

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10731

(P2004-10731A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 167/06</b>	C09J 167/06	2B200
<b>B27D 1/04</b>	B27D 1/04	2B260
<b>B27N 3/00</b>	B27N 3/00	4J027
// <b>C08F 299/06</b>	C08F 299/06	4J040

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-164930 (P2002-164930)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成14年6月5日(2002.6.5)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	河辺 邦康 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	山口 高司 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		Fターム(参考)	2B200 CA20 HA03 2B260 BA07 BA15 DA09 DA17 DB02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグノセルロース用接着剤

(57) 【要約】

【課題】ホルムアルデヒドを放散せず、熱プレス成形時等に熱板への融着が極めて少ない、優れた強度及び耐水性を発揮し得るリグノセルロース用の接着剤、及び該接着剤を用いてリグノセルロース系材料を成形した成形体を提供すること。

【解決手段】結晶性不飽和ポリエステル系樹脂〔(A)成分〕とラジカル発生剤〔(B)成分〕を含有してなるリグノセルロース用接着剤、該リグノセルロース用接着剤を用いてリグノセルロース系材料を成形してなるリグノセルロース成形体。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

結晶性不飽和ポリエステル系樹脂〔(A)成分〕とラジカル発生剤〔(B)成分〕を含有してなるリグノセルロース用接着剤。

**【請求項 2】**

結晶性不飽和ポリエステル系樹脂〔(A)成分〕の融点が 80 ~ 150 である請求項 1 記載のリグノセルロース用接着剤。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 記載のリグノセルロース用接着剤を用いてリグノセルロース系材料を成形してなるリグノセルロース成形体。

10

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、リグノセルロース用接着剤及び該接着剤を用いたリグノセルロース成形体に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

リグノセルロース又はこれを含む材料（例えば、樹皮を含めた木材を粒状、粉状、繊維状、ストランド状、チップ状、フレーク状、単板形状等に加工したもの）を用いてパーティクルボードやファイバーボードその他合板等を成形する際には、硬化型の接着剤として尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等が使用されている。

20

**【0003】**

これらの接着剤は、安価であり、成形品の強度を高めることができるものの、成形時あるいは成形後に生成し、放散するホルムアルデヒドの人体に対する有害性が指摘されている。

**【0004】**

これに対し、ホルムアルデヒドを放射しない有機イソシアネート系化合物を用いたイソシアネート系接着剤が知られている（特開平 11 - 189760 号公報、特開 2001 - 271051 号公報）。しかし、これらの接着剤は、いずれも水と反応させて成形を行うため、基材の水分管理を厳密に行わないと所望の硬度を有する成形体を得られない、圧熱（熱プレス）成形する場合に熱板に接着剤が融着するという問題がある。

30

**【0005】**

したがって、ホルムアルデヒドを放散せずに、厳密な水分管理が不要で熱プレス成形時に熱板に融着が極めて少なく、成形品の十分な強度及び耐水性を有する接着剤の開発が望まれている。

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、ホルムアルデヒドを放散せず、熱プレス成形時等に熱板への融着が極めて少ない、優れた強度及び耐水性を発揮し得るリグノセルロース用の接着剤、及び該接着剤を用いてリグノセルロース系材料を成形した成形体を提供することを課題とする。

40

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、結晶性不飽和ポリエステル系樹脂〔(A)成分〕とラジカル発生剤〔(B)成分〕を含有してなるリグノセルロース用接着剤、並びに該リグノセルロース用接着剤を用いてリグノセルロース系材料を成形してなるリグノセルロース成形体に関する。

**【0008】****【発明の実施の形態】**

本発明において、リグノセルロース系材料としては、リグノセルロース又はこれを含む材料、例えば、樹皮を含めた木材を粒状、粉状、繊維状、ストランド状、チップ状、フレーク状、単板形状等に加工したもの等が挙げられる。

50

## 【0009】

本発明のリグノセルロース用接着剤においては、結晶性不飽和ポリエステル系樹脂〔(A)成分〕とラジカル発生剤〔(B)成分〕が含有されている点に、大きな特徴がある。通常、リグノセルロース系材料は成形する際、含水していることが多く、そのため200程度に加熱プレスしても、水がある程度蒸発するまでは、基材の実温は水の沸点を越えない。よって、短い時間で成形するには、100付近で熔融、硬化できる系が望ましいが、本発明のリグノセルロース用接着剤は、(A)成分及び(B)成分を用いることにより、短時間の加熱によって硬化でき、リグノセルロース系材料を接着することができる。また、得られた成形体は優れた強度及び耐水性を示し、しかも人体に有害であるとされているホルムアルデヒド等を発生しないという優れた効果を発現する。

10

## 【0010】

本発明において結晶性不飽和ポリエステル系樹脂とは、示差走査熱量計(DSC)による測定で融点を示す吸熱ピークを有する不飽和ポリエステルをいう。この吸熱ピークは、セカンドスキャンでも消滅しない。なお、セカンドスキャンとは、結晶性不飽和ポリエステル系樹脂を200まで、10/分で等速昇温した後、0まで急冷し、再度同じ速度で200まで昇温した後で行うDSCによる測定をいう。

## 【0011】

かかる結晶性不飽和ポリエステル系樹脂の融点は、80~150が好ましく、90~130がより好ましく、95~110が更に好ましい。該融点は、添加剤の種類によらず、常温でも凝集しない観点から、80以上が好ましく、また、短時間で、十分な硬化・接着を行うことができる観点から、150以下が好ましい。

20

## 【0012】

結晶性不飽和ポリエステル系樹脂としては、付加重合性不飽和結合を有するポリエステルで、融点を有するポリエステルであれば特に限定はなく、例えば、3価以上の単量体を用いて非線型化させても結晶性を維持できればよい。また、アミノ基を有する単量体を少量(カルボン酸成分100モルに対して10モル以下が好ましい)用いて変性させた結晶性不飽和ポリエステル系樹脂、例えば、結晶性を有し、付加重合性不飽和結合を有するポリエステルポリアミドも本発明の範囲に含まれるものとする。

## 【0013】

当該結晶性不飽和ポリエステル系樹脂の原料単量体としては、必須成分として付加重合性不飽和結合を有する単量体が挙げられる。その例としては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられ、好ましくはフマル酸である。かかる単量体は、結晶性不飽和ポリエステル系樹脂の酸性単量体中、3重量%以上、特に50重量%以上、更には70重量%以上であることが、成形体の強度を確保するのに好ましい。

30

## 【0014】

また、前記結晶性不飽和ポリエステル系樹脂のその他の原料単量体としては、特に制限はなく、公知の2価以上のアルコール成分と、2価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等のカルボン酸成分が用いられる。

## 【0015】

好ましい2価のアルコール成分は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールAのアルキレン(炭素数2又は3)オキサイド付加物(平均付加モル数1~16)、水素添加ビスフェノールA等である。好ましくは1,4-ブタンジオールとビスフェノールAのアルキレン(炭素数2又は3)オキサイド付加物(平均付加モル数1~16)、特に1,4-ブタンジオールの含有量がアルコール成分中50重量%以上であるものが好ましい。

40

## 【0016】

好ましい3価以上のアルコール成分は、ソルビトール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロルプロパン等である。

## 【0017】

また、2価のカルボン酸成分としては、前記のフマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸の

50

他に、各種ジカルボン酸、これらの酸の無水物及びアルキル（炭素数1～12）エステル等が挙げられ、好ましくは、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸、特に好ましくはアジピン酸である。

【0018】

好ましい3価以上のカルボン酸成分は、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）及びその酸無水物、アルキル（炭素数1～12）エステル等である。

【0019】

これらの単量体混合物を好ましくは窒素雰囲気中150～250℃で5～20時間反応させ、また必要に応じて減圧反応を行うことにより結晶性不飽和ポリエステル系樹脂が得られる。なお、分子量調整のために1価のアルコール成分又はカルボン酸成分を、反応を促進させるためにジブチルスズオキサイド等の通常使用されているエステル化触媒や、ゲル化防止用にヒドロキノン等の重合禁止剤等を適宜使用してもよい。不飽和ポリエステルポリアミドを形成するためには、上記酸、アルコール成分の他にアミノ基を有する単量体を用いることができる。アミン系単量体としては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸、アミノアルコール、ラクタム等が挙げられ、好ましくはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン及びε-カプロラクタムである。

10

【0020】

また、前記結晶性不飽和ポリエステル系樹脂中の付加重合性不飽和結合を重合させるラジカル発生剤〔(B)成分〕としては、過氧化物系開始剤、過硫酸物系開始剤、アゾ系開始剤等が用いられる。好ましくは過氧化物系開始剤、過硫酸物系開始剤、特に好ましくは過酸化物系開始剤が用いられる。その例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジクミルパーオキシド、1, 3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。また、このラジカル発生剤の半減期としては、リグノセルロース用接着剤の保存性安定性等を考慮し、40℃で7日以上であることが好ましく、成形時間を長くさせないように250℃で10分以内であることが望ましい。

20

【0021】

また、必要に応じて、ジアリルフタレートプレポリマー等の常温固体で低臭気の硬化助剤、アミドワックス、合成ワックス、ラテックス、脂肪酸金属塩等の離型剤、小麦粉、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等のフィラー等の公知の添加剤、増量剤を用いてもよい。

30

【0022】

また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイソブチレン等の、過酸化物により、水素引き抜き後、ラジカルを発生するポリマーを低臭気の硬化助剤として併用してもよい。なお、スチレン等の臭気の強い液状モノマーは、不使用が好ましい。

【0023】

本発明において、各成分の含有量は、得られる成形体の強度が実用上十分な程度であれば特に限定されない。結晶性不飽和ポリエステル系樹脂〔(A)成分〕とラジカル発生剤〔(B)成分〕の重量比〔(A)/(B)〕は、100/0.1～100/20が好ましく、さらに好ましくは100/0.5～100/10である。前記重量比において、(A)成分100に対する(B)成分の比率は、未硬化部分が少なくなるという観点から、0.1以上であることが好ましく、また、架橋密度が大きくなり、成形体の強度が増大するという観点から、20以下であることが好ましい。

40

【0024】

また、硬化助剤、離型剤、増量剤等の添加剤のリグノセルロース用接着剤中の含有量としては、所望の効果が発揮される程度であれば特に限定されない。

【0025】

上記の各成分を、成形体の強度分布が一様になるように、好ましくは予め300μm（ミクロン）以下、より好ましくは50～200μmの平均粒子径に粉碎後、家庭用ミキサー

50

、ヘンシェルミキサ - 、流動層等で混合し、本発明のリグノセルロース用接着剤を得ることができる。また、不飽和ポリエステル系樹脂粉体、ラジカル発生剤等に、界面活性剤等の分散助剤を添加して水分散体として用いても良い。

**【0026】**

本発明のリグノセルロース成形体は、前記リグノセルロース用接着剤を用いてリグノセルロース系材料を成形して得られる。例えば、リグノセルロース用接着剤が粉体であれば、粉末状、チップ状の木材等のリグノセルロース系材料とブレンダー等で混合し、あるいは、シート状、ブロック状の木材等のリグノセルロース系材料上に散布し、成形に供される。また、リグノセルロース用接着剤が水に分散されている場合、該接着剤をリグノセルロース系材料にスプレーやコーターにより塗布する等によって付着させることができる。

10

**【0027】**

その後、接着剤が付着したリグノセルロース系材料を、必要に応じて、仮接着、もしくはフォーミングし、熱圧接着させることにより、ボード、積層板、任意形状の成形体、集成材等のリグノセルロース成形体を得ることができる。

**【0028】**

また、本発明のリグノセルロース用接着剤は、セメント、モルタル等の無機質とリグノセルロース系材料との接着や、セルロース系製品とリグノセルロース系材料との接着にも好適に使用することができる。

**【0029】**

本発明のリグノセルロース用接着剤の使用量は、目的とする成形体の種類等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、リグノセルロース系材料100重量部に対して、固形分量で0.5~20重量部、好ましくは1.0~15重量部である。

20

**【0030】**

また、リグノセルロース用接着剤を付着させた後の接着温度は、100~200、好ましくは110~190であることが接着性の観点から望ましい。

**【0031】**

以上のようにして得られるリグノセルロース成形体は、例えば、床材、壁材、ドア材、防音材、断熱材、畳心材、家具部材、自動車用部材として好適に使用される。

**【0032】****【実施例】**

以下、部は重量部を表わすものとする。

30

**ポリエステル製造例1**

1, 4 - ブタンジオール810部、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物(平均付加モル数: 2.1)325部、フマル酸1044部、アジピン酸175部、ジブチルスズオキシド5部と共に、窒素雰囲気下にて160で4時間反応させた。その後200まで昇温後常圧にて1時間、9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は融点107の結晶性不飽和ポリエステルで、その後、平均粒子径100 $\mu$ mになるように粉碎を行った。当該樹脂をポリエステル1とする。尚、融点はセイコー電子社製「DSC210」により、10/分の昇温条件にて測定し、接線法で求めた。

**【0033】****ポリエステル製造例2**

1, 4 - ブタンジオール840部、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物(平均付加モル数: 2.1)235部、フマル酸1218部、及びジブチルスズオキシド6部を窒素雰囲気下にて、160で4時間反応させた。その後200まで昇温後常圧にて1時間と9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は融点118の結晶性不飽和ポリエステルで、その後、平均粒子径100 $\mu$ mになるように粉碎を行った。当該樹脂をポリエステル2とする。

40

**【0034】****ポリエステル製造例3**

エチレングリコール930部、フマル酸1740部を窒素雰囲気下にて160で4時間

50

反応させた。その後200℃まで昇温後常圧にて1時間、9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は融点104℃の結晶性不飽和ポリエステルで、その後、平均粒子径100μmになるように粉碎を行った。当該樹脂をポリエステル3とする。

【0035】

なお、得られたポリエステル1、2、3は、いずれもセカンドスキャンしても消滅しない明確な吸熱ピークを有していた。セカンドスキャンは、前記のようにして行なった。

【0036】

実施例1~3

(A)成分としてポリエステル1、2、3、(B)成分として過酸化物系ラジカル発生剤であるジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート(商品名「カヤエステルHTP-65W」、化薬アクゾ社製)、さらにフィッシュアトロプシユワックス(商品名「C-105」サゾール社製)を表1に示す割合で、家庭用ミキサーを用いて混合し、リグノセルロース用接着剤を処方した。

10

【0037】

成形用リグノセルロース系材料としてラワン木片をリングフレイカー(刃出し0.6mm)で切削し、ふるい(目開き6mm)を用い、ふるい上の配向性削片とふるい下の小削片を得た。次に配向性削片と小削片をそれぞれ含水率8%になるまで、熱風オーブン中で乾燥した。次に、配向性削片1.08kgをブレンダーに投入し、上記リグノセルロース用接着剤60gを添加混合し、成形用内層材とした。同様に、小削片1.08kgに、上記リグノセルロース用接着剤90gを添加混合し、成形用表層材とした。

20

【0038】

次に、縦10cm×横25cmの型枠に成形用表層材50g、成形用内層材50g、成形用表層材50gの順に入れて型押しして、成形前駆体を形成した。

【0039】

次に、上下板温度を200℃に加熱したホットプレス機に上記成形前駆体を挿入し、その両側に1.2cm角の鉄製スパーサ棒を設置し、温度200℃、圧力25kgf/cm<sup>2</sup>、時間4分の条件で熱圧し、木質ボード(パーティクルボードタイプ)を作製した。ボードは熱板に融着しなかった。

【0040】

得られたボードサンプルの曲げ強度、厚さ水膨潤率及びホルムアルデヒドの検出を以下の方法に準じて調べた。その結果を表1に示す。なお、実施例1~3で得られたボードサンプルは、いずれもホットプレス機からの離型性に優れたものであった。また、ホットプレス機の熱板には接着剤の融着が見られなかった。

30

【0041】

(1)曲げ強度

JIS A5905に準じて測定。

(2)厚さ水膨潤率

ボードサンプルを25℃の水に24時間浸漬する前の厚さ(t<sub>1</sub>)と、浸漬後の厚さ(t<sub>2</sub>)を測定し、式：

$$[\text{厚さ水膨潤率}(\%)] = [(t_2 - t_1) / t_1] \times 100$$

40

にしたがって求める。

【0042】

(3)ホルムアルデヒドの検出

ボードサンプルについて、JIS A 5908に規定する方法により、ホルムアルデヒド放散量の測定を行い、0.05ppm以下の値の場合の評価を○とし、0.05ppmを超える値の場合の評価を×とする。

【0043】

【表1】

番号	リグノセルロース用接着剤 (重量部)						成形体の 曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )	成形体の 厚さ水膨潤率 (%)	ホルムアルデヒド の検出
	(A)成分			(B)成分	ワックス 「C-105」				
	ポリエステル1	ポリエステル2	ポリエステル3						
実施例 1	100	—	—	3	1	60	8.5	○	
2	—	100	—	5	1	50	9.0	○	
3	—	—	100	5	1	55	8.4	○	

10

## 【0044】

表1に示された結果から、各実施例で得られたリグノセルロース用接着剤を用いた場合には、成形時間が短くても、ホルムアルデヒドを放散せず、熱プレス成形時に熱板への融着が極めて少なく、曲げ強度に優れ、厚さ水膨潤率が小さく耐水性に優れた成形体を得ることができることがわかる。

## 【0045】

## 【発明の効果】

本発明のリグノセルロース用接着剤は、ホルムアルデヒドを放散しないので、人体に対する安全性に優れ、リグノセルロース系材料に対して優れた強度及び耐水性を与えるという優れた効果が奏される。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AB02 AB07 AB08 AB18 CB03 CD09  
4J040 ED111 ED121 HA256 HB41 HC14 KA12 LA02 LA06 LA07 LA08  
MA09