2015-0267055 A1 US 8501838 B2 US 8901208 B2	2013/01/01 2010/06/02 2013/06/12 2009/10/14 2010/04/08 2014/05/01 2015/06/04 2015/09/24 2013/08/06 2014/12/02
US 8708162 B2	2014/04/29	CA 2770101 A1 CA 2770101 C CA 2770206 A1 CA 2770206 C DK 2467519 T3 EP 2464770 A1 EP 2464771 A1 EP 2464771 B1 EP 2464772 A1 EP 2464772 B1 EP 2464773 A1 EP 2467519 A1 EP 2467519 B1 EP 2467520 A1 EP 2467520 B1 EP 2467521 A1 EP 2467522 A1	2011/02/17 2014/10/28 2011/02/17 2014/06/03 2014/01/27 2012/06/20 2012/06/20 2013/12/25 2012/06/20 2013/12/25 2012/06/20 2012/06/27 2013/12/25 2012/06/27 2014/10/08 2012/06/27 2012/06/27

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2011-0039111 A1	2011/02/17
		US 2011-0040010 A1	2011/02/17
		US 2011-0042302 A1	2011/02/24
		US 2011-0042303 A1	2011/02/24
		US 2011-0045966 A1	2011/02/24
		US 2011-0046271 A1	2011/02/24
		US 2012-0156953 A1	2012/06/21
		US 2012-0156954 A1	2012/06/21
		US 2014-0158288 A1	2014/06/12
		US 2015-0210901 A1	2015/07/30
		US 8372900 B2	2013/02/12
		US 8377564 B2	2013/02/19
		US 8651285 B2	2014/02/18
		US 8940854 B2	2015/01/27
		US 9068286 B2	2015/06/30
		US 9365963 B2	2016/06/14
		WO 2011-019590 A1	2011/02/17
		WO 2011-019593 A1	2011/02/17
		WO 2011-019597 A1	2011/02/17
		WO 2011-019598 A1	2011/02/17
		WO 2011-022222 A1	2011/02/24
		WO 2011-022224 A1	2011/02/24
		WO 2011-022224 A8	2011/02/24
		WO 2011-022226 A1	2011/02/24
		WO 2011-022227 A1	2011/02/24
KR 10-2014-0017672 A	2014/02/11	AU 2006-272595 A1	2007/02/01
		AU 2006-272595 B2	2011/10/20
		AU 2006-272595 C1	2014/08/28
		CA 2615780 A1	2007/02/01
		CN 101287788 A	2008/10/15
		CN 101287788 B	2012/09/19
		CN 102766423 A	2012/11/07
		CN 102766423 B	2015/10/28
		CN 105176461 A	2015/12/23
		EP 1919999 A2	2008/05/14
		EP 2433983 A1	2012/03/28
		EP 2574639 A2	2013/04/03
		EP 2574639 A3	2016/06/15
		EP 2574640 A2	2013/04/03
		EP 2574640 A3	2016/06/15
		EP 2574641 A2	2013/04/03
		EP 2574641 A3	2016/06/15
		JP 05455169 B2	2014/03/26
		JP 05628889 B2	2014/11/19
		JP 2009-503193 A	2009/01/29
		JP 2013-064151 A	2013/04/11
		JP 2014-088580 A	2014/05/15
		JP 2015-172207 A	2015/10/01
		KR 10-1328896 B1	2013/11/13

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-1410624 B1	2014/06/20
KR 10-2015-0013955 A	2015/02/05
TW I389996 B	2013/03/21
US 2007-0027283 A1	2007/02/01
US 2007-0123679 A1	2007/05/31
US 2007-0123680 A1	2007/05/31
US 2007-0142596 A1	2007/06/21
US 2010-0130649 A1	2010/05/27
US 2011-0135937 A1	2011/06/09
US 7655711 B2	2010/02/02
US 7772347 B2	2010/08/10
US 7807771 B2	2010/10/05
US 7888445 B2	2011/02/15
US 7947765 B2	2011/05/24
WO 2007-014236 A2	2007/02/01
WO 2007-014236 A3	2007/04/12