

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-534728

(P2017-534728A)

(43) 公表日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 3/02 (2006.01)	C O 8 L 3/02	4 G 1 1 2
C O 4 B 28/14 (2006.01)	C O 4 B 28/14	4 J 0 0 2
C O 4 B 24/38 (2006.01)	C O 4 B 24/38 Z	
C O 4 B 24/16 (2006.01)	C O 4 B 24/16	
C O 4 B 24/22 (2006.01)	C O 4 B 24/22 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-522029 (P2017-522029)
 (86) (22) 出願日 平成27年10月23日 (2015.10.23)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月20日 (2017.6.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/074619
 (87) 国際公開番号 W02016/062867
 (87) 国際公開日 平成28年4月28日 (2016.4.28)
 (31) 優先権主張番号 14190058.9
 (32) 優先日 平成26年10月23日 (2014.10.23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレハブ建築材料の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法及び石膏含有発泡プレハブ建築材料に関する。

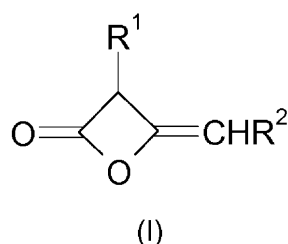
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性アルキルケテンダイマー分散液であって、

(a) 式 (I)

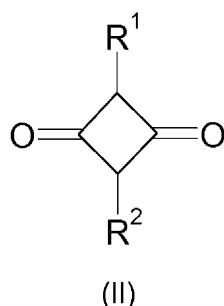
【化 1】



10

及び／又は式 (II)

【化 2】



20

(式中、

R^1 及び R^2 は 10～24 個の炭素原子を含む同一又は異なる炭化水素基である)
のアルキルケテンダイマー；

(b) 0.05～1 質量%の範囲の窒素含有率並びに 10%w/w 水溶液中で約 10 mPa s～約 500 mPa s の範囲のブルックフィールド粘度 (20℃；スピンドル 61 又は 62；12 rpm) を有する少なくとも 1 種の乳化剤、前記乳化剤はデンプン、セルロース、デンプン誘導体又はセルロース誘導体からなる群から選択される；

30

(c) フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物又はナフタレンスルホン酸、フェノール、ホルムアルデヒド及び尿素の縮合生成物、ここで、前記スルホン酸基は任意にプロトン化若しくは脱プロトン化された形で又は部分的プロトン化若しくは部分的脱プロトン化された形で存在してよい；

を含み、

－5～－150 $\mu\text{eq/g}$ の範囲の電荷密度を有する、前記分散液。

【請求項 2】

40

－10～－120 $\mu\text{eq/g}$ 、特に－20～－100 $\mu\text{eq/g}$ の範囲の電荷密度を有する請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の乳化剤が 0.2～0.8 質量%の範囲の窒素含有率を有する、請求項 1 又は 2 に記載の分散液。

【請求項 4】

少なくとも 1 種の脂肪アルコールアルコキシレート、脂肪アミンアルコキシレート又は脂肪酸アルコキシレートを更に含む請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の分散液。

【請求項 5】

前記脂肪アルコールアルコキシレートが 10～30 個のエチレンオキシド基を有する C

50

8 ～ C₁₈ アルカノールエトキシレートである、請求項 4 に記載の分散液。

【請求項 6】

ワックスを更に含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の分散液。

【請求項 7】

石膏半水和物又は無水石膏又はそれらの混合物を更に含む石膏組成物の形の請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の分散液。

【請求項 8】

前記石膏半水和物又は無水石膏が α 型半水和物、α / β 型半水和物、β 型半水和物、天然無水石膏、合成無水石膏、煙道ガス脱硫から得られる無水石膏、及び / 又はそれらの 2 種以上の混合物から選択される、請求項 7 に記載の分散液。

10

【請求項 9】

水性フォームを更に含む請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の分散液。

【請求項 10】

約 50 ～ 300 g / l、特に 60 ～ 250 g / l の密度を有するフォームが使用される、請求項 9 に記載の分散液。

【請求項 11】

前記フォームが、石膏半水和物又は無水石膏 1 kg 当たり 0.01 g ～ 2 g の界面活性剤から得られる、請求項 10 に記載の分散液。

【請求項 12】

石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法であって、
(a) 請求項 9 から 11 までのいずれか 1 項に規定される石膏組成物を用意する工程；及び
(b) 前記石膏組成物を形成し、任意に硬化及び乾燥させて前記発泡プレハブ建築材料を得る工程
を含む、前記製造方法。

20

【請求項 13】

前記石膏組成物を、前記式 (I) 又は (II) のアルキルケテンダイマーを前記分散液の成分 (b) 及び (c) に添加し、次に前記フォームを添加することによって得ることができる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記アルキルケテンダイマーを水性分散液の形で使用する、請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 15】

前記水性アルキルケテン分散液が、分散液の総質量を基準として 1 ～ 60 質量 % のケテンダイマーを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記石膏半水和物又は無水石膏の質量を基準として、0.02 ～ 8.0 質量 %、特に 0.1 ～ 5 質量 % の前記アルキルケテンダイマーを使用する、請求項 12 から 15 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 7 から 11 までのいずれか 1 項に記載の水性分散液で疎水化された石膏体を含むプレハブ構造化学建築材料、特に石膏含有発泡プレハブ建築材料。

40

【請求項 18】

請求項 7 から 11 までのいずれか 1 項に従って得られる石膏含有プレハブ建築材料。

【請求項 19】

前記石膏体が 0.4 ～ 1.1 kg / dm³、好ましくは 0.4 ～ 0.9 kg / dm³、更に好ましくは 0.5 ～ 0.8 kg / dm³ のコア密度を有する、請求項 17 又は 18 に記載の建築材料。

【請求項 20】

石膏プラスターボードパネル、石膏ファイバーボードパネル、石膏含有ウォールボードパネル、及び石膏含有成形品から選択される請求項 17 から 19 までのいずれか 1 項に記

50

載の建築材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プレハブ建築材料、特に石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法、及びプレハブ建築材料を調製するための分散液に関する。

【0002】

建設産業は多くの様々な石膏含有建築材料を使用する。石膏含有建築材料としては、石膏、例えば塊石膏（スタッコ石膏）、モルタル石膏、機械石膏漆喰、漆喰塗り石膏、接着石膏、接合石膏、充填石膏、スタッコ石膏、絶縁石膏、床用石膏、混合済みプラスター石膏、及び模造大理石が挙げられる。石膏含有建築材料は更に、石膏含有既製構造構成要素、例えば石膏プラスターボードパネル、石膏ファイバーボードパネル、石膏含有ウォールボードパネル、断熱石膏パネル、石膏レンガ及び石膏含有成型品を含む。

10

【0003】

多くの石膏含有建築材料は、水への曝露時に安定性のみ制限される。この制限された安定性は、固化した石膏の水溶性に起因する。従って、屋外の領域では、石膏は含浸した形で使用される。屋内の領域では、浴室やセラーなどの濡れた密閉空間において、他の建築材料が優先的に使用される。

【0004】

工業的には、疎水化により石膏含有建築材料の水に対する安定性が高まる。これは疎水化剤で処理されている石膏含有建築材料又はその表面を含む。記載された疎水化剤は、アルキルケテンダイマー分散液（国際公開第01/81678号（WO 01/81678）、米国特許第6,165,259号明細書（US 6,165,259）、国際公開第97/35068号（WO 97/35068））、ワックスエマルジョン（国際公開第2010/053494号（WO 2010/053494）、国際公開第2004/108625号（WO 2004/108625）、国際公開第2004/033581号（WO 2004/033581））を含み、これらは更にポリビニルアルコール（米国特許第2010/0116406号明細書（US 2010/0116406 A1）、米国特許第3935021号明細書（US 3935021）、米国特許第5437722号明細書（US 5437722））又はスチレン（メタ）アクリル酸コポリマー（国際公開第00/63294号（WO 00/63294 A1））又はアニオン性及び非イオン性表面活性物質の組み合わせ（国際公開第99/35103号（WO 99/35103 A1））を含んでいてもよい。また、疎水化剤として撥水性有機ケイ素化合物も記載されている（独国特許第1223287号明細書（DE 1223287）、米国特許第5814411号明細書（US 5814411））。

20

30

【0005】

石膏含有既製構造構成要素に組み込まれた繊維材料の疎水化を目的とした方法も開示されている。この内容に記載された疎水化剤としては、特にケテンダイマー、アルキルコハク酸又はアルキレンコハク酸誘導体、ポリマーベースサイズの、硫酸アルミニウムミョウバン、及び有機ケイ素化合物（国際公開第2010/112197号（WO 2010/112197））、及びケテンダイマー、アルケニルコハク酸無水物、及びステアリン酸（国際公開第02/28795号（WO 02/28795））が挙げられる。米国特許第4,470,877号明細書（US 4,470,877）によれば、硫酸カルシウム二水和物を充填した石膏ボード紙の内部サイジング剤として、アルキルケテンダイマーが使用される。国際出願PCT/EP2014/058474号（PCT/EP2014/058474）は、石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法、及びこの方法によって得られる石膏含有発泡プレハブ建築材料を開示する。

40

【0006】

先行技術に記載される薬剤には欠点がある。例えば、ワックスなどの特定の疎水化剤は計量可能ではなく、脂肪酸誘導体などの他の疎水化剤は浸出に敏感である。ファサード用の無水石膏結合建築材料は、粉末状のオレイン酸塩又はステアリン酸塩などの脂肪酸塩を用いて疎水化される。しかしながら、特に雨や霜の影響で、脂肪酸塩が溶脱して分解される。

50

【0007】

所望の疎水性を設定するために多量の疎水化剤を石膏に加えなければならない場合、このことは他の製品特性、例えば強度に悪影響を及ぼし得る。従って所望の疎水性は、他の製品特性とは無関係に設定することができない。

【0008】

先行技術から知られる方法は、先行技術の発泡プレハブ建築材料を疎水化し、それらを耐水性にするために十分ではない。ワックスは高希釈で且つ多量に使用されなければならないが、シロキサンは一般に消泡作用を示し、その結果、フォームの細孔構造が悪影響を受けることがある。

【0009】

従って、本発明が基づく課題は、疎水性が増大した石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法を提供することである。本発明が基づく更なる課題は、最小量の疎水化剤を使用して疎水性を高める石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法を提供することである。本発明が基づく別の課題は、水分に曝されると少量の水しか吸収しない石膏含有発泡プレハブ建築材料を提供することである。更に、前記方法は単純でなければならず且つプロセスパラメータの変更を必要とすべきではない。本発明が基づく別の課題は、高強度を有する疎水化石膏含有発泡プレハブ建築材料を提供することである。

【0010】

驚くべきことに、これらの課題は、アルキルケテンダイマー、窒素含有乳化剤及びホルムアルデヒド縮合生成物を含む分散液、並びに前記分散液に石膏半水和物又は無水石膏を接触させることによる石膏含有発泡プレハブ建築材料（石膏含有発泡既製構造構成要素）の製造方法によって達成される。

【0011】

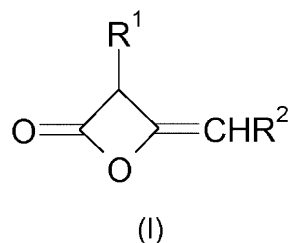
従って、本発明は、石膏含有発泡プレハブ建築材料（石膏含有発泡既製構造構成要素）の製造方法に関する。

【0012】

本発明の実施形態は以下の通りである：

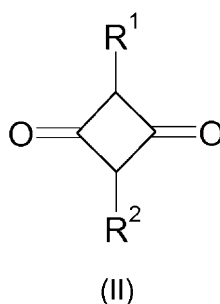
1. 石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法であって、
 - (i) (a) 式 (I)

【化1】



及び／又は式 (II)

【化2】



10

20

30

40

50

(式中、

R^1 及び R^2 は 10 ～ 24 個の炭素原子を含む同一又は異なる炭化水素基である)
のアルキルケテンダイマー；

(b) デンプン、セルロース、デンプン誘導体又はセルロース誘導体からなる群から選択される 1 質量%以下の窒素含有率を有する少なくとも 1 種の乳化剤；

(c) フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物又はナフタレンスルホン酸、フェノール、ホルムアルデヒド及び尿素の縮合生成物、ここで、前記スルホン酸基は任意にプロトン化若しくは脱プロトン化された形で又は部分的プロトン化若しくは部分的脱プロトン化された形で存在してよい；

を含む水性アルキルケテンダイマー分散液 (AKD 分散液) を用意する工程、
ここで前記分散液は、 $-5 \sim -150 \mu eq/g$ の範囲の電荷密度を有する；

(i i) フォームと石膏半水和物又は無水石膏又はこれらの混合物を加えて、石膏組成物を得る工程、及び

(i i i) 前記石膏組成物を形成し、任意に硬化し且つ乾燥させて発泡プレハブ建築材料を得る工程

を含む、前記石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法。

【0013】

2. 式 I 又は I I の前記炭化水素基が分枝鎖状及び非分枝鎖状の $C_{12} \sim C_{24}$ アルキル又は $C_{12} \sim C_{24}$ アルケニルから選択される、実施形態 1 に記載の方法。

【0014】

3. 前記炭化水素基が分枝鎖状及び非分枝鎖状の $C_{12} \sim C_{24}$ アルキル、更に具体的には分枝鎖状及び非分枝鎖状の $C_{14} \sim C_{20}$ アルキル、更に具体的には分枝鎖状及び非分枝鎖状の $C_{16} \sim C_{18}$ アルキル、例えば、分枝鎖状及び非分枝鎖状の C_{16} アルキル及び分枝鎖状及び非分枝鎖状の C_{18} アルキルから選択される、実施形態 1 又は 2 に記載の方法。

【0015】

4. 前記 AKD 分散液が、少なくとも 1 種の脂肪アルコールアルコキシレート、脂肪アミンアルコキシレート又は脂肪酸アルコキシレートを更に含む、実施形態 1 から 3 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【0016】

5. 前記 AKD 分散液が少なくとも 1 種の脂肪アルコールアルコキシレートを更に含む、実施形態 4 に記載の方法。

【0017】

6. 前記脂肪アルコール及び前記脂肪酸が 8 ～ 18 個の炭素原子を含む、実施形態 4 又は 5 に記載の方法。

【0018】

7. 前記アルコキシレートが $C_2 \sim C_4$ アルコキシレート、特にエトキシレート及び／又はプロポキシレートである、実施形態 4 から 6 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【0019】

8. 前記アルコキシレートが 5 ～ 30 個、特に 10 ～ 20 個のアルコキシ基を含む、実施形態 4 から 7 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【0020】

9. 前記乳化剤がデンプン誘導体である、実施形態 1 から 8 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【0021】

10. 前記乳化剤が 0.05 ～ 1 質量%、特に 0.2 ～ 0.8 質量%の範囲の窒素含有率を有する、実施形態 1 から 9 までのいずれか 1 つに記載の方法。

【0022】

11. 前記乳化剤が約 3 mPa s ～ 約 200 mPa s の範囲、特に約 10 mPa s ～ 約

10

20

30

40

50

200 mPa s又は約10 mPa s～約100 mPa sの範囲の10 % w/w水溶液中のブルックフィールド粘度 (RVDV-I I+PX、スピンドル01、6 rpm、20℃)を有する、実施形態1から10までのいずれか1つに記載の方法。

【0023】

12. 前記AKD分散液を、前記アルキルケテンダイマーを水性前駆体分散液の形で又は固体の形で、特に粉末の形で、成分(b)及び(c)に添加することによって調製する、実施形態1から11までのいずれか1つに記載の方法。

【0024】

13. 前記石膏半水和物又は無水石膏を、固体の形で又は水性懸濁液の形で使用する、実施形態1から12までのいずれか1つに記載の方法。

10

【0025】

14. 前記水性AKD分散液が、分散液の総質量を基準として1～60質量%、好ましくは5～50質量%、より具体的には10～45質量%のケテンダイマーを含む、実施形態1から13までのいずれか1つに記載の方法。

【0026】

15. 前記水性AKD分散液が、分散液の全固形分を基準として1～15質量%、好ましくは1～10質量%、より具体的には2～8質量%の乳化剤を含む、実施形態1から14までのいずれか1つに記載の方法。

【0027】

16. 前記水性AKD分散液が、硫酸アルミニウム、具体的にはケテンダイマーを基準として、0.1～10質量%、好ましくは0.1～7.5質量%、特に0.2～5質量%の硫酸アルミニウムを含む、実施形態1から15までのいずれか1つに記載の方法。

20

【0028】

17. 前記水性AKD分散液が、 $-20\text{ }\mu\text{eq/g}$ ～ $-120\text{ }\mu\text{eq/g}$ 、特に $-30\text{ }\mu\text{eq/g}$ ～ $-100\text{ }\mu\text{eq/g}$ の範囲の電荷密度を有する、実施形態1から16までのいずれか1つに記載の方法。

【0029】

18. ケテンダイマーと前記縮合生成物との質量比が200:1～5:1、特に100:1～10:1の範囲である、実施形態1から17までのいずれか1つに記載の方法。

【0030】

30

19. 前記水性AKD分散液が、分散液の全固形分を基準として0.1～3質量%、好ましくは0.2～2質量%、より好ましくは0.2～1.5質量%の前記脂肪アルコールアルコキシレート、脂肪アミンアルコキシレート又は脂肪酸アルコキシレートを含む、実施形態4から18までのいずれか1つに記載の方法。

【0031】

20. ケテンダイマーと前記脂肪アルコールアルコキシレート、脂肪アミンアルコキシレート又は脂肪酸アルコキシレートとの質量比が500:1～10:1、特に200:1～10:1の範囲である、実施形態4から19までのいずれか1つに記載の方法。

【0032】

21. 前記水性AKD分散液がワックス、特にパラフィンワックスを含む、実施形態1から20までのいずれか1つに記載の方法。

40

【0033】

22. 前記水性AKD分散液が2～40質量%、特に5～30質量%のワックスを含む、実施形態25に記載の方法。

【0034】

23. 前記ケテンダイマーと前記ワックスとの質量比が9:1～1:9の範囲である、実施形態21又は22に記載の方法。

【0035】

24. 前記水性AKD分散液が3～9、好ましくは4～9、特に4～8の範囲のpHを有する、実施形態1から23までのいずれか1つに記載の方法。

50

【0036】

25. 前記水性前駆体ケテンダイマー分散液の分散相が、10 μm 未満、好ましくは5 μm 未満、より好ましくは3 μm 未満、特に2 μm 未満の平均直径を有し、その際、下限が0.5 μm である、実施形態14から23までのいずれか1つに記載の方法。

【0037】

26. 前記水性AKD分散液が有機溶媒を含む、実施形態1から25までのいずれか1つに記載の方法。

【0038】

27. 前記ケテンダイマーを石膏半水和物又は無水石膏の質量を基準として0.02～8質量%、好ましくは0.1～5質量%、より具体的には0.2～3質量%の量で使用する、実施形態1から26までのいずれか1つに記載の方法。

10

【0039】

28. 1種以上の添加剤をAKD分散液に更に添加し、前記添加剤がセルロースエーテル、消石灰、鉱物添加剤、低密度凝集体、繊維、繊維含有構成要素、デンプン、化工デンプン、促進剤、増粘剤、遅延剤、空気連行剤(air entrainer)、発泡剤、消泡添加剤、膨潤剤、充填剤、ポリアクリレート、分散剤、可塑剤、超吸収剤、及び安定剤から選択される、実施形態1から27までのいずれか1つに記載の方法。

【0040】

29. 前記1種以上の添加剤が繊維及び繊維含有構成要素から選択される、実施形態28に記載の方法。

20

【0041】

30. 前記添加剤を工程(i i)中に又は工程(i i)後に添加する、実施形態28又は29に記載の方法。

【0042】

31. 石膏半水和物又は無水石膏が、 α 型半水和物、 α/β 型半水和物、 β 型半水和物、煙道ガス脱硫又は天然源から得られる無水石膏、天然無水石膏、合成無水石膏及び／又はそれらの2つ以上の混合物から選択される、実施形態1から30までのいずれか1つに記載の方法。

【0043】

32. 石膏が β 型半水和物、煙道ガス脱硫又は天然源から得られる無水石膏、及び／又はそれらの混合物から選択される、実施形態31に記載の方法。

30

【0044】

33. 50～300 g/l、好ましくは60～250 g/lの密度を有する水性フォームを使用する、実施形態1から32までのいずれか1つに記載の方法。

【0045】

34. 界面活性剤ベースの、好ましくはアニオン性、非イオン性又は両性の界面活性剤ベースの水性フォーム及び／又はそれらの混合物を使用する、実施形態1から33までのいずれか1つに記載の方法。

【0046】

35. $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アルキルサルフェート又は $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アルキルサルフェートをベースとする水性フォームを使用する、実施形態34に記載の方法。

40

【0047】

36. 前記フォームの量が、界面活性剤の量が石膏半水和物又は無水石膏1 kg当たり、2 g以下、好ましくは0.01 g～1 gとなるような量である、実施形態1から35までのいずれか1つに記載の方法。

【0048】

37. 石膏含有発泡プレハブ建築材料が、0.4～1.1 kg/dm³、好ましくは0.4～0.9 kg/dm³、更に好ましくは0.5～0.8 kg/dm³のコア密度を有する、実施形態1から36までのいずれか1つに記載の方法。

【0049】

50

38. 前記ケテンダイマーで処理された石膏半水和物又は無水石膏に熱処理を施す、実施形態1から37までのいずれか1つに記載の方法。

【0050】

39. 熱処理を40～110℃、より具体的には50～100℃、好ましくは60～90℃の範囲の温度で行う、実施形態38に記載の方法。

【0051】

40. 前記石膏半水和物又は無水石膏をAKD分散液又はその一部と混合し、次に水性フォームを混合物に添加する、実施形態1から39までのいずれか1つに記載の方法。

【0052】

41. 前記石膏半水和物又は無水石膏を水性フォーム又はその一部と混合し、ケテンダイマーを前記混合物に添加する、実施形態1から43までのいずれか1つに記載の方法。

10

【0053】

42. 前記水性AKD分散液が硫酸アルミニウムを含む、実施形態1から41までのいずれか1つに記載の方法。

【0054】

43. 前記水性AKD分散液が、ケテンダイマーを基準として0.1質量%～10質量%、好ましくは0.1質量%～7.5質量%、特に0.2質量%～5質量%の硫酸アルミニウムを含む、実施形態42に記載の方法。

【0055】

44. 前記AKD分散液を、前記分散液が $-5\mu\text{eq/g} \sim -150\mu\text{eq/g}$ の範囲の電荷密度を有するような量で成分(c)を成分(b)に添加し、次にアルキルケテンダイマーを添加することによって調製する、実施形態1から43までのいずれか1つに記載の方法。

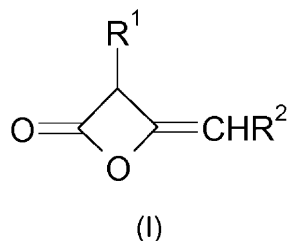
20

【0056】

45. 水性アルキルケテンダイマー分散液（ADK分散液）であって、

(a) 式(I)

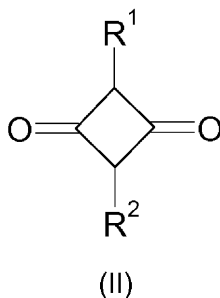
【化3】



30

及び／又は式(II)

【化4】



40

(式中、

R¹及びR²は10～24個の炭素原子を含む同一又は異なる炭化水素基である)
のアルキルケテンダイマー；

50

(b) デンプン、セルロース、デンプン誘導体又はセルロース誘導体からなる群から選択される 1 質量%以下の窒素含有率を有する少なくとも 1 種の乳化剤；

(c) フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物又はナフタレンスルホン酸、フェノール、ホルムアルデヒド及び尿素の縮合生成物、ここで、前記スルホン酸基は任意にプロトン化若しくは脱プロトン化された形で又は部分的プロトン化及び部分的脱プロトン化された形で存在している；

を含み、

$-5 \mu\text{eq/g} \sim -150 \mu\text{eq/g}$ の範囲の電荷密度を有する、前記分散液。

【0057】

46. $-10 \mu\text{eq/g} \sim -120 \mu\text{eq/g}$ 、特に $-20 \mu\text{eq/g} \sim -100 \mu\text{eq/g}$ の範囲の電荷密度を有する、実施形態 45 に記載の分散液。

【0058】

47. 前記少なくとも 1 種の乳化剤が 0.05～1 質量%、特に 0.2～0.8 質量%の範囲の窒素含有率を有し、及び／又は前記乳化剤が約 3～約 200 mPa s の範囲、特に約 10～約 200 mPa s の範囲又は約 10～約 100 mPa s の範囲の 10% w/w 水溶液中のブルックフィールド粘度 (RVDV-III+PX、スピンドル 01、6 rpm、20℃) を有する、実施形態 45 又は 46 に記載の分散液。

【0059】

48. 前記乳化剤が 0.05～1 質量%、特に 0.2～0.8 質量%の範囲の窒素含有率を有する、実施形態 45 から 47 までのいずれか 1 つに記載の分散液。

【0060】

49. 少なくとも 1 種の脂肪アルコールアルコキシレート、脂肪アミンアルコキシレート又は脂肪酸アルコキシレートを更に含む実施形態 1 から 48 までのいずれか 1 項に記載の分散液。

【0061】

50. 脂肪アルコールアルコキシレートが、10～30 個のエチレンオキシド基を有する $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ アルカノールエトキシレートである、実施形態 49 に記載の分散液。

【0062】

51. ワックスを更に含む実施形態 45 から 50 までのいずれか 1 つに記載の分散液。

【0063】

52. 分散液が石膏半水和物又は無水石膏又はそれらの混合物を更に含む石膏組成物の形の実施形態 45 から 51 までのいずれか 1 つに記載の分散液。

【0064】

53. 石膏半水和物又は無水石膏が α 型半水和物、 α/β 型半水和物、 β 型半水和物、天然無水石膏、合成無水石膏、煙道ガス脱硫から得られる無水石膏、及び／又はそれらの 2 種以上の混合物から選択される、実施形態 52 に記載の分散液。

【0065】

54. 水性フォームを更に含む実施形態 45 から 53 までのいずれか 1 つに記載の分散液。

【0066】

55. 約 $50 \text{ g/l} \sim 300 \text{ g/l}$ 、特に $60 \text{ g/l} \sim 250 \text{ g/l}$ の密度を有するフォームが使用される、実施形態 54 に記載の分散液。

【0067】

56. 前記フォームが、石膏半水和物又は無水石膏 1 kg 当たり 0.01 g～2 g の界面活性剤から得られる、実施形態 55 に記載の分散液。

【0068】

57. 分散液の総質量を基準として 1 質量%～60 質量%、好ましくは 5 質量%～50 質量%、より具体的には 10 質量%～45 質量%のケテンダイマーを含む実施形態 45 から 56 までのいずれか 1 つに記載の分散液。

10

20

30

40

50

【0069】

58. 前記分散液の全固形分を基準として1質量%～15質量%、好ましくは1質量%～10質量%、より具体的には2質量%～8質量%の乳化剤を含む実施形態45から57までのいずれか1つに記載の分散液。

【0070】

59. 前記分散液の全固形分を基準として0.1質量%～3質量%、好ましくは0.2質量%～2質量%、更に好ましくは0.2質量%～1.5質量%の前記脂肪アルコールアルコキシレート、脂肪アミンアルコキシレート又は脂肪酸アルコキシレートを含む実施形態45から58までのいずれか1つに記載の分散液。

【0071】

60. 10質量%～20質量%のワックスを含む実施形態45から59までのいずれか1つに記載の分散液。

【0072】

61. 実施形態1から44までのいずれか1つに規定された水性分散液。

【0073】

62. 実施形態54から61までのいずれか1つに規定された分散液で疎水化された発泡石膏体を含む、プレハブ建築材料、特に石膏含有発泡プレハブ建築材料。

【0074】

63. 実施形態1から44までのいずれか1つに記載の方法によって得られる石膏含有発泡プレハブ建築材料。

【0075】

64. 石膏体が0.4～1.1kg/dm³、好ましくは0.4～0.9kg/dm³、より好ましくは0.5～0.8kg/dm³のコア密度を有する、実施形態62又は63に記載のプレハブ建築材料。

【0076】

65. パネル、ロッド、及びパイプから選択される、実施形態62から64までのいずれか1つに記載のプレハブ建築材料。

【0077】

66. 石膏プラスターボードパネル、石膏ファイバーボードパネル、石膏含有ウォールボードパネル、外装製品及び石膏含有成形品から選択される、実施形態65に記載のプレハブ建築材料。

【0078】

67. 繊維又は繊維含有構成要素を含む、実施形態62から66までのいずれか1つに記載のプレハブ建築材料。

【0079】

68. 前記繊維含有構成要素が、紙、ガラス繊維、織布又は不織布ガラス又はカードである、実施形態67に記載のプレハブ建築材料。

【0080】

69. 前記繊維含有構成要素が、プレハブ建築材料の表面の少なくとも1つに存在するか、又は少なくとも1つの表面に対して平行にプレハブ建築材料中に組み込まれる、実施形態68に記載のプレハブ建築材料。

【0081】

70. 前記繊維含有構成要素が網状配置の巨視的繊維又はシート状分布の顕微鏡繊維を含む、実施形態67から69までのいずれか1つに記載のプレハブ建築材料。

【0082】

71. 前記繊維がセルロース繊維であり、前記繊維含有構成要素がセルロース繊維を含む、実施形態67から69までのいずれか1つに記載のプレハブ建築材料。

【0083】

本発明は、石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法であって、

(i) (a) 式(I)

10

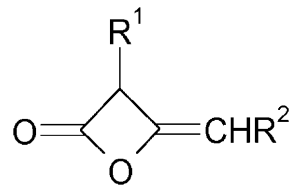
20

30

40

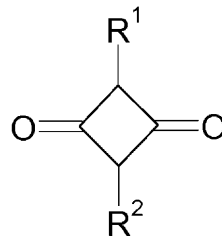
50

【化 5】



及び／又は式 (I I)

【化 6】



(II)

(式中、

R^1 及び R^2 は 10 ～ 24 個の炭素原子を含む同一又は異なる炭化水素基である)
のアルキルケテンダイマー；

(b) デンプン、セルロース、デンプン誘導体又はセルロース誘導体からなる群から選択される 1 質量%以下の窒素含有率を有する少なくとも 1 種の乳化剤；

(c) フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物又はナフタレンスルホン酸、フェノール、ホルムアルデヒド及び尿素の縮合生成物、ここで、前記スルホン酸基は任意にプロトン化若しくは脱プロトン化された形で又は部分的プロトン化及び部分的脱プロトン化された形で存在してよい；

を含むアルキルケテンダイマー分散液を用意する工程、

ここで前記分散液は、 $-5 \sim -150 \mu e q / g$ の範囲の電荷密度を有する；

(i i) フォームと石膏半水和物又は無水石膏又はこれらの混合物を加えて、石膏組成物を得る工程、及び

(i i i) 前記石膏組成物を形成し、任意に硬化し且つ乾燥させて発泡プレハブ建築材料を得る工程

を含む、前記石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造方法に関する。

【0084】

炭化水素基は、好ましくは分枝鎖状及び非分枝鎖状の $C_{12} \sim C_{24}$ アルキル又は $C_{12} \sim C_{24}$ アルケニルから選択され；更に好ましくは分枝鎖状及び非分枝鎖状の $C_{12} \sim C_{24}$ アルキルから選択され；非常に好ましくは分枝鎖状及び非分枝鎖状の $C_{14} \sim C_{20}$ アルキルから選択される。非常に特に好ましくは、炭化水素基は分枝鎖状及び非分枝鎖状の C_{14} アルキル、 C_{15} アルキル、 C_{16} アルキル及び C_{18} アルキルから選択される。「アルケニル」とは、1つ、2つ又は3つの二重結合を有する分枝鎖状及び非分枝鎖状のエチレン性不飽和脂肪族炭化水素を意味する。

【0085】

「石膏半水和物」又は「無水石膏」は、硫酸カルシウム二水和物を形成することが可能な硫酸カルシウム含有結合剤である。石膏半水和物又は無水石膏は、半水和物又は無水石膏を少なくとも 65 質量%、好ましくは少なくとも 80 質量%、特に少なくとも 90 質量%及び特に少なくとも 95 質量%含有し、残りは硫酸カルシウム二水和物及び半水和物又

10

20

30

40

50

は無水石膏の由来による不純物である。半水和物又は無水石膏は、より具体的には α 型半水和物、 α/β 型半水和物、 β 型半水和物（合成であるか又は天然源から得られる β 型半水和物）、天然無水石膏、合成無水石膏、煙道ガス脱硫から得られる無水石膏、及び／又はそれらの2つ以上の混合物から選択され；好ましくは β 型半水和物（より具体的には天然源から得られる β 型半水和物）、煙道ガス脱硫から得られる無水石膏、及び／又はそれらの混合物から選択される。しかしながら、「石膏」という用語は、本明細書では、既に硬化している石膏の表面に撥水性を付与するために、アルキルケテンダイマーも適用され得るので、二水和物も意味する。また、「石膏」という用語は、本明細書では、硫酸カルシウム含有結合剤と他の構成要素との混合物、より具体的には石膏含有既製構造構成要素の製造のための構成要素も指す。

10

【0086】

本明細書で使用される「疎水化」とは、石膏系材料の吸水率がD I N E N 520に従って、25%以下、好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下であることを意味する。

【0087】

石膏半水和物又は無水石膏は、固体の形で又は水性懸濁液の形でA K D分散液に接触され得る。石膏半水和物又は無水石膏は、通常、ケテンダイマー懸濁液と固体の形で混合され、例えば水性ケテンダイマー分散液に導入される。石膏半水和物又は無水石膏が水性懸濁液の形で使用される場合、A K D分散液は通常、石膏懸濁液に導入される。このA K D分散液の導入は、石膏半水和物又は無水石膏懸濁液を調製してから1分以内に行われる。水の量は、ケテンダイマーと石膏の接触により、この段階で少なくとも部分的に石膏二水和物を含有するすぐに使用できる石膏スラリーが生成されるように選択される。石膏中のケテンダイマーの均一な分布を確実にするために、慣用の装置、例えばホバートミキサーなどの攪拌装置を用いて均質化を行う。

20

【0088】

ケテンダイマーはケテンの二量化により得られる。ケテン類は、例えば塩化カルボニルと第三級アミンとの反応により製造される。特に技術的に重要なものは、天然の脂肪酸又はその混合物の塩素化により得られる塩化カルボニルであり、例は、ココナッツ油、トル油、ヒマシ油、オリーブ油、牛脂タロー、又はパーム核油から得られる脂肪酸に基づく酸塩化物である。塩化カルボニルの代表例は、塩化ミリストイル、塩化パルミトイル、塩化ステアロイル、塩化オレオイル、塩化ベヘノイル、及び塩化イソステアロイルである。塩化カルボニルと第三級アミンとの反応は、欧州特許第1453821号明細書（EP-A 1453821）から知られる方法に従って65℃～150℃の温度で、完全に混合しながら、溶媒の非存在下で特に有利に行われる。

30

【0089】

本発明によれば、驚くべきことに、上記で規定されたA K D分散液の使用は、石膏含有発泡プレハブ建築材料に改善された疎水性を付与することが分かった。元素分析によって決定された0.05～1質量%の範囲の窒素含有率を有する乳化剤は、低～高カチオン変性の乳化剤である。好適な乳化剤は、低～高カチオン変性デンプン及びセルロース並びにそれらの誘導体であり、デンプン及びその誘導体が好ましい。低カチオン変性乳化剤は0.05質量%～0.18質量%の窒素含率を有し、高カチオン変性乳化剤は0.2質量%～1質量%の窒素含率を有する。好ましいデンプン及びセルロースは、アンモニウム構造単位で修飾されたものである。意図されたカチオン性デンプン及びカチオン性セルロースは、カチオン性基としてアミノ基及び／又はアンモニウム基を有する水溶性デンプン及び水溶性セルロースを全て含む。このようなデンプンは市販されている。それらは、例えば天然デンプンと、第三級又は第四級窒素原子を有する化合物、例えばアルキルアミノアルキルエポキシド又はアルキルアミノアルキルクロリドとの反応により得られる。このような化合物の例は、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びグリシジルトリメチルアンモニウムクロリドである。

40

【0090】

50

好ましい低カチオン性デンプンは、同一又は異なり且つ式 (I I I a) 及び／又は式 (I I I b)

【化 7】



(IIIa)



(IIIb)

10

に一致するアンモニウム構造単位を有し、

ここで、

A は、任意に 1 つ以上のヒドロキシル基又はフェニル基で置換される分枝鎖状又は非分枝鎖状の C₁ ~ C₄ アルキレンであるか；又は

A は、C₁ ~ C₃ アルキレンーフェニレン、フェニレンー C₁ ~ C₃ アルキレン、又は任意に 1 つ以上のヒドロキシル基で置換される C₁ ~ C₃ アルキレンーフェニレンー C₁ ~ C₃ アルキレンであり；且つ

R³、R⁴ 及び R⁵ は、互いに独立して、分枝鎖状又は非分枝鎖状の C₁ ~ C₄ アルキル又は C₂ ~ C₄ ヒドロキシアルキルであり、R⁵ が H であることも可能である。

20

【0091】

同一又は異なり且つ式 (I I I b) に一致するアンモニウム構造単位が好ましく、ここで、

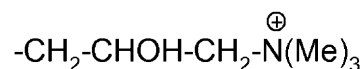
A は -CH₂-CHOH-CH₂-、-CH₂-CH(CH₂OH)-、又は -CH₂-CH₂- であり；且つ

R³、R⁴、及び R⁵ は互いに独立してメチル又はエチルである。

【0092】

好ましい一実施形態では、アンモニウム構造単位は式 (I V) に一致する。

【化 8】



(IV)

30

【0093】

低カチオン性デンプン又は低カチオン性セルロースは、低カチオン性分解デンプン又はセルロースであってもよい。分解デンプン及びセルロースは、デンプン又はセルロースの分子量を低下させるために、まず天然デンプン又はセルロースを分解手順に付し、10% w/w 水溶液中で約 10 mPa s ~ 約 500 mPa s の範囲のブルックフィールド粘度 (20 °C ; スピンドル 61 又は 62 ; 12 rpm) を得て、次にこの分解されたデンプン又はセルロースをカチオン化することによって得られる。分解は、酸化的に、熱的に、加水分解的に及び／又は酵素的に起こり得る。本発明の低カチオン性デンプンの例は、ズエートシュテエルケ (Suedstaerke) 社から市販されている Amylex KLP である。

40

【0094】

本発明による乳化剤は、非イオン性分解デンプン及びセルロース、変性分解デンプン及びセルロース、例えば分解アルキル化及びヒドロキシアルキル化デンプン及びセルロースであってもよい。適切な非イオン性乳化剤の例は、ズエートシュテエルケ社から入手可能な Amylex 15 又は Amylex 20/20 である。

【0095】

高カチオン性デンプン又は高カチオン性セルロースは、高度にカチオン化された分解デ

50

ンブun又はセルロースであってもよい。後者は、デンプン又はセルロースの分子量を低下させるために、まず天然デンプン又はセルロースを分解手順に付し、次にこの分解されたデンプン又はセルロースをカチオン化することによって得られる。分解は、酸化的に、熱的に、加水分解的に及び／又は酵素的に起こり得る。

【0096】

高カチオン性カチオンデンプンの置換度は、好ましくは0.1～0.5、より好ましくは0.2～0.4の範囲である。

【0097】

カチオン性デンプンの適した主成分は、例えばジャガイモ、タピオカ、米、小麦、トウモロコシ、ソルガム、及びエンドウ豆由来のデンプンを含む。デンプンのアミロペクチン含有率は、例えば0.1%～100%の量であってよい。高カチオン性カチオンデンプンの一例は、0.17の置換度を有するPercole（登録商標）134EPである。第三級アミン又は第四級アミンで変性され且つ50～200mPasの粘度（温度20℃でブルックフィールド粘度計で、スピンドル2で測定、固形分は3.0%）を有するカチオン性ジャガイモデンプンが特に好ましい。本発明の高カチオン性デンプンの例は、ロケット（Roquette）社製のHi-Cat（約0.3質量%の窒素含有率）である。

【0098】

本発明によれば、驚くべきことに、フェノールスルホン酸又はナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物又はフェノールスルホン酸、フェノール、ホルムアルデヒド及び尿素の縮合生成物を含有するAKD分散液の使用により、石膏含有発泡プレハブ建築材料の疎水性が改善されることが判明した。このような縮合生成物はBASFS社から市販されている。例はタモール（登録商標）DN又はタモール（登録商標）NN7718である。

【0099】

また、驚くべきことに、脂肪アルコールアルコキシレート、脂肪アミンアルコキシレート又は脂肪酸アルコキシレートから選択される溶剤を含有するAKD分散液の使用が、石膏含有発泡プレハブ建築材料の疎水性を更に一層改善することが分かった。脂肪アルコールアルコキシレート、特に脂肪アルコールエトキシレートが好ましい。適切な溶剤はBASFS社から入手可能な、例えばDegressalSD21である。

【0100】

更に、驚くべきことに、石膏組成物の疎水性及び硬化特性を損なうことなく、ケテンダイマーをワックス、特にパラフィンワックスで置き換えることが判明した。

【0101】

本発明のAKD分散液は、更に分散剤、好ましくは保護コロイドにより安定化され得る。保護コロイドは、非イオン性又は両性であってよく、より具体的には、合成、天然及び変性天然ポリマーから選択される。

【0102】

適切な非イオン性保護コロイドの例は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、及びビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、又はヒドロキシプロピルメチルセルロース等を含むコポリマーである。適切な保護コロイドのリストは、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420に記載されている。

【0103】

適切な両性保護コロイドの例は、ゼラチンなどのタンパク質である。

【0104】

上記の非イオン性コロイドが特に好ましく使用されている。

【0105】

水性AKD分散液は、好ましくは1～60質量%、更に具体的には5～50質量%、より好ましくは10～45質量%のケテンダイマーを含む。水性AKD分散液は、好ましくは、ケテンダイマーを基準として、0.1～10質量%、更に好ましくは0.1～7.5

10

20

30

40

50

質量%、特に0.2～5質量%の硫酸アルミニウムを更に含む。

【0106】

AKD分散液では、分散液が $-5 \sim -150 \mu\text{eq/g}$ の範囲、好ましくは $-10 \sim -120 \mu\text{eq/g}$ の範囲、特に $-20 \sim -100 \mu\text{eq/g}$ の電荷密度を有するような量で成分(c)が使用される。従って、縮合生成物(c)は、一般に、AKD分散液の総質量を基準として0.1～5質量%、好ましくは0.5～4質量%、特に1～3質量%の量で存在する。

【0107】

分散液の電荷密度は、アニオン性表面の場合、0.001モル/LのPoly-DADMAC溶液（ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、例えばシグマアルドリッチ（Sigma-Aldrich）社から市販されている）を用いて、カチオン性荷電粒子表面の場合、0.001モル/Lのポリエチレンスルホン酸ナトリウムを用いて、pH3.5で電量計（Muetek PCD 04）により決定される。各試料から1～2グラムの量を採取し、Soerensen緩衝液（クエン酸緩衝液と0.1モル/LのHClとの混合液、“Chemische Tabellen und Rechentafeln fuer die analytische Praxis”, Rauscher/Voigt/ Wilke/ Wilke、第141頁を参照）で希釈して100mlの容量にする。測定には10mlの試料溶液を使用する。結果として、電荷密度は $\mu\text{eq/g}$ 分散液として得られる。

【0108】

水性AKD分散液は、好ましくは3～9、好ましくは5～9のpHを有する。

【0109】

硫酸アルミニウムを含む水性AKD分散液は、好ましくは、飽和 $C_1 \sim C_{10}$ カルボン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、及び鉱酸（ H_2SO_4 、 H_3PO_4 ）から選択される少なくとも1種の酸も含む。酸は好ましくはケテンダイマーを基準として0.5～5質量%の量で存在する。

【0110】

ケテンダイマー分散液は、任意に、それぞれの場合にケテンダイマーを基準として、

(a) 0.1～10質量%の硫酸アルミニウム、及び／又は

(b) 1～15質量%の成分(b)、及び／又は

(c) 0.1～5質量%の成分(c)、及び／又は

(d) 0.5～5質量%の1～10個の炭素原子を有する少なくとも1種の飽和カルボン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及び／又は鉱酸（ H_2SO_4 、 H_3PO_4 ）を含む。

【0111】

AKD分散液の分散相は、一般に10 μm 未満、より好ましくは5 μm 未満、好ましくは2 μm 未満、より好ましくは1 μm 未満、非常に好ましくは0.5 μm 未満の平均直径を有する。以下の実施形態の1つによれば、ケテン分散液の分散相は、0.5～10 μm 、0.5～5 μm 、1～10 μm 、又は1～5 μm の範囲の平均直径を有する。本明細書に報告されているケテンダイマーの分散サイズは、動的光散乱で確認できる種類の質量平均サイズである。これを行うための方法は、例えば、H. Wiese in D. Distler, Waessrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, セクション4.2.1, p. 40ff及びそこに引用された文献、さらにはH. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704、又はH. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429から当業者によく知られている。

【0112】

使用したケテンダイマーは約45℃～70℃の融点を有する。従って、温度によっては、分散相は少なくとも部分的に液体の形で存在していてもよい。このことは、ケテンダイマーを、石膏半水和物又は無水石膏中に導入し、続いて、例えばそれらの乾燥中に、ケテンダイマーの融点よりも高い温度に短時間（1～60分間）曝し、再び冷却する場合に有利である。一般に、熱処理は40℃～110℃、特に50℃～100℃、好ましくは60

℃～90℃の範囲の温度で行われる。

【0113】

乾燥石膏半水和物又は無水石膏の質量を基準として、0.02～8質量%、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.2～3質量%、非常に好ましくは0.5～2.5質量%のケテンダイマーを使用することが好ましい。

【0114】

本発明によれば、石膏又は石膏半水和物又は無水石膏は、セルロースエーテル、例えばメチルヒドロキシプロピルセルロース；消石灰；鉱物添加剤、例えば石灰砂、石灰石砂岩、石灰石小石、微粉碎石灰石、及び粘土鉱物、例えば雲母、カオリナイト、クリソイル、イライト、スメクタイト、バーミキュライト、タルク、モンモリロナイト、ヘクトライト、又はサポナイト；低密度の凝集体、例えばパーライト；繊維、例えばセルロース繊維；繊維含有構成要素；促進剤、例えば微細粉碎された硫酸カルシウム二水和物；増粘剤、例えばデンプン及びデンプン誘導体、グアー誘導体、合成増粘剤、ポリアクリルアミド、及びポリビニルアルコール；遅延剤、例えばN-ポリオキシメチレンアミノ酸（Sika AG社製のRetardan P）のカルシウム塩；空気連行剤、例えば脂肪酸、硫酸アルキル、及びフェニルエトキシレート；発泡剤、例えば脂肪アルキルスルフェート及び脂肪アルキルエーテルスルフェート；消泡添加剤、例えばシリコーン類；膨潤剤、例えばフィロシリケート；ポリアクリレート；可塑剤、例えばリグノスルホネート、βナフタレンスルホネート、メラミン樹脂、ホスフェート又はホスホネート含有構造、及びポリカルボキシレートエーテル；及び安定剤、例えばデンプン及びセルロースエーテルから選択される1つ以上の成分（添加剤）を含み得る。前記添加剤は、工程（a）の間又はその後のいつでも添加されてよい。

【0115】

石膏含有発泡プレハブ建築材料の製造では、好ましくは繊維又は繊維含有構成要素が処理手順に含まれていてよい。問題となる繊維は、植物繊維、例えばセルロース繊維、ガラス繊維、プラスチック繊維、鉱物繊維、又は金属繊維であってよい。繊維含有構成要素は、カード又は紙などのシート状構成要素を含んでもよい。石膏含有既製構造構成要素の製造中、繊維含有構成要素は一般に表面の少なくとも1つに適用されるか又は表面の少なくとも1つに平行に組み込まれる。この目的のために、本発明の石膏含有組成物は、繊維含有構成要素に適用されていてよい。この場合、シート状分布の微細繊維を含む繊維含有構成要素が好ましくは使用される。この種の繊維含有構成要素は、例えば紙又はカードから主に構成されていてよい。石膏が適用される前に、繊維含有構成要素の表面が前処理されていてよい。繊維含有構成要素に適用される石膏含有組成物に第2の繊維含有構成要素が適用されることが好ましい。このように、例えば石膏ボードパネルのように三層が得られる。

【0116】

あるいは、繊維含有構成要素は、本発明の石膏含有組成物にシート状に組み込むことができる。この場合、使用される繊維含有構成要素は、好ましくは、網様の配置で巨視的な繊維を含む。この種の繊維含有構成要素は、主に例えばセルロース繊維又はガラス繊維から構成されていてよい。このようにして、例えば石膏ファイバーボードパネルなどの補強された石膏層を得ることができる。

【0117】

更に、疎水化繊維又は繊維含有構成要素が使用されてもよい。

【0118】

工程（ii）では、フォームが添加される。好ましくは、このフォームは界面活性剤ベースのフォームであり、特にアニオン性界面活性剤ベースのフォームである。適切な界面活性剤は、C₁₂～C₂₀アルキルスルフェート、C₁₂～C₂₀アルキルエーテルスルフェート、両性界面活性剤（ベタイン）、アルキルポリグリコシド等である。フォームは、従来の方法で、例えばローターステータシステムなどのフォーム発生器によって調製される。

10

20

30

40

50

【0119】

好ましくは、 $50 \sim 300 \text{ g/l}$ 、好ましくは $60 \sim 250 \text{ g/l}$ の密度を有するフォームが使用される。添加されるフォームの量は、プレハブ建築材料が 1.10 kg/dm^3 未満、好ましくは 0.90 kg/dm^3 未満、特に 0.80 kg/dm^3 未満のコア密度を有するような量である。一実施形態によれば、コア密度は $0.4 \sim 1.1 \text{ kg/dm}^3$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.9 \text{ kg/dm}^3$ 、より好ましくは $0.5 \sim 0.8 \text{ kg/dm}^3$ である。上記のコア密度を有する発泡プレハブ建築材料の製造は、界面活性剤と石膏半水和物又は無水石膏との比が石膏半水和物又は無水石膏 1 kg 当たり 2.0 g 未満、好ましくは $0.01 \sim 2.0 \text{ g}$ の界面活性剤であるような量でフォームを加えることによって達成される。

10

【0120】

AKD分散液に含まれる成分は、任意の順序で、即ち、同時に又は順々に、それぞれ部分的に又は完全に混合されてよい。しかしながら、成分(a)に成分(c)を添加し、その後アルキルケテンダイマーを添加することが好ましい。さらに、フォーム及び石膏半水和物又は無水石膏は、工程(ii)で、任意の順序で、即ち、同時に又は順々に、それぞれ部分的に又は完全にAKD分散液に添加されてよい。好ましくは、石膏半水和物又は無水石膏は、AKD分散液又はその一部と混合され、次いで水性フォームが混合物に添加される。別の実施形態によれば、石膏半水和物又は無水石膏は水性フォーム又はその一部と混合され、AKD分散液は混合物に添加される。

20

【0121】

工程(iii)では、石膏組成物を従来の処理工程に付し、特に組成物(スラリー)を所望の形状に成形し、それを乾燥させる。硬化プロセスは既に工程(ii)の間に始まり、成形と乾燥の間継続する。望ましい場合、プレハブ建築材料を乾燥させる前に硬化プロセスを完了させることができる。発泡したプレハブ建築材料は、典型的には乾燥トンネル内で、 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲、更に具体的には $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲の石膏コア温度で乾燥される。

【0122】

本発明はまた、本発明の方法により得られる石膏含有発泡プレハブ建築材料(既製構造構成要素)に関する。

【0123】

以下の例は、本発明を制限することなく例示するものである。

30

【0124】

下記の例では、以下のAKD分散液を使用した：

AKD分散液I(比較分散液)：

C_{16}/C_{18} (50:50)アルキルケテンダイマー(式I及び式IIにおいて、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、 C_{14} 及び C_{16} アルキルである)を、3質量%の高度にカチオン変性された低粘度デンプン及び1質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩(Tamol NN 7718)と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約 2000 nm である。全固形分は約24%である。

【0125】

AKD分散液II(比較分散液)：

C_{16}/C_{18} (20:80)アルキルケテンダイマー(式I及び式IIにおいて、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、 C_{14} 及び C_{16} アルキルである)を、3質量%の高度にカチオン変性された低粘度デンプン及び1質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩(Tamol NN 7718)と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約 2000 nm である。全固形分は約18%である。

40

【0126】

AKD分散液III(本発明による分散液)：

C_{16}/C_{18} (50:50)アルキルケテンダイマー(式I及び式IIにおいて、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、 C_{14} 及び C_{16} アルキルである)を、3質量%の非イオン性

50

の低粘度デンプン（ズートシュテルケ社の Amylex 15；窒素含有率 0.10 質量%未満、ブルックフィールド粘度 16.5 mPa s）及び 1 質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩（Tamol NN 7718；BASF SE から市販）と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約 200 nm である。全固形分は約 24% である。

【0127】

AKD 分散液 IV（本発明による分散液）：

C₁₆/C₁₈（50：50）アルキルケテンダイマー（式 I 及び式 II において、R¹ 及び R² は、それぞれ、C₁₄ 及び C₁₆ アルキルである）を、3 質量%の非イオン性の低粘度デンプン（ズートシュテルケ社の Amylex 15；窒素含有率 0.10 質量%未満、ブルックフィールド粘度 16.5 mPa s）及び 1 質量%のフェノールスルホン酸及びホルムアルデヒド、フェノール及び尿素の縮合生成物のナトリウム塩（Tamol NN 7718；BASF SE から市販）と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約 2000 nm である。全固形分は約 24% である。

【0128】

AKD 分散液 V（本発明による分散液）：

C₁₆/C₁₈（50：50）アルキルケテンダイマー（式 I 及び式 II において、R¹ 及び R² は、それぞれ、C₁₄ 及び C₁₆ アルキルである）を、3 質量%の非イオン性の低粘度デンプン（ズートシュテルケ社の Amylex 15；窒素含有率 0.10 質量%未満、ブルックフィールド粘度 16.5 mPa s）及び 1 質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物のナトリウム塩（Tamol NN 7718；BASF SE から市販）と一緒に分散させて水性分散液とした。更に 0.4% の溶媒（脂肪アルコールエトキシレート；Degressal SD 21）を水性分散液に添加して均質化させた。平均粒子径は約 2000 nm である。全固形分は約 24.4% である。

【0129】

ワックス分散液 VI（比較分散液）：

パラフィンワックス（融点 = 50～52℃）を、3 質量%の非イオン性の低粘度デンプン（ズートシュテルケ社の Amylex 15；窒素含有率 0.10 質量%未満、ブルックフィールド粘度 16.5 mPa s）及び 1 質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩（Tamol NN 7718；BASF SE から市販）と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約 2000 nm である。全固形分は約 35% である。

【0130】

AKD 分散液 VII（本発明による分散液）：

C₁₆/C₁₈（50：50）アルキルケテンダイマー（15.5%）（式 I 及び式 II において、R¹ 及び R² は、C₁₄ 及び C₁₆ アルキルである）並びに 50～52℃の融点を有するパラフィンワックス（15.5%）を、それぞれ、3 質量%の非イオン性の低粘度デンプン（ズートシュテルケ社の Amylex 15；窒素含有率 0.10 質量%未満、ブルックフィールド粘度 16.5 mPa s）及び 1 質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩（Tamol NN 7718；BASF SE から市販）と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約 2000 nm である。全固形分は約 35% である。

【0131】

実施例 1（比較）：

脂肪族アルキルサルフェート系フォームを以下のように製造した：

0.3% 濃度の界面活性剤溶液（ラウリルサルフェートベース）を、ステーターロータシステム（ホバートミキサー）の回転及び圧縮空気の添加によりフォーム発生器内でフォームに変換した。得られたフォーム密度は 75 g/L であった。

【0132】

石膏（煙道ガス脱硫で得られた β 型半水和物）600 g と促進剤（固化時間設定用の微

10

20

30

40

50

粉碎硫酸カルシウム二水和物) 0.16 g を水 443.8 g 中に導入することによって石膏スラリーを調製し、この混合物を 15 秒間静置した。次にホバートミキサーを設定 I I (285 回転/分) で 30 秒間使用し、この攪拌時間中に、得られる石膏スラリーのフレッシュ密度が $1050 + / - 20 \text{ kg/m}^3$ になるまで、脂肪アルキルエーテルサルフェート系フォーム (密度 75 g/L で 27.2 g) を混合した。

【0133】

実施例 2 (比較例) :

24% の AKD 分散液 I 30.0 g を、水 420.9 g 中に秤量することによって希釈 AKD 分散液を調製した。次に、石膏 (煙道ガス脱硫で得られた β 型半水和物) 600 g と促進剤 (固化時間設定用の微粉碎硫酸カルシウム二水和物) 0.16 g を希釈した AKD 分散液 I 中に導入し、この混合物を 15 秒間静置した。次にホバートミキサーを設定 I I (285 回転/分) で 30 秒間使用し、この攪拌時間中に、得られる石膏スラリーのフレッシュ密度が $1050 + / - 20 \text{ kg/m}^3$ になるまで、脂肪アルキルエーテルサルフェート系フォーム (密度 75 g/L で 27.2 g) を混合した。

【0134】

実施例 3 (本発明) :

30 g の AKD 分散液 I の代わりに 30 g の AKD 分散液 I I I を使用することにより、実施例 2 と同じ方法で石膏スラリーを調製した。

【0135】

以下の実験を、実施例 1 ~ 3 の石膏スラリーを用いて行った。

【0136】

初期硬化の測定 :

初期硬化を、いわゆるナイフカット法 (D I N E N 13279-2 に類似) により測定した。

【0137】

流量の測定 :

流量を 60 秒後に測定した。合計 45 秒で混合した後、シリンダー ($d = 5 \text{ cm}$ 、 $h = 10 \text{ cm}$) にスラリーを上端まで満たし、60 秒後に持ち上げた。最後に、2 本の垂直軸におけるキャリパールールでパティ直径を測定した。

【0138】

結果を以下の第 1 表に示す :

【表 1】

第 1 表 : スランプフロー及び初期硬化時間

パラメータ	スランプフロー [cm]	固化時間 [分 : s]
実施例 1 (比較)	18.1	2:10
実施例 2 (比較)	15.6	2:05
実施例 3 (本発明)	20.5	2:10

【0139】

第 1 表は、低カチオン性荷電デンプン (実施例 3) の使用が改善された流動をもたらすことを示す。これは硬化に影響を与えずに達成される。

【0140】

実施例 4 (本発明) :

30 g の AKD 分散液 I の代わりに 30 g の AKD 分散液 I V を使用することによって、実施例 2 と同じ方法で石膏スラリーを調製した。

【0141】

実施例1、3及び4の石膏スラリーのスランプフロー及び初期硬化時間を上記のように測定した。結果を以下の第2表に示す：

【表2】

第2表：スランプフロー及び初期硬化時間

パラメータ	スランプフロー [cm]	固化時間 [分 : s]
実施例1 (比較)	18.1	2:10
実施例3 (本発明)	20.5	2:10
実施例4 (本発明)	23.0	2:15

10

【0142】

第2表は、AKDエマルション中の分散剤として、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩（実施例3）の代わりに、フェノールスルホン酸とホルムアルデヒド、フェノール及び尿素との縮合生成物のナトリウム塩（実施例4）を使用する際に硬化に悪影響を及ぼすことなく流動挙動を更に改善できたことを示す。

20

【0143】

さらに、実施例3及び実施例4のスラリーから調製した試験試料の吸水率を以下のよう

に求めた：

【0144】

疎水化剤の分散液を容器中で水を用いて希釈し、均質化して液体成分を生成し、水443.8g中で下記の第3表に示す量の疎水化剤を得た—換言すれば、疎水化剤分散液中に存在する水は計算に含まれた。煙道ガス脱硫で得られたβ型半水和物（600g）を、ミキサー内で微粉碎した硫酸カルシウム二水和物（凝固時間を約2.5分に設定するための促進剤）0.16gと一緒に予備均質化して乾燥成分を得た。この乾燥成分を液体成分に振りかけた。15秒間放置した後、得られた石膏スラリーを、ホバートミキサーを用いて設定II（1分当たり285回転）で30秒間攪拌し、この攪拌時間中に、脂肪アルキルサルフェート系フォーム（密度75g/Lで27.2g）を混合した。得られた石膏スラリーの密度は1050+/-20kg/m³であった。高さ10cm、直径8cmの円筒状プラスチックビーカーに石膏スラリーの一部を充填し、続いて硬化及び乾燥させて高さ約2cmの試料を形成した。試料が硬化した後（20℃で15分間保存）、これをプラスチックモールドから取り出し、100℃で15分間乾燥させ、次に約40℃で一定質量まで乾燥させた。試料の質量（M_D）を秤量して確認した。水の吸収量を測定するため、試料を設定温度20℃でウォーターバス中に保存した。水槽の充填水準を、試料の最高点が3cmの水で覆われるように設定した。水槽を2時間保管した後、試料を水槽から取り出し、余分な水を布で取り除いた。試料の質量（M_W）を再び秤量して確認し、次の式に従

30

40

$$W = 100\% \times ((M_W - M_D) / M_D)$$

【0145】

結果を第3表に示す：

【表 3】

第3表：様々な疎水化剤を添加した後の試料の吸水率及び様々な疎水化剤の量

疎水化剤 (β -半水和物に基づく質量%)	水の吸収 (質量%)	
	実施例3	実施例4 (本発明)
0	57.8	57.8
0.7	13.2	4.2
0.85	6.6	2.9
1.0	3.7	2.6

10

【0146】

第3表から、5質量%未満の吸水率では、0.85質量%を上回るAKD分散液IIIを添加する必要があるが、AKD分散液IV (Tamol DN含有) では、この数値は0.7質量%未満の添加で既に達成されることが分かった。

【0147】

実施例5 (本発明)

30gのAKD分散液Iの代わりに21.60gのAKD分散液IIIを使用することにより、実施例2と同じ方法で石膏スラリーを調製した。

20

【0148】

実施例6 (本発明)

30gのAKD分散液Iの代わりに21.96gのAKD分散液Vを使用することにより、実施例2と同じ方法で石膏スラリーを調製した。

【0149】

スランプフローと初期硬化時間を上記のように決定した。結果を以下の第4表に示す：

【表 4】

第4表：実施例5及び6のスランプフロー及び初期硬化時間

パラメータ	スランプフロー [cm]	固化時間 [分:s]
実施例5 (本発明)	20.9	2:40
実施例6 (本発明)	25.1	2:45

30

【0150】

第4表は、溶媒 (脂肪アルコールエトキシレート) を使用することにより、硬化時間に影響を与えずにスランプフローをさらに改善できることを示す。

【0151】

さらに、試験片を調製し、その吸水率を実施例3及び6のスラリーを用いて上記のように求めた。結果を以下の第5表に示す：

40

【表 5】

第5表：様々な疎水化剤を添加した後の試料の吸水率及び様々な疎水化剤の量

疎水化剤 (β -半水和物に基づく質量%)	水の吸収 (質量%)	
	実施例3	実施例6(本発明)
0	53.2	53.2
0.6	10.8	5.7
0.8	3.2	1.5
1.0	1.2	1.1

10

【0152】

第5表は、溶媒（脂肪アルコールエトキシレート）の添加により吸水率が減少することを示す。実施例6のスラリーを用いて測定された全ての吸水率は、実施例3のスラリーの場合よりも低かった。

【0153】

実施例7（比較例）

試験片を、ワックス分散液V Iを用いて上記のように調製した。

20

【0154】

実施例8（本発明）

試験片を調製し、AKD分散液V I Iを用いて上記のように吸水率を求めた。結果を以下の第6表に示す：

【表 6】

第6表：様々な疎水化剤を添加した後の試料の吸水率及び様々な量の実施例4による疎水化剤

疎水化剤 (β -半水和物に基づく質量%)	水の吸収 (質量%)	
	実施例 7	実施例 8(本発明)
0	53.2	53.2
0.6	44.6	38.2
0.8	44.3	28.4
1.0	44.0	18.5
1.2	44.4	10.3
1.6	47.3	3.7

30

40

【0155】

第6表は、純粋なパラフィンワックス分散液が、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物の存在下にもかかわらず、5%を下回る水の吸収を達成することができないことを示す。1.6質量%のスタックの分散液でも、水の吸収は40%よりも高かった。AKDとパラフィンワックスの混合物を使用することで、5%を下回る水の吸収値を達成することが可能である。実施例8の場合、約0.6%のAKD/パラフィンワックスエマルジョンが40%を下回る水の吸収値を達成するのに十分であった。

【0156】

比較AKD分散液V I I I（比較分散液）：

C₁₆/C₁₈（50：50）アルキルケテンダイマー（式I及びIIにおいて、R¹

50

及び R^2 は、それぞれ、 C_{14} 及び C_{16} アルキルである)を、3質量%の高度にカチオン変性した低粘度のデンプン及び1質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩(Tamol NN 7718)と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約1000nmである。分散液の電荷密度は約+77 $\mu\text{eq/g}$ である。全固形分は約24%である。

【0157】

AKD分散液IX(本発明)

C_{16}/C_{18} (50:50)アルキルケテンダイマー(式I及びIIにおいて、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、 C_{14} 及び C_{16} アルキルである)を、2質量%の高度にカチオン変性した低粘度のデンプン及び2質量%のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物のナトリウム塩(Tamol NN 7718)と一緒に分散させて水性分散液とした。平均粒子径は約1000nmである。粘度は約10mPa・sである(方法:ブルックフィールド、RVDV-II+PX、スピンドル01、6rpm、20℃)。分散液の電荷密度は約-80 $\mu\text{eq/g}$ である。全固形分は約20%である。

【0158】

実施例9(比較例):

24%のAKD分散液VII30.0gを、水420.9g中に秤量することによって希釈したAKD分散液を調製した。次に石膏(煙道ガス脱硫で得られた β 型半水和物)600gと促進剤(固化時間設定用の微粉碎硫酸カルシウム二水和物)0.16gを希釈したAKD分散液I中に導入し、この混合物を15秒間静置した。次にホバートミキサーを設定II(285回転/分)で30秒間使用し、この攪拌時間中に、得られる石膏スラリーのフレッシュ密度が1050+/20kg/m³になるまで、脂肪アルキルエーテルサルフェート系フォーム(密度75g/Lで27.2g)を混合した。

【0159】

実施例10(本発明)

413.7gの水中で37.5gのAKD分散液IXを使用することにより、実施例1と同じ方法で石膏スラリーを調製した。

【0160】

試験試料を、実施例1及び2の石膏スラリーから調製し、試料の吸水率[質量%]をDIN EN 520に従って求めた。結果を以下の表に示す:

【表7】

疎水化剤 (β -半水和物に基づく質量%)	水の吸収 (質量%)	
	実施例9	実施例10(本発明)
0	57.8	57.8
0.55	36.7	23.3
0.70	13.5	7.8

【0161】

理解されるように、吸水率は、アニオン性荷電AKDエマルション(-5~-150 $\mu\text{eq/g}$ の範囲の電荷密度)の使用によって低下する。全ての測定値は、実施例9の場合と比較して本発明の実施例では低かった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/074619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B28/14 C07C49/88 C04B40/00 D21H17/17
ADD.

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)

C04B D21H A61Q A61K C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/81678 A2 (HERCULES INC [US]) 1 November 2001 (2001-11-01) page 3, line 19 - page 16, line 27; claims 1-52; examples 1-6 -----	1-11
X	US 8 097 124 B2 (HAMERS CHRISTOPH [DE] ET AL) 17 January 2012 (2012-01-17) column 1, line 32 - column 5, line 67; claims 1-22; example 1; tables 1,2 -----	1-11
A	WO 2004/108625 A1 (BORDEN CHEM INC [US]; WANTLING STEVEN JOSEPH [US]; ZEPKA BONNIE SHERRA) 16 December 2004 (2004-12-16) paragraph [0001] - paragraph [0055]; claims 1-34; tables 1-5 ----- -/--	12-20

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 2016

Date of mailing of the international search report

12/01/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Büscher, Olaf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/074619

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/033581 A1 (BORDEN CHEM INC [US]; WANTLING STEVEN J [US]; ZEPKA BONNIE S [US]) 22 April 2004 (2004-04-22) page 4, line 7 - page 15, line 17; claims 1-19; tables 1-5 -----	12-20
A	US 6 165 259 A (HAELLSTROEM HANS [SE] ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) column 1, line 53 - column 9, line 33; claims 1-24; examples 1-4 -----	12-20
A	WO 97/35068 A1 (BETZDEARBORN INC [US]; HASSLER THORD G G [SE]; SCHUETZ JUERGEN FRIEDRI) 25 September 1997 (1997-09-25) page 1, line 1 - page 8, line 12; claims 1-11; examples 1-2 -----	12-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/074619

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0181678	A2	01-11-2001	AR 028014 A1 23-04-2003 AU 5329801 A 07-11-2001 US 6414055 B1 02-07-2002 WO 0181678 A2 01-11-2001
US 8097124	B2	17-01-2012	AT 445734 T 15-10-2009 CN 101466896 A 24-06-2009 EP 2032759 A1 11-03-2009 ES 2332387 T3 03-02-2010 JP 2009540033 A 19-11-2009 US 2009139677 A1 04-06-2009 WO 2007141197 A1 13-12-2007
WO 2004108625	A1	16-12-2004	AU 2004245547 A1 16-12-2004 BR P10411027 A 25-07-2006 CN 1735571 A 15-02-2006 EP 1628930 A1 01-03-2006 JP 4773954 B2 14-09-2011 JP 2006526566 A 24-11-2006 US 2006283356 A1 21-12-2006 WO 2004108625 A1 16-12-2004
WO 2004033581	A1	22-04-2004	AR 044194 A1 07-09-2005 AT 535586 T 15-12-2011 AU 2003237413 A1 04-05-2004 BR 0315220 A 23-08-2005 CN 1681901 A 12-10-2005 EP 1549723 A1 06-07-2005 JP 4408276 B2 03-02-2010 JP 2006502958 A 26-01-2006 US 2005250858 A1 10-11-2005 WO 2004033581 A1 22-04-2004
US 6165259	A	26-12-2000	NONE
WO 9735068	A1	25-09-1997	AT 202811 T 15-07-2001 AU 723983 B2 07-09-2000 AU 2156797 A 10-10-1997 CA 2248014 A1 25-09-1997 DE 19610995 A1 25-09-1997 DK 0888479 T3 08-10-2001 EP 0888479 A1 07-01-1999 ES 2160338 T3 01-11-2001 JP 2000506941 A 06-06-2000 NO 984297 A 17-09-1998 NZ 331709 A 29-04-1999 US 6159339 A 12-12-2000 WO 9735068 A1 25-09-1997

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 0 4 B 24/24 (2006.01)	C 0 4 B	24/24	Z
C 0 4 B 38/02 (2006.01)	C 0 4 B	38/02	H
C 0 8 L 1/02 (2006.01)	C 0 8 L	1/02	
C 0 8 L 61/04 (2006.01)	C 0 8 L	61/04	
C 0 8 K 5/07 (2006.01)	C 0 8 K	5/07	
C 0 8 K 3/30 (2006.01)	C 0 8 K	3/30	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NL,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

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ウーヴェ ゲーリヒ

ドイツ連邦共和国 キルヒヴァイダッハ ヴァルトシュトラッセ 15

(72)発明者 エッケハート ヤーンズ

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ヴィンターガッセ 19/2

(72)発明者 ミヒャエル シナベック

ドイツ連邦共和国 アルテンマルクト イアリング 5

(72)発明者 マーティン ピヒラー

ドイツ連邦共和国 キルヒヴァイダッハ ウルメンヴェーク 3

(72)発明者 メーメット アキフ ペクメズジ

トルコ国 イスタンブール デリ サン ボルゲシ 3

(72)発明者 メーメット エルジン

トルコ国 イスタンブール デリ サン ボルゲシ 3

Fターム(参考) 4G112 MC01 PB22 PB25 PB26 PB39

4J002 AB01W AB02W AB03W AB04W AE03Y CC03X DG058 EC077 EE036 EE046

FD206 FD207 GL00