

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3655640号
(P3655640)

(45) 発行日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(24) 登録日 平成17年3月11日(2005.3.11)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09J 161/12
B27D 1/04
B27N 3/00
// C08L 61/12

C O 9 J 161/12
B 2 7 D 1/04 K
B 2 7 N 3/00 D
C O 8 L 61/12

請求項の数 17 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-518932
(86) (22) 出願日 平成8年11月12日(1996.11.12)
(65) 公表番号 特表平11-510850
(43) 公表日 平成11年9月21日(1999.9.21)
(86) 国際出願番号 PCT/US1996/017899
(87) 国際公開番号 W01997/018251
(87) 国際公開日 平成9年5月22日(1997.5.22)
審査請求日 平成10年11月25日(1998.11.25)
(31) 優先権主張番号 60/006,590
(32) 優先日 平成7年11月13日(1995.11.13)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
ボーデン・ケミカル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国オハイオ州43215, コロンブス, イースト・ブロード・ストリート 180
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人 弁理士 今井 庄亮
(74) 代理人 弁理士 増井 忠武
(74) 代理人 弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レソルシノール樹脂を硬化させるための組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

レソルシノール樹脂と、オキサゾリジン及びメチロール尿素を含む硬化剤とを含む接着剤組成物。

【請求項2】

充填剤を更に含む請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項3】

流れ調整剤を更に含む請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項4】

レソルシノール樹脂が、レソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂である請求項1記載の接着剤組成物。 10

【請求項5】

レソルシノール樹脂が、フェノール・レソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂である請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項6】

メチロール尿素及びオキサゾリジンを含むレソルシノール樹脂のための硬化剤。

【請求項7】

メチロール尿素対オキサゾリジンの割合が、モルを基準として5:95~95:5である請求項6記載の硬化剤。

【請求項8】

レソルシノール樹脂と、オキサゾリジン及びメチロール尿素を含む硬化剤とを含む接着剤組成物によって互いに接着される木材パーティクルを含む木材製品。

【請求項 9】

木材パーティクルが、木材チップである請求項 8 記載の木材製品。

【請求項 10】

木材パーティクルが、ベニヤである請求項 8 記載の木材製品。

【請求項 11】

木材パーティクルが、ストランドである請求項 8 記載の木材製品。

【請求項 12】

木材接合部が、レソルシノール樹脂と、オキサゾリジン及びメチロール尿素を含む硬化剤とを含む接着剤組成物で満たされる、前記木材接合部を含む木材製品。 10

【請求項 13】

木材製品が、フィンガージョイントされた用材である請求項 12 記載の木材製品。

【請求項 14】

木材製品が、積層ビームである請求項 12 記載の木材製品。

【請求項 15】

木材製品が、I - ビームである請求項 12 記載の木材製品。

【請求項 16】

木材製品が、延伸ストランドボード、用材及び合板から成る群より選択されるウェブ部材に対して接合された用材フランジである請求項 12 記載の木材製品。 20

【請求項 17】

木材製品が、延伸ストランドボード、用材及び合板から成る群より選択されるウェブ部材に対して接合された積層ベニヤ用材フランジである請求項 12 記載の木材製品。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、レソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール・レソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂におけるホルムアルデヒドの放出又は発煙を減少させるための触媒硬化システム及び方法に関するものである。本発明は、レソルシノール樹脂又はフェノール・レソルシノール樹脂を架橋させるために通常用いられるオキサゾリジンの部分を、ホルムアルデヒドと尿素との反応生成物であるメチロール尿素と通常呼ばれている化合物の組で置換する。 30

2. 関連技術の説明

レソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂及びフェノール・レソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂は、種々の外部用定格 (exterior rated) 積層木材製品を製造するために、例えば木材製品産業における接着剤として用いられる。前記樹脂は、優れた外部接着性能、及び 60° F の温度で完全に架橋させ効果させる能力の点で注目される。後者の能力は、木材製品産業において、これらの接着剤によって製造される殆どの製品は、寸法 (size) 又は幾何学的配置 (geometry) の故に、熱硬化に適していない。これらの樹脂の双方は、樹脂の早期の且つ管理されない硬化又はゲル化を防止するために、ホルムアルデヒドを用いずに製造される。使用時には、それらは、接着剤を増粘及びゲル化させ、最後に室温で完全に硬化させる、充分量の追加の反応物、通常はパラホルムアルデヒドと呼ばれているポリマー形態のホルムアルデヒドを加えることによって触媒される。この触媒法の主たる欠点は、木材製品を製造するのに用いられる時に、接着剤からホルムアルデヒドの蒸気が排出、すなわち「発煙」することである。工場の労働者がこれらの蒸気に晒されるかもしれず、これは、OSHA 規制下における重要な健康に対する危険を提起する可能性がある。作業場でのホルムアルデヒド暴露の問題を多少なりとも解決する手段は、ホルムアルデヒドガスを放出しないメチレン供与体、すなわち架橋剤の使用である。前記物質の 1 つは、オキサゾリジンとして公知の化合物の組である。これらの化合物は、ホルムアルデヒドと、ある種のアミノアルコールの反応生成物である。レソルシノール樹脂又はフェノール・レソル 40 50

シノール樹脂と混合すると、それらは、硬化している間、樹脂に対してホルムアルデヒドを放出するが、大気に対するホルムアルデヒドガスの放出は識別できるほどの量ではない。前記の事実から、接着剤のための架橋剤としてホルムアルデヒド溶液又パラホルムアルデヒドは好ましい。しかしながら、オキサゾリジンは、市場において広範に受け入れられない2つの主要な欠点を有する。第一に、オキサゾリジンで達成されるゲル化時間は、従来のパラホルムアルデヒド触媒で達成されるゲル化時間に比べて一般的にずっと短い。これによって、オキサゾリジン触媒を用いることができる工場は、例えば木材I - ビームプロセスのような速い製品組立てを行う工場に限定される。第二に、オキサゾリジンは、ホルムアルデヒド溶液又はパラホルムアルデヒドに比べてずっと高価である。オキサゾリジン触媒グループの低「発煙」特性を望むいくつかの工場は、前記改良のための追加のコストを払うことに積極的ではない。

10

これらの理由から、レソルシノール樹脂及びフェノール・レソルシノール樹脂のための改良された低「発煙」触媒システムに対するニードが長い間存在している。オキサゾリジン触媒に固有の問題、すなわちゲル化及び硬化が速過ぎ、且つコストが高いという問題を改良すべきである。改良によって、オキサゾリジン触媒の低「発煙」属性は維持されながら、硬化時間がより良く調節され、且つコストが軽減されるべきである。

発明の目的

レソルシノール樹脂システム及びフェノール・レソルシノール樹脂システムのための改良された低「発煙」触媒システムを提供することは本発明の目的である。

速過ぎるゲル化及び硬化と、高コストを回避するレソルシノール樹脂システム及びフェノール・レソルシノール樹脂システムを硬化させる方法を提供することは本発明の更なる目的である。

20

優れた特性、例えば接着性能を有する改良された接着剤及びそれらを用いる木材製品を提供することは本発明のなお更なる目的である。

低発煙特性を有する接着剤組成物を提供することは本発明の別の目的である。

これらの及び他の目的は、本発明に関する以下の詳細な説明によって、より完全に理解される。

発明の概要

レソルシノール樹脂又はフェノール・レソルシノール樹脂を架橋させるために通常用いられるオキサゾリジン部分を置換すると、接着剤のコストを実質的に下げながら、接着剤の改良性能が導かれることを発見した。オキサゾリジンを置換する物質は、通常はメチロール尿素と呼ばれている化合物の組、すなわちホルムアルデヒドと尿素の反応生成物の組である。これらの化合物は、ホルムアルデヒドを「発煙」せず、またレソルシノール樹脂又はフェノール・レソルシノール樹脂のためのメチレン供与体としても機能するが、従来の樹脂技術では樹脂の室温硬化を達成することができない反応性を有する。それは、オキサゾリジンとメチロール尿素との混合物によって発生した共同作用であるように思われる。それにより、接着性能は強化され、コストは実質的に減少する。

30

室温硬化レソルシノール系接着剤又はフェノール・レソルシノール系接着剤を用いる木材製品には主に2つのタイプがある。様々な寸法の用材 (lumber) を積層して構造用耐力部材にしてあるフラット積層ビームと、用材、合板、積層ベニベニヤ用材 (LVL) 及び延伸ストランドボード (OSB) を接着して複合構造部材としてある木材I - ビーム (wood I - beams) とである。フラット積層ビームの組立てには、120~240分間の可使用時間、すなわちポットライフを有する接着剤の使用が必要である。この可使用時間は、低下した反応性を有する穏やかなパラホルムアルデヒドを用いるパラホルムアルデヒド触媒で達成される。しかしながら、木材I - ビームは、機械によって組立てられ、接着剤は、通常は、施用直前に、機械で混合される。この操作の利益は、実際には、可使用時間が短く、ゲル化時間が早い接着剤を用いることから得られる。オキサゾリジン触媒は、高い接着剤コストを除けば、I - ビーム用途において非常に良く機能する。樹脂の完全な架橋硬化を引き起こすに足るオキサゾリジンの量が用いられるとき、接着剤混合物の可使用時間は、通常は60分未満である。前記時間は、フラットビーム積層プロセスで用いるには短時間過ぎる。なぜならば

40

50

、前記ビームは、しばしば、手で組立てられ、締付けられるからである。樹脂の完全な架橋硬化を引き起こすのに十分な量が必要なので、触媒レベルを単に減少させることによってオキサゾリジン触媒接着剤の可使用時間を延長することはできない。過去には、例えばニトロアルコール又はヘキサメチレンテトラミン（ヘキサ）のような他のケチレン供与体が、レソルシノール樹脂又はフェノール・レソルシノール樹脂のための架橋剤として用いられて来た。それらは、接着性能が悪く又はコストが高いため、木材接着において、広く用いられない。ヘキサの場合、硬化プロセス中にアンモニアが発生し、グルーから放出される。

オキサゾリジンの部分がメチロール尿素で置換されている混合物から成る触媒を用いることによって、いくつもの改良が実現される。接着剤混合物の可使用時間は、オキサゾリジンの代わりに用いたメチロール尿素の量に比例する。これによって、フラットビーム積層を実施するときに、接着剤の接着性能が大きく改良され、最大180分までの可使用時間が容易に達成される。樹脂に対してメチレン供与体として機能するとき、メチロール尿素は、揮発性ガスを放出しない。メチロール尿素は安価であり、オキサゾリジン \$ 1.50/lb以上であるのに比べて、\$ 0.10/lb程度である。

実験室での試験では、オキサゾリジン単独と比較したとき、オキサゾリジン/メチロール尿素混合物の優れた接着性能が証明された。

【図面の簡単な説明】

図1は、リン酸カリウム緩衝塩で改質したときの、LT-5210/FM-7210の21におけるゲル化時間に関するFM-7210におけるモノメチロール尿素置換レベルの効果を図示している。樹脂対スラリーの混合比は、重量基準で2.5:1であった。

図2は、リン酸カリウム緩衝塩で改質したときの、LT-5210/FM-7340の21におけるゲル化時間に関する混合接着剤のpHの効果を図示している。樹脂対硬化剤の混合比は、重量基準で2.5:1であった。

図3aは、リン酸カリウム緩衝塩で改質したときの、LT-5210/100%メチロール尿素の21におけるゲル化時間に関する混合pHの効果を図示している。樹脂対メチロール尿素の混合比は、重量基準で100:32であった。

図3bは、横座標pH=10.8~12.5における図3aの拡大図である。

この場合、FM-7210は、オキサゾリジンと組み合わせてメチロール尿素を含まない硬化剤である。FM-7340は、オキサゾリジンと組み合わせてメチロール尿素を含む硬化剤である。いずれもボーデン・インクのCascophen（登録商標）として市販されている。

発明及び実施例の詳細な説明

本発明を用いる好ましい方法は、レソルシノール樹脂又はフェノール・レソルシノール樹脂と共に用いられることを意図された硬化剤におけるオキサゾリジンの部分を、メチロール尿素で置換することである。前記触媒は、モルを基準として、一定量のホルムアルデヒド当量を含むように設計される。オキサゾリジン部分のメチロール尿素による置換は、触媒溶液の全ホルムアルデヒド当量を維持するように実行される。次に、樹脂を触媒するために、この触媒溶液をそのまま用いるか、又は液体「スラリー」触媒を配合してから、樹脂を触媒するために用いることができる。

好ましい方法では、メチロール尿素は、ホルムアルデヒドと尿素から、その場でつくる。それは、オキサゾリジンと、50%ホルムアルデヒド溶液、尿素及び苛性ソーダ溶液との混合物をつくることによって行う。先に述べたように、溶液中のホルムアルデヒド量は、置換されているオキサゾリジンのホルムアルデヒド当量に等しい。平衡を移動させるように、また溶液中の遊離ホルムアルデヒドを最小にするように、メチロール尿素をつくるのに必要な量を超えるわずかに過剰量の尿素を用いる。苛性水酸化ナトリウムを加えて、pHを9~11に調整して、メチロール尿素の形成を誘導する。この溶液は、実質的に無臭であり、樹脂のための触媒として用いることができる。しかしながら、木材製造工場で行われているように、好ましい方法では、この溶液を、充填剤及び流れ調整剤と混合して、即時応答計量混合装置（on-demand meter-mix equipment）と共に用いることができる「スラリー」触媒を製造する。このスラリーを計量し、レソルシノール樹脂又はフェノール

10

20

30

40

50

・レソルシノール樹脂の計量した量と混合して、木材を接着させるのに用いられる接着剤混合物をつくる。

好ましい方法では、メチロール尿素によるオキサゾリジンの置換は、触媒溶液中において、メチロール尿素ホルムアルデヒド当量によってオキサゾリジンは約20%～約70%置換されるが(40%置換が最も好ましい態様である)、前記の事実は、メチロール尿素によるオキサゾリジンの置換%の好ましい及び最も好ましい態様は、pHに依存して変化することを示している。次に、この置換された触媒溶液をオキサゾリジンの代わりに用いてスラリー触媒を製造する。接着剤混合物は、前記スラリー触媒と、レソルシノール樹脂又はフェノール・レソルシノール樹脂とを用いてつくる。スラリー触媒の樹脂に対する混合比は、前記樹脂の完全な架橋硬化を保證するホルムアルデヒド当量を提供するのに充分である。この割合は、体積を基準として、樹脂：スラリー1.5:1～3.5:1であり、最も典型的には2:1～3:1である。

10

スラリー硬化剤で用いられる典型的な充填剤としては、クレー、堅果殻粉、及びきめの細かい木粉が挙げられる。充填剤は、一般的に、接着剤又はグレーに対して一定量の填隙性及びチキソトロピーを提供する。スラリー流れ調整剤としては、スラリーの粘度を低下させ、ポンピングし易くする傾向がある分散剤及び界面活性剤が挙げられる。

本発明は、許容樹脂タイプ、すなわちレソルシノール・ホルムアルデヒドポリマー又はフェノール・レソルシノール・ホルムアルデヒドポリマーにおいて特定の意味を持ち、又はタンニン、クレゾール、キシレノール、リグニン、又は等価な木材製品に関して接着を生起させることができる他の物質を用いることによる前記ポリマーの変態において特定の意味を持つ。本発明は、非限定的に、フラット積層ビーム、木材I-ビーム、フィンガージョインティング(fingerjointing)、ベニヤ積層、一般的なミル作業(millwork)、又は木材チップ、ベニヤ、フレック、ストランド、又は繊維でつくられた特製品を含む木材接着プロセスに適する前記樹脂のすべての形態を含む。これらの樹脂は、アルカル性、中性pH又は酸性であることができ、レゾール、すなわちノボラックと考えることができる。オキサゾリジンとして公知の化合物の組は、ポリマー樹脂硬化中にメチレン供与体として機能することができる飽和複素環式化合物を生成する、アルデヒドと任意のアミノヒドロキシ化合物との任意の反応生成物であっても良い。メチロール尿素として公知の化合物の組は、ポリマー樹脂硬化中にメチレン供与体として機能することができる、アルデヒドと尿素との任意の反応生成物を含む。これらの反応生成物としては、非限定的に、一官能価、二官能価及び多官能価のメチロール尿素、及びメチロール官能価又は利用可能なメチレン当量を有する任意の尿素/アルデヒドポリマー又はオリゴマーが挙げられる。

20

30

メチロール尿素は、好ましい方法において概説したように、存在するオキサゾリジン又はアミノアルコールによって、その場で行うことができ、又はメチロール尿素を、予め調製した又は購入した化学薬品又は材料として加えることができる。水酸化ナトリウムは好ましい方法で用いられるが、任意のアルカリ性pH改質剤を、メチロール尿素の製造で用いても良い。メチロール尿素/オキサゾリジン混合物は、それ自体、ポリマー樹脂用の触媒として、又は硬化剤混合物又は硬化剤スラリーの成分として用いることができる。メチロール尿素及びオキサゾリジンは、分離成分としてポリマー樹脂と混合して、同じ最終結果、すなわち樹脂、架橋触媒、及び任意の充填剤又は改質剤から成る接着剤混合物を得ることができる。

40

メチロール尿素によるオキサゾリジンの置換に関して許容可能な割合は、ホルムアルデヒド官能価を基準として5:95～95:5である。メチロール尿素/オキサゾリジン触媒対レソルシノール樹脂又はフェノール・レソルシノール樹脂の割合は、樹脂の完全な架橋硬化を引き起こすに足る触媒量である。一般的に、その量は、アルデヒド官能価のモル対レソルシノール又はフェノール・レソルシノールのモルの全モル比が約1:1となるのに必要な量である。

実施例

以下、本発明の実施例を掲げる。触媒システムは、時に、樹脂を架橋させて不融性生成物にする「硬化剤」として説明してある。

50

以下の実施例において、各成分の%は重量による。

参考例 1

水150g中に尿素200gを溶かし、50%ホルムアルデヒド溶液100gを加え、50%水酸化ナトリウム溶液1gでpHを調節することによって、メチロール尿素の溶液を調製した。次に、それを、触媒として用いて、フェノール・レソルシノール樹脂 (Borden Cascophen (登録商標) LT-5210) に関してゲル化時間を測定した。オキサゾリジン (Zoldine (登録商標) ZT-55) スラリーによって触媒された同じ樹脂と比較した。

1. LT-5210 樹脂	100部	一晩経過してもゲル化せず
メチロール尿素溶液	32部	
2. LT-5210 樹脂	100部	一晩経過してもゲル化せず
メチロール尿素溶液	82部	
3. LT-5210 樹脂	100部	21℃で60分後にゲル化
ZT-55 スラリー (80%)	40部	

10

上記データから、メチロール尿素溶液は、単独で用いたとき、フェノール・レソルシノール樹脂のための架橋触媒としてはあまり有効ではないことが分かる。また、上記データは、オキサゾリジン架橋剤で触媒したときの、樹脂の予期されるゲル化時間も示している。

20

実施例 2

オキサゾリジン (Zoldine ZT-55) 及び様々な置換レベルのメチロール尿素 (MU) を用いて触媒スラリーをつくった。次に、それらを、フェノール・レソルシノール樹脂 (Cascophen (登録商標) LT-5210) と共に、ゲル化時間測定の間、混合した。

1. ZT-55 オキサゾリジンスラリー (対照)	1部	
LT-5210 樹脂	2.5部	
21℃におけるゲル化時間	63分	
2. ZT-55 (60%) / MU (40%)	1部	
LT-5210 樹脂	2.5部	
21℃におけるゲル化時間	100分	
3. ZT-55 (50%) / MU (50%)	1部	
LT-5210 樹脂	2.5部	
21℃におけるゲル化時間	129分	
4. ZT-55 (40%) / MU (60%)	1部	
LT-5210 樹脂	2.5部	
21℃におけるゲル化時間	149分	

30

40

図1に示されているように、これらのデータから、接着剤混合物において、オキサゾリジンがメチロール尿素で置換されるにつれて、ゲル化時間はそれに比例して増加することが分かる。すべてのゲルは、硬度が等しく、不十分な架橋は認められなかった。

実施例 3

50

実施例 2 の接着剤混合物を、外部（湿潤使用）暴露条件下で使用するための構造用積層木材製品のための接着剤 [Adhesives For Structural Laminated Wood Products For Use Under Exterior (Wet Use) Exposure Conditions] に関する標準規格である ASTM D2559 - 90 にしたがって試験した。接着されたビームを 70 ~ 75° F で硬化させた。ブロック剪断試験片を、圧縮強さ及び木部破壊パーセントについて試験した。循環離層 (cyclic delamination) 試験後に、離層が測定された。ブロック剪断試験の場合、高い破壊強さ及び高い木部破壊が望ましく、接着された木材及び硬化されていないグルーは破壊試験で失格であることを示している。離層試験において、低い値は望ましく、接着された木材試験片は循環浸漬及び循環乾燥の効果に耐えていることを示している。

接着剤混合物	剪断力 (psi)	木部破壊 (%)	離層 (%)
1. 100%オキサゾリジン	1551	88	6.63
2. 60%オキサゾリジン/40%MU	1515	92	1.83
3. 50%オキサゾリジン/50%MU	1466	89	1.53
4. 40%オキサゾリジン/60%MU	1563	91	0.93

10

剪断破壊強さは、主に、木部破壊パーセントが良好である場合、木材の破壊強さを反映している。許される最小の剪断強さは、平均で 1075psi であり、4 つのすべての接着剤は、前記の値を超えた。オキサゾリジン 100% の対照接着剤の接着剤浸透の深さは、オキサゾリジン部分をメチロール尿素で置換した部分を含む接着剤ほど充分ではない。これは、木部破壊パーセントに最小限反映され、また離層の平均パーセントに劇的に反映される。

20

実施例 4

実施例 2 で説明した 4 つの接着剤混合物を、実施例 3 で説明したのと同じ方法で再び接着させた。同じ樹脂ロット [フェノール・レソルシノール樹脂 (Borden Cascophen (登録商標) LT - 5210)] 及び上記実施例 2 で用いたスラリーサンプルを用いた。唯一変えたことは、方法それ自体に関連することであり、用いた木材及び得られた製品を、ASTM D - 2559 - 90 にしたがって再び試験した。

条件：

樹脂：本発明硬化剤混合比 2.5:1

30

樹脂：対照 Borden, Inc. の (FM - 7210) 硬化剤混合比 2.5:1

混合グルー温度 70° F

ベイマツ木材温度 70 ~ 75° F

グルー塗布量 65 lbs/1000 平方フィート

組立て時間 10 分間

硬化温度 70 ~ 75° F

硬化時間 一晚

70 ~ 75° F での後硬化時間 7 日間

試験：

圧縮剪断強さ及び木部破壊パーセント (% WF) について、ブロック剪断試験片を試験した。循環真空圧力離層試験によって耐久性を測定した。循環暴露後の離層 % を測定した。

40

結果：

接着剤混合物	試験片数	剪断(psi)*	% WF	試験片数	離層%**
100%オキサゾリジン(対照)	20	1356	72	3	7.33
60%オキサゾリジン/40%MU	20	1484	84	3	0.87
50%オキサゾリジン/50%MU	20	1272	85	3	1.27
40%オキサゾリジン/60%MU	20	1242	85	3	1.87

* 最小要求平均剪断強さは1075 psiである。

** 最大許容可能平均離層%は5.0%である。

10

試験片20は、剪断のため、試験片3は、離層のためである。

観察：

%WFは、対照硬化剤を用いた場合に比べて、すべての本発明の変型において明瞭に一層良好であった。

耐久性試験から、室温硬化条件下では、すべての本発明の変型が、対照よりも優れていることが再び分かった。

実施例5

置換レベル90%以下のメチロール尿素を含む実施例2データの拡張

20

更なる実験室接着シリーズの調製では、6種類の新鮮な実験用スラリーを調製した。メチロール尿素置換レベルは、Borden, Inc.のFM-7210硬化剤で通常見出される40, 50, 60, 70, 80及び90%のオキサゾリジン(Zoldine ZT-55)レベルであった。21におけるゲル化時間は、実施例2で説明したように測定した。以下に示した対照混合物データは実施例2のデータであり、繰り返さなかった。これらのデータは、接着剤混合物において、オキサゾリジンがメチロール尿素で置換されるにつれて、ゲル化時間が比例して増加することを再び示している。

1. ZT-55 オキサゾリジンスラリー (対照)	1部	
LT-5210 樹脂	2. 5部	
21℃におけるゲル化時間	63分	
2. ZT-55 (60%) / MU (40%)	1部	
LT-5210 樹脂	2. 5部	
21℃におけるゲル化時間	104分	10
3. ZT-55 (50%) / MU (50%)	1部	
LT-5210 樹脂	2. 5部	
21℃におけるゲル化時間	126分	
4. ZT-55 (40%) / MU (60%)	1部	
LT-5210 樹脂	2. 5部	
21℃におけるゲル化時間	159分	20
5. ZT-55 (30%) / MU (70%)	1部	
LT-5210 樹脂	2. 5部	
21℃におけるゲル化時間	211分	
6. ZT-55 (20%) / MU (80%)	1部	
LT-5210 樹脂	2. 5部	
21℃におけるゲル化時間	303分	30
7. ZT-55 (10%) / MU (90%)	1部	
LT-5210 樹脂	2. 5部	
21℃におけるゲル化時間	486分	

参考例 6 ~ 8 には、I - ジョイスト組立て及び構造用フィンガージョイント用途における本発明硬化剤の使用から得られたデータの要約を掲げてある。

参考例 6

条件：

樹脂 (LT - 5210フェノールレソルシノール) : 本発明硬化剤混合比 2.65:1

樹脂 (LT - 5210フェノールレソルシノール) : 対照 (Borden, Inc. の FM - 6210) 硬化剤混合比 2.8:1

混合グルー温度 84° F

OSBウェブ及びベイマツLZLフランジ温度:81~84° F

グルー塗布量:1400g/1000インチ

組立て時間:30秒未満

オープン硬化温度:110~130° F

オープン滞留時間:30~60分

70~80° Fでの後硬化時間:0分及び15時間

40

50

試験：

複合木材 I - ジョイストに関する通常の試験は、試験片が破壊するまで、曲げ時に、長さ 8 フートに対して応力を加える曲げ試験である。破壊時の全荷重 (psi) を測定する。その値は、典型的には安全率で表される。通常の規格では、安全率 2.3 を満たすか又はそれを超えていなければならない、もしくは特有の構造に関しては、曲げ時に設計荷重の 2.3 倍を満たすか超えていなければならない。

結果：

10 個の試験片に関して見出された平均安全率は 3.0 であった。

* 商業的設備における LT - 5210 又は FM - 6210 に関する通常の平均安全率の範囲は 2.9 ~ 3.2 である。

10

観察：

木部破壊は、通常に比べて一層良好であると判定された。安全率テストは通常の範囲であった。

参考例 7

条件：

樹脂 (LT-5210 フェノールソルシノール) : 本発明硬化剤混合比 2.4 : 1 及び 2.8 : 1

樹脂 (LT-5210 フェノールソルシノール) : 対照 FM-7210 硬化剤混合比 2.8 : 1

20

混合グルー温度 : 73°F

OSB ウェブ及びベイマツ LVL フランジ木材温度 : 83 ~ 85°F

グルー塗布量 : 測定しなかったが、通常量であったと考えられる

組立て時間 : 5分未満

オープン硬化温度 : 100 ~ 110°F

オープン滞留時間 : 2時間

70 ~ 80°F での後硬化時間 : 3日間

試験：

参考例 6 と同じ試験を行った。

結果：

30

実験 FM-7340

対照 FM-7210

I-ジョイスト	試験片数	荷重(psi)	安全率	試験片数	荷重(psi)	安全率
深さ9.5インチ	26	7493	3.33	14	7798	3.47
深さ18インチ	30	11702	*	15	11222	*

* 安全率利用不能

40

観察：

強度及び木部破壊において、統計的な差は見出されなかった。

参考例 8: 本発明硬化剤を有するレソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂

条件：

樹脂 (FJ-3030 レソルシノール・ホルムアルデヒド) : 本発明硬化剤混合比

2. 36 : 1

樹脂 (FJ-3030 レソルシノール・ホルムアルデヒド) : 対照 (Borden, Inc. の FM-7210)

硬化剤混合比 2. 3 : 1

混合グラー温度 : 70°F

2 x 4 インチ 24000F SPF 用材温度 : 63 ~ 65°

グラー塗布量 : 測定しなかったが、通常量であったと
考えられる

組立て時間 : 5分未満

フィンガージョイント硬化温度 : 210°F 超

70 ~ 80°F での後硬化時間 : 30 ~ 40分

試験 :

構造用フィンガージョイントに関する典型的な試験は、真ん中に1つのフィンガージョイントを有する6フート片に対して、破壊するまで引張応力を加える引張試験である。破壊時の荷重 (psi) を測定する。安全率基準は、接合される用材の種類、サイズ及びグレードに左右される。フィンガージョイント領域における木部破壊パーセント (%WF) も測定する。

結果 :

本発明硬化剤				対照硬化剤			
試験片数	%WF	荷重(psi)	安全率	試験片数	%WF	荷重(psi)	安全率
50	98	6410	3.24	29	98	6596	3.33

観察 :

強度及び木部破壊において、統計的な差は見出されなかった。

実施例 9

本発明の硬化剤を有するフェノール・レソルシノール樹脂 (LT-5210) (この実施例のすべての混合物に関する樹脂 : スラリー硬化剤混合比は、それぞれ重量を基準として2.5:1であった) のゲル化時間に関するpH効果は、以下の表に掲げてあり、それをグラフにしたものが図2である。

混合 pH	21°Cにおけるゲル化時間 (分)
8.20	62
8.46	68
9.17	104
9.81	175

参考例 10

硬化剤として100%メチロール尿素溶液を有するフェノール・レソルシノール樹脂 (LT-5210) (この実施例のすべての混合物に関する樹脂 : スラリー硬化剤混合比は、それぞれ重量を基準として100:32であった) のゲル化時間に関するpH効果は、以下の表に掲げてあり、それをグラフにしたものが図3a及び図3bである。

混合 pH	21°Cにおけるゲル化時間 (時間)
9.00	23.9
11.10	9.5
11.68	4.6
12.21	0.7

実施例 11 - 40~70%メチロール尿素置換スラリーに関する ASTM D 3535 - 90 試験データ
 オキサゾリジン をメチロール尿素で40~70%置換した4つの実験用スラリーを、LT-5210
 樹脂を用いて試験した。樹脂：スラリー硬化剤混合比は、重量を基準として2.5:1であっ
 た。カエデ材を用いて、4つの試験片を調製した。レイアップ及び試験は、ASTM D 3535
 - 90標準規格にしたがって行った。特殊ジグにおいて、2つの試験片それぞれを、必要と
 される圧縮応力を加重した後、各環境に配置した。1週間後、それぞれの環境条件及びジ
 グから、前記試験片を取出した。ルーペを用いて、変形（クリープ）について接着剤層を
 綿密に観察した。トータルな変形は、試験片及び各可変の組み合わせの双方に関して、0.13
 9未満である。

測定されたクリープ、ほぼ0.005インチまで

実験用スラリー硬化剤	試験片番号	160°F条件	80°F条件
		周囲湿度	90%相対湿度
1. ZT-55(60%)/MU(40%)	1	0	0
	2	0	0
2. ZT-55(50%)/MU(50%)	1	0	0
	2	0	0
3. ZT-55(40%)/MU(60%)	1	0	0
	2	0	0
4. ZT-55(30%)/MU(70%)	1	0	0.025
	2	0.005	0.005

実施例 12

実施例 5 で説明した4つの実験用接着剤混合物を、実施例 3 で説明したのと同じ方法で再
 び接着させた。最初の2つの接着シリーズについて用いたのと同じ樹脂ロットを用いた。
 このシリーズでは、ベイマツ密度を約0.43~0.48の比重に限定した。フェノール・ホルム
 アルデヒドレ・ソルシノール樹脂及びレソルシノール・ホルムアルデヒド樹脂について AS
 TM D 2559 - 90標準規格にしたがって試験した。

条件：

樹脂：実験用硬化剤混合比 2.5:1 (重量基準)

樹脂：対照 FM - 7210 硬化剤混合比 2.5:1 (重量基準)

混合グルー温度 70°F

ベイマツ木材温度 70~75°F

グルー塗布量 65lbs/1000平方フィート

組立て時間 10分間

硬化温度 70 ~ 75° F
 硬化時間 一晚締付け
 70 ~ 75° Fでの後硬化時間 7日間

試験：

圧縮剪断強さ及び木部破壊パーセント(%WF)について、ブロック剪断試験片を試験した。循環圧力離層試験によって耐久性を測定した。循環暴露後の離層%を測定した。

結果：

接着剤混合物	試験片数	剪断(psi)*	% WF	試験片数	離層%**	
100%オキサゾリジン(対照)	20	1484	90	3	0.2	10
60%オキサゾリジン	20	1499	94	3	0	
50%オキサゾリジン	20	1508	94	3	0.33	
40%オキサゾリジン	20	1392	96	3	0.87	
30%オキサゾリジン	20	1436	96	3	0.6	

* 最小要求平均剪断強さは1075 psiである。

** 最大許容可能平均離層%は5.0%である。

試験片20は、剪断のため、試験片3は、離層のためである。

観察：

%WFは、対照硬化剤を用いた場合に比べて、すべての本発明の変型において明瞭に一層良好であった。

参考例13

ストック(stock)ジメチロール尿素を、Borden Resin WS 421-126と組合わせて用いた。この樹脂は、架橋剤を加えない場合、ゲルを有しない。以下の組成物をつくった：

ジメチロール尿素 10g

WS 421-126 50g

BWG 1.9分、ホルムアルデヒド臭無し

BWGは、パーミンガム針金ゲージを意味する。

実施例14

Cascophen(登録商標)LT-5210Qフェノール・レソルシノール・ホルムアルデヒド(PRF)樹脂の触媒作用に対するメチロール尿素の寄与をより綿密に試験するために、示差走査熱量計(DSC)データを取った。以下の表に示したように、2つのレベルの触媒添加を調べた。DSCにおいて、ピーク領域は、化学反応熱又は全発熱量の直接測定であり、単位はジュール/グラム(J/g)である。これらのデータは、メチロール尿素によって供与されたホルムアルデヒドが全発熱量の主たる因子であり、試験後の硬化プラグの物理的性質に影響を及ぼす主たる因子でもある(システム1,5)。オキサゾリジン単独(システム2,3及び6,7)の場合は、早期の開始(onset)及び早期のピーク温度が認められた。モノマー尿素を添加すると、反応性が低下する傾向が認められた(システム4,8対システム3,7)。要約すれば、データからは、メチロール尿素が存在している場合、メチロール尿素は、PRF接着剤システムの反応性に対する重要な因子であることが分かる。

表

様々なレベルの触媒と共に Cascophen LT-5210Q を50g含む混合物に関する、DSCの結果。WS-544-103B は、Angus Zoldine (登録商標) ZT-55 60%及びメチロール尿素40%から成る触媒配合物である。走査速度 20℃/分。

システム	触媒		発熱量 (J/g)	ピーク (℃)	開始 (℃)	試験後の サンプル特徴
1.	WS-544-103B	16.1g	111	96.5	64.6	硬質ゴム状
2.	ZT-55	16.1g	93	85.4	58.3	硬い/脆い
3.	29%ZT-55 ¹	16.1g	42	91.0	61.8	軟質ゴム状
4.	29%ZT-55/38%尿素 ²	16.1g	40	93.9	63.3	軟質ゴム状
5.	WS-544-103B	6.6g	79	97.7	67.0	軟質ゴム状
6.	ZT-55	6.6g	65	85.3	59.6	ゴム状
7.	29%ZT-55 ³	6.6g	20	87.0	--	液体
8.	29%ZT-55/38%尿素 ⁴	6.6g	19	87.3	60.8	液体

1 WS-544-103B 16.1g中 ZT-55 の上記量を提供

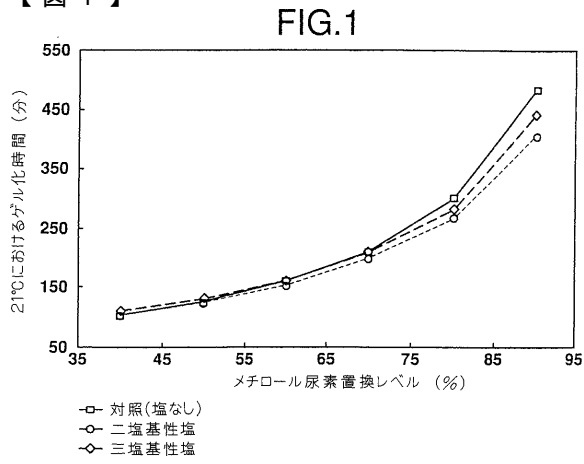
2 WS-544-103B 16.1g中 ZT-55及び尿素の上記量を提供

3 WS-544-103B 6.6g中 ZT-55 の上記量を提供

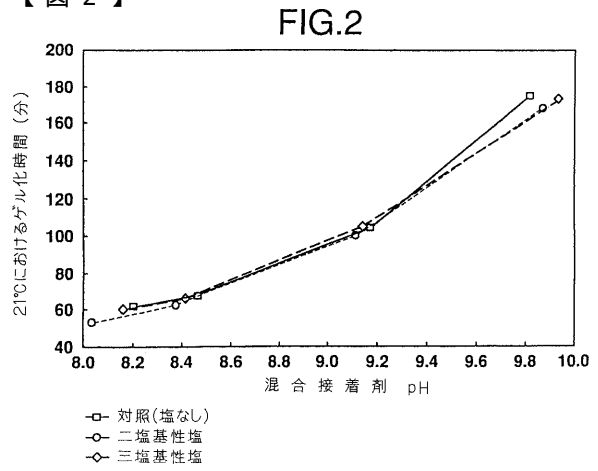
4 WS-544-103B 6.6g中 ZT-55及び尿素の上記量を提供

上記説明は、森林製品工業、例えばLVL及びOSBのための樹脂又は接着剤の文脈で、本発明の新規な硬化剤の使用を強調したが、決して前記実用に限定されるものではなく、レソルシノール樹脂が用いられるならばどこにでも用いても良く、その場合、硬化時間及び/又はコストを調節することは考慮すべき問題である。メチロール尿素及びオキサゾリジンを含む硬化剤の二成分システムを開示して来たが、他の当業者は、本発明によって開示された硬化剤と共に、ニトロアルカン、ニトロアルコール及びアルキレンアミン又はそれらの先駆物質を含むことによって、明らかな改良を容易に見出すことを理解すべきである。

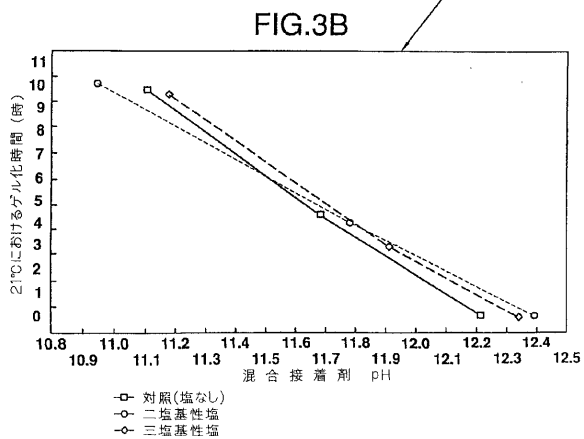
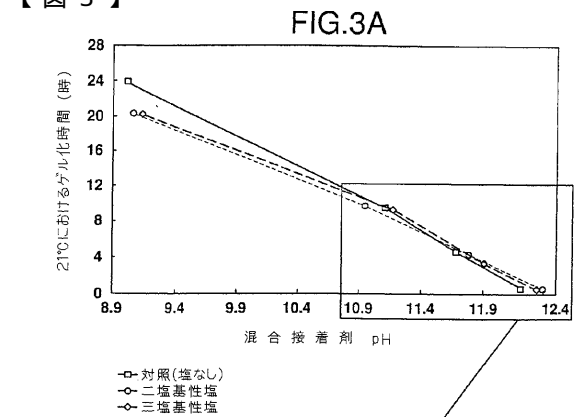
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 小林 泰

(74)代理人

弁理士 戸水 辰男

(72)発明者 フィリップス, アール・ケイ

アメリカ合衆国テキサス州75941, デイボル, ウェスト・ボーデン・ドライブ 100, ボーデン・ケミカル・インコーポレーテッド内

(72)発明者 ガーウッド, アーサー・ジェイ

アメリカ合衆国オレゴン州97405, ユージーン, アマゾン・ドライブ 4145

(72)発明者 デトレフセン, ウィリアム・ディー

アメリカ合衆国オレゴン州97477, スプリングフィールド, サウス・セカンド・ストリート 610

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特開平05-059260(JP, A)

特開平02-255856(JP, A)

特公昭47-037512(JP, B1)

特開昭60-015450(JP, A)

特開昭60-014935(JP, A)

特開平02-022332(JP, A)

特開平02-215879(JP, A)

特開平09-011403(JP, A)

特公昭43-005817(JP, B1)

特公昭44-022756(JP, B1)

特開昭57-053536(JP, A)

特開昭57-059947(JP, A)

特開昭57-059946(JP, A)

特開昭58-049769(JP, A)

特開平05-093026(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 8/00 - 8/38

C08G 12/00 - 12/46

C08L 61/00 - 61/34

C09J161/00 -161/34

B27D 1/04

B27N 3/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)

WPIDS(STN)