

(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2014-505604

(P2014-505604A)

(43) 公表日 平成26年3月6日(2014.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 7 N 3/00 (2006.01)	B 2 7 N 3/00 D	2 B 2 6 O
B 3 2 B 21/02 (2006.01)	B 2 7 N 3/00 C	4 F 1 O O
C O 9 J 161/02 (2006.01)	B 3 2 B 21/02	4 J O 4 O
C O 9 J 175/04 (2006.01)	C O 9 J 161/02	
	C O 9 J 175/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)		

(21) 出願番号	特願2013-543759 (P2013-543759)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年12月14日 (2011.12.14)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成25年8月19日 (2013.8.19)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/072762		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02012/080338		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	10195648.0	(74) 代理人	100114890
(32) 優先日	平成22年12月17日 (2010.12.17)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホルムアルデヒド低放散性リグノセルロース含有多層成形体

(57) 【要約】

A) 結合剤 (a) の使用によって得られるリグノセルロース含有粒子を含んだ1以上の中間層と、B) 結合剤 (b) の使用によって得られるリグノセルロース含有粒子を含んだ1以上の被覆層とからなるリグノセルロース含有多層成形体であって、前記結合剤 (a) は、(a1) ホルムアルデヒド樹脂と (a2) 少なくとも2個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとからなる群から選択され、前記結合剤 (b) は、(i) 以下のモノマー a) 70~100質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノカルボン酸および/またはジカルボン酸 (モノマー A1) および b) 0~30質量%の、モノマー A1とは異なるさらに別の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー (モノマー A2) から構成されたポリマー A、場合により、(ii) ヒドロキシ、カルボン酸ならびにそれらの誘導体、第一級、第二級および第三級アミン、エポキシ、アルデヒドからなる群から選択された少なくとも2個の官能基を有する低分子架橋剤を含んだ水性成分 (I) と、成分 (II) として少なくとも2個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートと、場合により、以下のモノマー a) 少なくとも1のエポキシ基および/または少なくとも1のヒドロキシアルキル基を含んだ、0~50質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー (モノマー M1) および b) 50~100質量%の、モノマー M1とは異なるさらに別の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー (モノマー M2) から構成された1以上のポリマー Mを含んだ水性分散液としての成分 (III) ならびに、場合により、成分 (IV) として通例の添加剤とを含んでなり、少なくとも1の中間層 A) は発泡プラスチック粒子を含み、場合により、少なくとも1の被覆層 B) は発泡プラスチック粒子を含み、場合により、

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の

A) 結合剤 (a) の使用によって得られるリグノセルロース含有粒子を含んだ 1 以上の中間層と、

B) 結合剤 (b) の使用によって得られるリグノセルロース含有粒子を含んだ 1 以上の被覆層と

からなるリグノセルロース含有多層成形体であって、

前記結合剤 (a) は、(a 1) ホルムアルデヒド樹脂と (a 2) 少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとからなる群から選択され、

前記結合剤 (b) は、

(i) 下記モノマー：

a) 70～100 質量%の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノカルボン酸および／またはジカルボン酸 (モノマー A 1) および

b) 0～30 質量%の、モノマー A 1 とは異なるさらに別の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー (モノマー A 2)

から構成されたポリマー A、

場合により、

(i i) ヒドロキシ、カルボン酸ならびにそれらの誘導体、第一級、第二級および第三級アミン、エポキシ、アルデヒドからなる群から選択された少なくとも 2 個の官能基を有する低分子架橋剤

を含んだ水性成分 (I) と、

成分 (I I) として少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートと、
場合により、下記モノマー：

a) 少なくとも 1 のエポキシ基および／または少なくとも 1 のヒドロキシアルキル基を含んだ、0～50 質量%の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー (モノマー M 1) および

b) 50～100 質量%の、モノマー M 1 とは異なるさらに別の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー (モノマー M 2)

から構成された 1 以上のポリマー M

を含んだ水性分散液としての成分 (I I I)

ならびに、場合により、成分 (I V) として通例の添加剤とを含んでなり、かつ

少なくとも 1 の中間層 A) は発泡プラスチック粒子を含み、かつ場合により、少なくとも 1 の被覆層 B) は発泡プラスチック粒子を含み、かつ場合により、前記結合剤 (b) はホルムアルデヒド捕捉剤を含む前記リグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 2】

前記結合剤 (b) は、低分子架橋剤 (i i) を含み、成分 (I I I) を含まないことを特徴とする、請求項 1 に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 3】

前記結合剤 (b) は、低分子架橋剤 (i i) を含まないが、成分 (I I I) を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 4】

前記結合剤 (b) は、低分子架橋剤 (i i) ならびに成分 (I I I) のいずれをも含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 5】

前記結合剤 (b) はホルムアルデヒド捕捉剤を含むことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 6】

1 の中間層 A) と 2 の被覆層 B) とを有する 3 層型であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

前記結合剤 (a) はもっぱら、ホルムアルデヒド樹脂 (a 1) からなることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 8】

前記結合剤 (a) はもっぱら、少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する有機イソシアネート (a 2) からなることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 9】

前記結合剤 (a) は、それぞれ、純粋な無希釈物質としての (a 1) および (a 2) の和を基準として、70～99.9 質量%の範囲にて成分 (a 1) を含み、かつ 0.1～30 質量%の範囲にて成分 (a 2) を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

10

【請求項 10】

前記結合剤 (b) は、それぞれ、純粋な無希釈の物質としての (I) および (I I) の和を基準として、30～90 質量%の範囲にて成分 (I) を含み、かつ 10～70 質量%の範囲にて成分 (I I) を含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 11】

前記発泡プラスチック粒子は、10～100 kg/m³ の範囲の嵩密度を有することを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

20

【請求項 12】

ボードの形の、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体。

【請求項 13】

前記 1 以上の中間層 A) 用のリグノセルロース粒子を前記結合剤 (a) および前記発泡プラスチック粒子と接触させ、前記 1 以上の被覆層 B) 用のリグノセルロース粒子を前記結合剤 (b) および場合により前記発泡プラスチック粒子と接触させて、該層を所望の順序にて互いに上下に重ね合わせ、高温にてプレスすることによる、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体の製造方法。

30

【請求項 14】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体の、あらゆる種類の物体の製造のための、ならびに建築分野における使用。

【請求項 15】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載のリグノセルロース含有多層成形体の、家具および家具部品の製造のための、包装材料の製造のための、住宅建築もしくは内装設備または自動車における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、特許請求の範囲に定義されたリグノセルロース含有多層成形体に関する。

【0002】

本発明はさらに、リグノセルロース含有多層成形体の製造方法ならびに、あらゆる種類の物体の製造のための、ならびに建築分野における、家具および家具部品の製造のための、包装材料の製造のための、住宅建築もしくは内装設備または自動車におけるリグノセルロース含有多層成形体の使用に関する。

【0003】

リグノセルロース系材料は公知である。リグノセルロース含有物質の重要な例は、木材片たとえば木材層、木材ストリップ、木材チップまたは木材繊維であり、木材繊維は、場合により、木材繊維含有植物たとえば亜麻、麻、ヒマワリ、クイモまたはセイヨウアブ

50

ラナに由来してよい。こうした木材片または木材粒子のための原材料は、通例、間伐木材、工業用木材および中古木材ならびに木材繊維含有植物である。

【0004】

所望のリグノセルロース含有物質たとえば木材粒子への加工処理は、公知の方法（たとえば、M. Dunky, P. Niemt, Holzwerkstoffe und Leime, p. 91-156, Springer Verlag Heidelberg, 2002 参照）によって行なわれる。

【0005】

リグノセルロース含有成形体（リグノセルロースとして木材が使用される場合、本願明細書において、木質材料とも称される）は、中実木材に代わるコスト的に有利かつ資源保護的な代用品であり、特に、家具製造および建築材料として大きな意義を有している。これらの木質材料の原材料として使用されるのは、通例、種々の木材に由来するさまざまな厚さの木材層、木材ストリップ、木材チップまたは木材繊維である。こうした木材片または木材粒子は、通例、高温にて、天然および／または合成結合剤と共に、場合によりその他の添加剤を添加して、ボード状またはストランド状の木質材料にプレス加工される。こうしたリグノセルロース含有成形体または木質材料の例は、中質繊維ボード（MDF）、木質チップボード、たとえばパーティクルボードおよび配向性ストランドボード（OSB, oriented strand board）、合板、たとえばベニヤ合板、および接着木材である。

【0006】

結合剤としては、一般に、ホルムアルデヒド含有結合剤たとえば尿素ホルムアルデヒド樹脂またはメラミン含有尿素ホルムアルデヒド樹脂が使用される。これらの樹脂は、ホルムアルデヒドと尿素および／またはメラミンとの重縮合によって製造される。この種のホルムアルデヒド樹脂の使用は、完成した木質材料中に遊離ホルムアルデヒドが存在するという結果をもたらすことがある。重縮合体の加水分解によって、さらなるホルムアルデヒドが遊離されることがある。木質材料中に含まれている遊離アルデヒドと、木質材料の耐用期間中に加水分解によって遊離されたホルムアルデヒドとは共に、環境中に放散されることがある。

【0007】

ホルムアルデヒドは一定の限界値を越えると、人の場合にアレルギー、皮膚、呼吸器系または目の刺激性炎症を引き起こすことがある。したがって、建造物部分とくに屋内部分におけるホルムアルデヒド放散の低減化は重大な課題である。

【0008】

従来の技術から、木質材料からのホルムアルデヒド放散を低減または抑止する以下の対策が公知である：

- － ホルムアルデヒドをほとんど用いずに製造されたアミノ樹脂接着剤の使用
- － アミノ樹脂接着剤へのホルムアルデヒド捕捉剤たとえば尿素および／またはメラミンの添加
- － いわゆるホルムアルデヒド捕捉剤たとえばアミノ基含有化合物による、完成した木質材料の後処理

ただし、この種の対策はまだ十分に満足し得るものではない。ホルムアルデヒドを僅かしか用いないアミノ樹脂接着剤の製造あるいはアミノ樹脂接着剤へのホルムアルデヒド捕捉剤の添加は、接着剤の硬化が緩慢になり、ホットプレス内滞留時間が長引き、かくて木質材料製造の経済性が悪化するという結果をもたらす。

【0009】

国際公開WO第2010/031718 A1号（BASF SE）は、中間層と被覆層とからなるリグノセルロース含有多層成形体であって、中間層のための結合剤はホルムアルデヒドおよび／または有機イソシアネートであり、被覆層のための結合剤はエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和モノマーからなる（コ）ポリマーおよび、一定の前提条件化で、ホルムアルデヒド捕捉剤を含むリグノセルロース含有多層成形体

を開示している。国際公開WO第2010/031718 A1号は、被覆層のための結合剤として有機イソシアネートを開示していない。

【0010】

国際公開WO第2008/046892 A2号(BASF SE)は、木材粒子と、発泡されたまたは発泡性プラスチック粒子からなる充填材と、結合剤とを含んだ軽量木材含有物質ならびに、該軽量木材含有物質を含んだ多層木質材料を開示している。国際公開WO第2008/046892 A2号は、本出願に記載の結合剤(b)を開示していない。

【0011】

国際公開WO第2009/037240 A2号(BASF SE)は、木材粒子と、発泡されたまたは発泡性プラスチック粒子からなる充填材と、アミノ樹脂および有機イソシアネートからなる結合剤とを含んだ軽量木材含有物質ならびに、該軽量木材含有物質を含んだ多層木質材料を開示している。国際公開WO第2009/037240 A2号は、本出願に記載の結合剤(b)を開示していない。

【0012】

従来の技術に開示された多層成形体は、機械荷重容量(たとえば、実施例中に挙げた当該検査規格に基づく横引張り強さ、層の剥離強さ)ならびに防湿性(たとえば、実施例中に挙げた当該検査規格または検査規定に基づく24時間膨潤または吸水)に関して、なお改善の余地が残されている。

【0013】

そこで、本発明の課題は、従来の技術において明らかとなった短所を克服することであった。特に、ホルムアルデヒド放散を低減化もしくは実際に生じないようにしたりグノセルローズ含有多層成形体を開示すると共に、該リグノセルローズ含有多層成形体がとりわけ比較的僅かな比重で優れた機械的特性を有するようにすることが意図された。

【0014】

上記課題は、

A) 結合剤(a)の使用によって得られるリグノセルローズ含有粒子を含んだ1以上の中間層と、

B) 結合剤(b)の使用によって得られるリグノセルローズ含有粒子を含んだ1以上の被覆層と

からなるリグノセルローズ含有多層成形体であって、

上記結合剤(a)は、(a1)ホルムアルデヒド樹脂と(a2)少なくとも2個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとからなる群から選択され、

上記結合剤(b)は、

(i) 下記モノマー:

a) 80~100質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノカルボン酸および/またはジカルボン酸(モノマーA1)および

b) 0~20質量%の、モノマーA1とは異なるさらに別の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー(モノマーA2)

から構成されたポリマーA、

場合により、

(ii) ヒドロキシ、カルボン酸ならびにそれらの誘導体、第一級、第二級および第三アミン、エポキシ、アルデヒドからなる群から選択された少なくとも2個の官能基を有する低分子架橋剤

を含んだ水性成分(I)と、

成分(II)として少なくとも2個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートと、場合により、下記モノマー:

a) 少なくとも1のエポキシ基および/または少なくとも1のヒドロキシアルキル基を含んだ、0~50質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー(モノマーM1)および

10

20

30

40

50

b) 50～100質量%の、モノマーM1とは異なるさらに別の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー（モノマーM2）から構成された1以上のポリマーMを含んだ水性分散液としての成分（I I I）

ならびに、場合により、成分（I V）としての通例の添加剤とを含んでなり、

少なくとも1の中間層A）は発泡プラスチック粒子を含み、場合により、少なくとも1の被覆層B）は発泡プラスチック粒子を含み、

場合により、上記結合剤（b）はホルムアルデヒド捕捉剤を含む前記リグノセルロース含有多層成形体によって達成された。

【0015】

10

リグノセルロースなる概念は当業者に公知である。リグノセルロースの重要な例は、木材、樹皮、コルク、バガス、藁、亜麻、竹、アフリカハヤガネ、籾殻、サイザルアサ、ヤシ皮繊維である。その際、これらの材料は、粒質物、ストランド、チップ、繊維または粉状の形で存在していてよい。リグノセルロース含有粒子の好適な例は、木材片たとえば木材層、木材ストリップ、木材チップまたは木材繊維であり、その際、木材繊維は場合により木材繊維含有植物たとえば亜麻、麻、ヒマワリ、キクイモまたはセイヨウアブラナに由来していてよい。

【0016】

リグノセルロース含有粒子として好ましいのは、木材粒子、亜麻粒子、特に、木材繊維または木材チップならびに亜麻繊維または亜麻チップであり、後者は、一般に、亜麻木質破片と称される。

20

【0017】

上記のリグノセルロースは上記の形でそのまま使用可能であり、また、混合物の形たとえば木材繊維と亜麻繊維との混合物または木材チップと亜麻木質破片との混合物の形で使用可能である。

【0018】

結合剤（a）は、ホルムアルデヒド樹脂、好ましくはアミノ樹脂（a1）および／または少なくとも2個のイソシアネート基を有する有機イソシアネート（a2）を含む。

【0019】

結合剤（a）がアミノ樹脂を含む場合には、結合剤（a）は、通例、当業者に公知の、アミノ樹脂のために一般に使用される、通例、硬化剤と称される物質たとえば硫酸アンモニウムまたは硝酸アンモニウムまたは有機もしくは無機酸たとえば硫酸、蟻酸、または酸再生物質たとえば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムを、結合剤（a）中のアミノ樹脂の総量を基準として、それぞれ通例僅かな量たとえば0.1～6質量%までの範囲で含む。

30

【0020】

本願明細書において、ホルムアルデヒド樹脂として理解されるのは、少なくとも1個の（場合により、部分的に有機基で置換された）カルバミド基（カルバミド基はカルボキシアミド基とも称される）を有する化合物と、アルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドからの重縮合生成物である；これらの樹脂はアミノ樹脂とも称される。本願明細書において、さらに、フェノールホルムアルデヒド樹脂（PF樹脂）もホルムアルデヒド樹脂として理解される。

40

【0021】

好適なホルムアルデヒド樹脂としては、当業者に、好ましくは、木質材料の製造のために知られているあらゆるホルムアルデヒド樹脂が使用可能である。この種の樹脂ならびにそれらの製造は、たとえば、Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, 4., 改訂増補版、Verlag Chemie, 1973, p. 403 - 424 "Aminoplaste"およびUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A2, VCH Verlagsgesellschaft, 1985

50

, p. 115~141 "Amino Resins"ならびにM. Dunky, P. Niemz, Holzwerkstoffe und Leime, Springer 2002, p. 251 - 259 (UF-Harze) および p. 303 - 313 (MUF und UF mit geringer Menge Melamin 後者はメラミン強化UF樹脂 (UFm) としても知られている) に述べられている。また、フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PF樹脂) も好適なホルムアルデヒド樹脂である。

【0022】

好ましいホルムアルデヒド樹脂は、少なくとも1個の(部分的に有機基で置換されていてもよい)カルバミド基を有する化合物とホルムアルデヒドからの重縮合生成物である。

【0023】

特に好ましいホルムアルデヒド樹脂は、尿素ホルムアルデヒド樹脂 (UF樹脂)、メラミンホルムアルデヒド樹脂 (MF樹脂) またはメラミン含有尿素ホルムアルデヒド樹脂 (MUF樹脂およびUFm樹脂) ならびにメラミン尿素フェノールホルムアルデヒド樹脂 (MUPF樹脂) である。

【0024】

なかんずく特に好ましいホルムアルデヒド樹脂は、尿素ホルムアルデヒド樹脂 (UF樹脂) おびメラミンホルムアルデヒド樹脂 (MUF樹脂およびUFm樹脂) たとえばBASF SE社のKaurit (登録商標) またはKauramin (登録商標) Leim型である。

【0025】

ホルムアルデヒド対アミノ基のモル比がかなり高い上記の従来のホルムアルデヒド樹脂の他に、ホルムアルデヒド対アミノ基のモル比が低いホルムアルデヒド樹脂も使用可能である。

【0026】

この種の適切なホルムアルデヒド樹脂とくにアミノ樹脂は、少なくとも1個の部分的に有機基で置換されていてもよいアミノ基を有する化合物とアルデヒドからの重縮合生成物であり、その際、アルデヒド対場合により部分的に有機基で置換されたアミノ基のモル比は0.3~1.0、好ましくは0.3~0.6、特に好ましくは0.4~0.5の範囲にある。

【0027】

その他のこの種の適切なホルムアルデヒド樹脂とくにアミノ樹脂は、少なくとも1のアミノ基-NH₂を有する化合物とホルムアルデヒドからの重縮合生成物であり、その際、ホルムアルデヒド対-NH₂-基のモル比は0.3~1.0、好ましくは0.3~0.6、特に好ましくは0.4~0.5の範囲にある。

【0028】

その他のこの種の適切なホルムアルデヒド樹脂とくにアミノ樹脂は、尿素ホルムアルデヒド樹脂 (UF樹脂) またはメラミン含有尿素ホルムアルデヒド樹脂 (MUF樹脂およびUFm樹脂) であり、その際、ホルムアルデヒド対-NH₂-基のモル比は0.3~1.0、好ましくは0.3~0.6、特に好ましくは0.4~0.5の範囲にある。

【0029】

その他のこの種の適切なホルムアルデヒド樹脂とくにアミノ樹脂は、尿素ホルムアルデヒド樹脂 (UF樹脂) であり、その際、ホルムアルデヒド対-NH₂-基のモル比は0.3~1.0、好ましくは0.3~0.6、特に好ましくは0.4~0.5の範囲にある。

【0030】

上記の従来の低ホルムアルデヒドのホルムアルデヒド樹脂とくにアミノ樹脂は、通例、液状の形(ほとんどの場合に液状懸濁剤中に懸濁された)好ましくは水性懸濁液の形で使用されるが、固体としても使用可能である。

【0031】

ホルムアルデヒド懸濁液中、好ましくは水性懸濁液中の固体含有量は、通例、25~90質量%、好ましくは50~70質量%である。

10

20

30

40

50

【0032】

水性懸濁液中のホルムアルデヒド樹脂を代表するものとしてのアミノ樹脂の固体含有量は、たとえば、Guenter Zeppenfeld, Dirk Grunwald, Klebstoffe in der Holz- und Moebelindustrie, 2. Auflage, DEW-Verlag, p. 268に準拠して決定される。アミノ樹脂接着剤の固体含有量を決定するため、アミノ樹脂接着剤1gを正確に秤量して計量皿に入れ、底に均一に分散させ、乾燥器中で2時間120℃にて乾燥させる。乾燥器中で室温に温度調節した後、残滓が秤量されて、初期重量に対する百分比として計算される。

【0033】

アミノ樹脂は、公知の方法（上記のUlmann百科事典"Aminoplaste"および"Amino Resins"、ならびに上記文献Dunky et. al.、参照）により、カルバミド基対アルデヒドの所望のモル比で、好ましくは、溶媒としての水中にて、カルバミド基含有化合物、好ましくは尿素および／またはメラミンとアルデヒドの反応によって製造される。

【0034】

アルデヒド、好ましくはホルムアルデヒド対場合により部分的に有機基で置換されたアミノ基の所望のモル比の調整は、富ホルムアルデヒドの、好ましくは市販の既製のアミノ樹脂に -NH_2 基を有するモノマーを添加することによって実施することができる。 NH_2 基を有するモノマーは、好ましくは、尿素、メラミン、特に好ましくは尿素である。

【0035】

結合剤(a)の選択的成分（以下、(a2)と称する）および結合剤(b)の必須成分（以下、(II)と称する）は、少なくとも2個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートである。

【0036】

好適な有機イソシアネート(a2)および／または(II)としては、当業者に、好ましくは、木質材料またはポリウレタンの製造のために知られているあらゆる有機イソシアネートが使用可能である。この種の有機イソシアネートならびにそれらの製造および使用は、たとえば、Becker/Braun, Kunststoff Handbuch, 3. 改訂版, Band 7 "Polyurethane", Hanser 1993, p. 17 - 21, p. 76 - 88およびp. 665 - 671に述べられている。

【0037】

好ましい有機イソシアネート(a2)および／または(II)は、2～10個、好ましくは2～8個のモノマー単位を有し、平均して、モノマー単位当たり少なくとも1個のイソシアネート基を有するオリゴマーイソシアネートである。

【0038】

特に好ましい有機イソシアネート(a2)および／または(II)は、ホルムアルデヒドとアニリンの縮合および、縮合時に生じた異性体およびオリゴマーのホスゲン化によって得られるオリゴマー有機イソシアネートPMDI（"ポリマーメチレンジフェニレンジイソシアネート"）である（たとえば、Becker/Braun, Kunststoff Handbuch, 3. 改訂版, Band "Polyurethane", Hanser 1993, p. 18最終段落からp. 19第2段落まで、およびp. 76第5段落、参照）。

【0039】

有機イソシアネート(a2)および／または(II)はまた、たとえば、(i)乳化剤たとえばポリエチレングリコール、にかわ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドの添加によるまたは(ii)一官能価ポリエチレンオキシド誘導体による改質によるまたはリン酸もしくはスルホン酸の添加によって得られる類の水乳化可能な形で存在しているもよい。

【0040】

本発明の趣旨により非常に好適なPMDI生成物(a2)および／または(II)は、BASF SE社のLUPRANAT(登録商標)タイプシリーズの製品なканずくBASF Polyurethanes GmbHのLUPRANAT(登録商標) M 20 FBまたはBASF Polyurethane GmbHの水乳化可能な形のELASTAN(登録商標)タイプシリーズである。

【0041】

また、上述した有機イソシアネートの混合物も使用可能であり、この場合、混合比は目下の知見水準からして重要ではない。

【0042】

結合剤(a)は、成分(a1)および(a2)をあらゆる任意の混合比で含んでいてよく、また単独で含んでいてもよい。

【0043】

好ましい実施形態において、結合剤(a)は、単に成分(a1)、好ましくはアミノ樹脂、特に好ましくはUF樹脂および／またはMUF樹脂および／またはUFm樹脂のみを含む。

【0044】

さらに別の好ましい実施形態において、結合剤(a)は、単に成分(a2)、好ましくはPMDIのみを含む。

【0045】

さらに別の好ましい実施形態において、結合剤(a)は、それぞれ純粋な無希釈の物質(a1)および(a2)の和を基準として、成分(a1)、好ましくはアミノ樹脂、特に好ましくはUF樹脂および／またはUFm樹脂および／またはMUF樹脂を70～99.9質量%の範囲で含み、成分(a2)、好ましくはPMDIを0.1～30質量%の範囲で含む。

【0046】

なканずく特に好ましい実施形態において、結合剤(a)は、それぞれ純粋な無希釈の物質(a1)および(a2)の和を基準として、UF樹脂を70～99.9質量%の範囲で含み、PMDIを0.1～30質量%の範囲で含む。

【0047】

結合剤(a1)および(a2)は、あらかじめ混合されて使用可能であるが、結合剤(a1)および(a2)を、一般に、さしあたり混合せずに、通例、別々のステップで、リグノセルロース含有粒子と接触させることも可能である。

【0048】

結合剤(a1)、好ましくはUF樹脂の、純粋な無希釈の物質としての総量は、リグノセルロース含有粒子、好ましくは、木材粒子の乾燥質量を基準として、3～50質量%、好ましくは5～15質量%、特に好ましくは6～12質量%の範囲にある。

【0049】

結合剤(a2)、好ましくは、PMDIの、純粋な無希釈の物質としての総量は、リグノセルロース含有粒子、好ましくは、木材粒子の乾燥質量を基準として、0.5～30質量%、好ましくは1～10質量%、特に好ましくは2～6質量%の範囲にある。

【0050】

結合剤(a)が(a1)および(a2)から合成されている場合には、結合剤(a)の、純粋に無希釈の物質としての総量は、リグノセルロース含有粒子、好ましくは、木材粒子の乾燥質量を基準として、0.5～30質量%、好ましくは1～15質量%、特に好ましくは2～12質量%の範囲にある。

【0051】

結合剤(b)は、

(i) 下記モノマー：

a) 70～100質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノカルボン酸および／また

10

20

30

40

50

はジカルボン酸（モノマー A 1）および

b) 0～30 質量%の、モノマー A 1とは異なるさらに別の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー（モノマー A 2）

から構成されたポリマー A、

場合により、

(i i) ヒドロキシ、カルボン酸ならびにそれらの誘導体、第一級、第二級および第三級アミン、エポキシ、アルデヒドからなる群から選択された少なくとも 2 個の官能基を有する低分子架橋剤

を含んだ水性成分 (I) と、

上述したように、成分 (I I) として少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートと、

場合により、下記モノマー：

a) 少なくとも 1 のエポキシ基および／または少なくとも 1 のヒドロキシアルキル基を含んだ 0～50 質量%の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー（モノマー M 1）および

b) 50～100 質量%の、モノマー M 1とは異なるさらに別の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー（モノマー M 2）

から構成された 1 以上のポリマー M

を含んだ水性分散液としての成分 (I I I)

ならびに、場合により、成分 (I V) として通例の添加剤を含み、

場合により、結合剤 (b) はホルムアルデヒド捕捉剤を含む。

【0052】

ポリマー A は、下記モノマー：

a) 70～100 質量%の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノカルボン酸および／またはジカルボン酸（モノマー A 1）および

b) 0～30 質量%の、モノマー A 1とは異なるさらに別の少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマー（モノマー A 2）

から構成されている。

【0053】

ポリマー A の製造は当業者には既知であり、特に、たとえば水中または有機溶媒中でラジカル開始溶液重合によって行なわれる（たとえば、A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, Kapitel 6, VCH, Weinheim, 1993 または B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, Band 1, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988、参照）。

【0054】

モノマー A 1 として考えられるのは、特に、3～6 個の C 原子を有する α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、考え得るそれらの無水物ならびにそれらの水溶性塩とくにそれらのアルカリ金属塩たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸ないしそれらの無水物たとえば無水マレイン酸、ならびに上記の酸のナトリウム塩またはカリウム塩である。特に好ましいのはアクリル酸、メタクリル酸および／または無水マレイン酸であり、その際、アクリル酸および、アクリル酸と無水マレイン酸からなるまたはアクリル酸とマレイン酸からなる 2 つの組み合わせがとりわけ好ましい。

【0055】

モノマー A 2 としては、モノマー A 1 と容易にラジカル共重合可能なエチレン性不飽和化合物が考えられ、それらは、たとえば、エチレン、 $C_3-C_{24}-\alpha$ -オレフィンたとえばプロペン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン；ビニル芳香族モノマーたとえばスチレン、 α -メチルスチレン、o-クロロスチレンまたはビニルトルエン；ハロゲン化ビニルたとえば塩化ビニルまたは塩化ビニリデン；ビニルアルコールと 1～18 個の C

10

20

30

40

50

原子を有するモノカルボン酸とからのエステルたとえば酢酸ビニル、ピロピオン酸ビニル、ビニル-*n*-ブチレート、ラウリン酸ビニルおよびステアリン酸ビニル；好ましくは3～6個のC原子を有する α ， β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸たとえば特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸と、一般に1～12個、好ましくは1～8個、とりわけ1～4個のC原子を有するアルコールとからのエステルたとえば特にアクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルエステル、同エチルエステル、同-*n*-ブチルエステル、同イソブチルエステル、同ペンチルエステル、同ヘキシルエステル、同ヘプチルエステル、同オクチルエステル、同ノニルエステル、同デシルエステルおよび同-2-エチルヘキシルエステル、フマル酸ジメチルエステルおよびマレイン酸ジメチルエステルまたは同-*j*-*n*-ブチルエステル； α ， β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のニトリルたとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマル酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリルならびにC₄₋₈-共役ジエンたとえば1，3-ブタジエン（ブタジエン）およびイソプレンである。上記のモノマーは、一般に、モノマーA2の総量を基準として、50質量%以上、好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上の割合を占めるまたはモノマーA2の総量さえも形成する主モノマーを形成する。一般に、これらのモノマーは、水中で、標準条件（20℃、1 atm（絶対））にて、中～低の溶解度を有するにすぎない。

【0056】

ただし、上述した条件下で高い水溶性を有するその他のモノマーA2は、少なくとも1のスルホン酸基および／またはその当該アニオンないし少なくとも1のアミノ基、アミド基、ウレイド基またはN-ヘテロ環式基および／または窒素上でプロトン化またはアルキル化されたそれらのアンモニウム誘導体を含んだモノマーである。例として、アクリルアミドおよびメタクリルアミド；さらに、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸およびそれらの水溶性塩ならびにN-ビニルピロリドン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン；2-ビニルイミダゾール；2-（N，N-ジメチルアミノ）エチルアクリレート、2-（N，N-ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（N，N-ジエチルアミノ）エチルアクリレート、2-（N，N-ジエチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（N-*t*-ブチルアミノ）エチルメタクリレート、N-（3-N'，N'-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミドおよび2-（1-イミダゾリン-2-オニル）エチルメタクリレートを挙げておくこととする。

【0057】

通例、上記の水溶性モノマーA2は、単に改質性モノマーとして、モノマーA2の総量を基準として、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下で含まれているにすぎない。

【0058】

通例、ポリマーマトリックスの膜形成の内部強度を高めるその他のポリマーA2は、通常、少なくとも1のエポキシ基、ヒドロキシ基、N-メチロール基またはカルボニル基、または少なくとも2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有している。その例は、2ビニル基を有するモノマー、2ビニリデン基を有するモノマーならびに2アルケニル基を有するモノマーである。その際、特に有利なのは、二価のアルコールと α ， β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸—そのうちアクリル酸とメタクリル酸が好ましい—とのジエステルである。2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有するこの種のモノマーの例は、アルキレングリコールジアクリレートおよびアルキレングリコールジメタクリレートたとえばエチレングリコールジアクリレート、1，2-プロピレングリコールジアクリレート、1，3-プロピレングリコールジアクリレート、1，3-ブチレングリコールジアクリレート、1，4-ブチレングリコールジアクリレートおよびエチレングリコールジメタクリレート、1，2-プロピレングリコールジメタクリレート、1，3-プロピレングリコールジメタクリレート、1，3-ブチレングリコールジメタクリレート、1，4-ブチレングリコールジメタクリレートならびにジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニ

ルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、メチレンビスアクリルアミド、シクロペンタジエニルアクリレート、トリアリルシアヌレートまたはトリアリルイソシアヌレートである。また、これに関連して、メタクリル酸-およびアクリル酸- C_1-C_8 -ヒドロキシアルキルエステルたとえば n -ヒドロキシエチルアクリレート、 n -ヒドロキシプロピルアクリレートまたは n -ヒドロキシブチルアクリレートおよび同一メタクリレートならびに化合物たとえばジアセトンアクリルアミドおよびアセチルアセトキシエチルアクリレートないし同一メタクリレートも特に重要である。

【0059】

上記の架橋性モノマーA2は、それぞれモノマーA2の総量を基準として、10質量%以下、ただし好ましくは5質量%以下の量で使用されることが多い。ただし、この種の架橋性モノマーA2はいかなるものも、ポリマーA2の製造に使用されないのが特に好ましい。

【0060】

本発明により、ポリマーA中の、重合によって取り込まれたモノマーA2の割合は、有利には、10質量%以下または5質量%以下である。

【0061】

特に有利なのは、ポリマーAは、重合によって取り込まれたいかなるモノマーA2も含まないことである。

【0062】

好ましいポリマーAは、もっぱらモノマーA1、特に好ましくは65~100質量%、なかんずく特に好ましくは70~90質量%のアクリル酸と、特に好ましくは0~35質量%、なかんずく特に好ましくは10~30質量%のマレイン酸または無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られる。

【0063】

ポリマーAは、1000g/mol~500000g/mol、好ましくは10000g/mol~300000g/mol、特に好ましくは30000g/mol~120000g/molの範囲の重量平均分子量Mwを有しているのが有利である。

【0064】

ポリマーAの製造時の重量平均分子量Mwの調節は当業者によく知られており、有利には、ラジカル連鎖移動性化合物いわゆるラジカル連鎖移動剤の存在において、ラジカル開始水溶液重合によって行なわれる。また、重量平均分子量Mwの決定も当業者に周知であり、たとえば、ゲル浸透クロマトグラフィーによって行なわれる。

【0065】

ポリマーAの好適な市販品は、たとえばアクリル酸および/またはマレイン酸ベースの、たとえば、BASF SE社のSokal an（登録商標）製品である。その他の適切なポリマーは国際公開WO第99/02591 A号に開示されている。

【0066】

場合により、成分(I)は、ヒドロキシ、カルボン酸ならびにそれらの誘導体、第一級、第二級および第三級アミン、エポキシ、アルデヒドからなる群から選択された少なくとも2個の官能基を有する低分子架橋剤(ii)を含む。

【0067】

適切なこの種の架橋剤は、30~10000g/molの範囲の(重量平均)分子量を有する架橋剤である。以下を例示しておくこととする：アルカノールアミンたとえばトリエタノールアミン；カルボン酸たとえばクエン酸、酒石酸、ブタンテトラカルボン酸；アルコールたとえばグルコース、サッカロースまたはその他の糖、グリセリン、グリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン；エポキシドたとえばビスフェノールAまたはビスフェノールFならびにこれらをベースとした樹脂およびさらにポリアルキレンオキシド-グリシジルエーテルまたはトリメチロールプロパン-トリグリシジルエーテル。本発明の好ましい実施形態において、使用される低分子架橋剤(ii)の分子量は、30~4

10

20

30

40

50

000 g/mol の範囲、特に好ましくは 30～500 g/mol の範囲にある。

【0068】

ポリマーMは、下記モノマー：

a) 少なくとも1のエポキシ基および／または少なくとも1のヒドロキシアルキル基を含んだ、0～50質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー（モノマーM1）および

b) 50～100質量%の、モノマーM1とは異なるさらに別の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー（モノマーM2）

から構成されている。

【0069】

ポリマーMは、当該モノマーM1および／またはM2の水性媒質中で、ラジカル開始乳化重合によって得られる。ポリマーMは単相または多相で存在していてよく、コア／シェル構造を有することができる。

【0070】

水性媒質中でのエチレン性不飽和モノマーのラジカル開始乳化重合の実施は、すでに数多く述べられており、そのため当業者には十分に公知である（たとえば、Emulsion polymerisation in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, p. 659以下, (1987); D. C. Blackley, in High Polymer Latices, Vol. 1, p. 35以下, (1966); H. Wars on, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Kapitel 5, p. 246以下, (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, p. 135-142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); ドイツ出願公開DE-A第4003422号およびDispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hoelscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)、参照）。

【0071】

ラジカル開始水性乳化重合反応は、通例どおり、エチレン性不飽和モノマーを、分散助剤を併用して、水性媒質中にモノマー液滴の形で分散分布させ、ラジカル重合開始剤によって重合させることによって行なわれる。

【0072】

モノマーM1としては、特に、グリシジルアクリレートおよび／またはグリシジルメタクリレートならびに、 $C_2 \sim C_{10}$ -ヒドロキシアルキル基とくに $C_2 \sim C_4$ -ヒドロキシアルキル基、好ましくは $C_2 \sim C_3$ -ヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートおよび同メタクリレート、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび／または4-ヒドロキシブチルメタクリレートが考えられる。特に有利には、以下のモノマー：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート：のうちの1つ以上、好ましくは1つまたは2つが使用される。

【0073】

本発明によれば、場合により、モノマーM1の部分量または総量を重合容器中にあらかじめ装入することができる。また、モノマーM1の総量または場合により残余量を重合反応中に計量供給することもできる。その際、モノマーM1の総量または場合により残余量は、1回以上に分けて不連続的に、または等流量または可変流量で連続的に、重合容器に計量供給することができる。重合反応中のモノマーM1の計量供給は、同一流量で連続的に、なかんずく水性モノマー乳濁液の成分として行なわれるのが特に有利である。

【0074】

モノマーM2としては、特に、モノマーM1と容易にラジカル共重合可能なエチレン性不飽和化合物が容易に考えられ、それらは、たとえば、エチレン；ビニル芳香族モノマーたとえばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレンまたはビニルトルエン；ハロゲン化ビニルたとえば塩化ビニルまたは塩化ビニリデン；ビニルアルコールと1～18個のC原子を有するモノカルボン酸とからのエステルたとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニル-n-ブチレート、ラウリン酸ビニルおよびステアリン酸ビニル；好ましくは3～6個のC原子を有する α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸たとえば特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸と、一般に1～12個、好ましくは1～8個、とりわけ1～4個のC原子を有するアルカノールとからのエステルたとえば特にアクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルエステル、同エチルエステル、同-n-ブチルエステル、同イソブチルエステル、同ペンチルエステル、同ヘキシルエステル、同ヘプチルエステル、同オクチルエステル、同ノニルエステル、同デシルエステルおよび同-2-エチルヘキシルエステル、フマル酸ジメチルエステルおよびマレイン酸ジメチルエステルまたは同-ジ-n-ブチルエステル； α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のニトリルたとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマル酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリルならびに C_{4-8} -共役ジエンたとえば1,3-ブタジエン（ブタジエン）およびイソプレンである。上記のモノマーは、一般に、モノマーM2の総量を基準として、50質量%以上、好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上の割合を占める主モノマーを形成する。一般に、これらのモノマーは、水中で、標準条件（20℃、1 atm（絶対））にて、中～低の溶解度を有するにすぎない。

10

20

【0075】

ただし、上述した条件下で高い水溶性を有するモノマーM2は、少なくとも1の酸基および／またはその当該アニオンないし少なくとも1個のアミノ基、アミド基、ウレイド基またはN-ヘテロ環式基および／または窒素上でプロトン化またはアルキル化されたそれらのアンモニウム誘導体を含んだモノマーである。例として、3～6個のC原子を有する α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸とそれらのアミドたとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリルアミドおよびメタクリルアミド；さらに、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸およびそれらの水溶性塩ならびにN-ビニルピロリドン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン；2-ビニルイミダゾール；2-（N，N-ジメチルアミノ）エチルアクリレート、2-（N，N-ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（N，N-ジエチルアミノ）エチルアクリレート、2-（N，N-ジエチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（N-tert-ブチルアミノ）エチルメタクリレート、N-（3-N'，N'-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミドおよび2-（1-イミダゾリン-2-オニル）エチルメタクリレートおよびウレイドメタクリレートを挙げておくこととする。通常は、上記の水溶性モノマーM2は単に改質性モノマーとして、モノマーM2の総量を基準として、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下で含まれているにすぎない。

30

40

【0076】

通例、ポリマーマトリックスの膜形成の内部強度を高めるポリマーM2は、通常、少なくとも1個のN-メチロール基またはカルボニル基、または少なくとも2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有している。その例は、2ビニル基を有するモノマー、2ビニリデン基を有するモノマーならびに2アルケニル基を有するモノマーである。特に有利なのは、二価のアルコールと α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（そのうちアクリル酸とメタクリル酸が好ましい）とのジエステルである。2個の非共役エチレン性不飽和二重結合を有するこの種のモノマーの例は、アルキレングリコールジアクリレートおよびアルキレングリコールジメタクリレートたとえばエチレングリコールジアクリレート、1,2-プロピレングリコールジアクリレート、1,3-プロピレングリコールジアクリレ

50

ート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレートおよびエチレングリコールジメタクリレート、1, 2-プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレートならびにジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、メチレンビスアクリルアミド、シクロペンタジエニルアクリレート、トリアリルシアヌレートまたはトリアリルイソシアヌレートである。また、これに関連して、化合物たとえばジアセトンアクリルアミドおよびアセチルアセトキシエチルアクリレートないし同メタクリレートも重要である。上記の架橋性モノマーM2は、それぞれモノマーM2の総量を基準として、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下で使用されることが多い。ただし、この種の架橋性モノマーM2はいかなるものも使用されないことが多い。

10

【0077】

本発明によれば、場合により、モノマーM2の部分量または総量を重合容器中にあらかじめ装入することができる。また、モノマーM2の総量または場合により残余量を重合反応中に計量供給することもできる。その際、モノマーM2の総量または場合により残余量は、1回以上に分けて不連続的に、または等流量または可変流量で連続的に、重合容器に計量供給することができる。重合反応中のモノマーM2の計量供給は、同一流量で連続的に、なかんずく水性モノマー乳濁液の成分として行なわれるのが特に有利である。

【0078】

20

成分(I I)の水性分散液の製造には、しばしば、モノマー液滴ならびにラジカル開始重合によって得られたポリマー粒子のいずれをも水性相中に分散分布保持し、こうして、製造された水性ポリマー組成物の安定性を保証する分散助剤が併用される。こうしたものとしては、ラジカル水性乳化重合の実施に通例使用される保護コロイドならびに乳化剤のいずれもが考えられる。

【0079】

適切な保護コロイドは、たとえば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体または、ビニルピロリドンまたはアクリル酸含有コポリマー、たとえば、本願明細書で成分I(i)として定義されたコポリマーである。さらにその他の保護コロイドの詳細な記述は、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, p. 411-420, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961に見出される。

30

【0080】

言うまでもなく、乳化剤および／または保護コロイドからなる混合物も使用可能である。多くの場合、分散助剤として、もっぱらその相対分子量が保護コロイドとは異なって通例1000を下回る乳化剤が使用される。これらの乳化剤は、アニオン性、カチオン性または非イオン性であってよい。言うまでもなく、界面活性物質の混合物が使用される場合には、個々の成分は互いに相溶性を有していなければならない、この点に疑義ある場合には、若干のプレテストによってチェックすることができる。一般に、アニオン性乳化剤は互いにかつ非イオン性乳化剤とも相溶性を有している。これはカチオン性乳化剤についても同じであるが、他方、アニオン性乳化剤とカチオン性乳化剤とはほとんどの場合に相溶性を有していない。

40

【0081】

常用の乳化剤は、たとえば、エトキシ化されたモノー、ジーおよびトリアルキルフェノール(EO度: 3~50、アルキル基: $C_4 \sim C_{12}$)、エトキシ化された脂肪アルコール(EO度: 3~50、アルキル基: $C_8 \sim C_{36}$)ならびに、アルキルスルフェート(アルキル基: $C_8 \sim C_{12}$)のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、エトキシ化されたアルコール(EO度: 3~30、アルキル基: $C_{12} \sim C_{13}$)およびエトキシ化されたアルキルフェノール(EO度: 3~50、アルキル基: $C_4 \sim C_{12}$)の硫酸半エステルのアルカリ

50

金属塩およびアンモニウム塩、アルキルスルホン酸（アルキル基： $C_{12} \sim C_{18}$ ）およびアルキルアリアルスルホン酸（アルキル基： $C_9 \sim C_{18}$ ）のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩である。その他の適切な乳化剤は、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, p. 192 - 208, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961に見出される。

【0082】

本発明による方法には、非イオン性および／またはアニオン性乳化剤の使用が好ましい。

【0083】

通常、使用される分散助剤とりわけ乳化剤の量は、それぞれモノマー混合物Mの総量を基準として、0.1～5質量%、好ましくは1～3質量%である。保護コロイドが単独の分散助剤として使用される場合には、使用量は著しく高く、それぞれモノマー混合物Mの総量を基準として、5～40質量%の分散助剤、好ましくは10～30質量%の分散助剤が使用される。

【0084】

本発明によれば、場合により、分散助剤の部分量または総量を重合容器中にあらかじめ装入することができる。また、分散助剤の総量または場合により残余量を重合反応中に計量供給することもできる。その際、分散助剤の総量または場合により残余量は、1回以上に分けて不連続的に、または等流量または可変流量で連続的に、重合容器に計量供給することができる。重合反応中の分散助剤の計量供給は、同一流量で連続的に、なかんずく水性モノマー乳濁液の成分として行なわれるのが特に有利である。

【0085】

好ましいポリマーMは、a) 少なくとも1のエポキシ基および／または少なくとも1のヒドロシアルキル基を含んだ、0.01～50質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー（モノマーM1）と、b) モノマーM1とは異なるさらに別の、50～99.99質量%の少なくとも1のエチレン性不飽和モノマー（モノマーM2）を含む。

【0086】

特に好ましいこの種のポリマーMは、 C_{1-8} -アルコール—好ましくはメタノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール—とのアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル10～30質量%、好ましくは15～22質量%と、40～70質量%、好ましくは55～65質量%のスチレンと、5～50質量%、好ましくは20～30質量%の2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび／または2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび／またはグリシジルアクリレートおよび／またはグリシジルメタクリレートとのラジカル開始溶液重合によって得られ、この場合、各成分の和は100質量%である。

【0087】

その他の好ましいポリマーMは、1以上のモノマーM1を含んでおらず、 C_{1-8} -アルコール—好ましくはメタノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール—とのアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル80～99質量%、好ましくは85～95質量%と、0～5質量%、好ましくは1～3質量%のウレイドメタクリレートと、0.5～5質量%、好ましくは1～4質量%の、3～6個のC原子を有する α 、 β -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸—好ましくはアクリル酸、メタクリル酸—および／またはこれらの酸のアミドとのラジカル開始溶液重合によって得られ、この場合、各成分の和は100質量%である。

【0088】

その他の好ましいポリマーMは、欧州公開EP-A第1240205号またはドイツ出願公開DE-A第19991049592号に開示されている類の1以上の（ポリ）アクリル酸をベースとした分散助剤の使用によって得られる。

【0089】

好ましくは、この種のポリマーはコア／シェル構造（相の等方性分布、たとえばタマネ

10

20

30

40

50

ギの皮状)またはヤヌス構造(相の異方性分布)を有する。

【0090】

モノマーM1およびM2の種類および量を意図的に変化させることにより、当業者は、本発明により、当該ポリマーMが $-60\sim 270^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度 T_g ないし融点を有する水性ポリマー組成物を製造することができる。

【0091】

ポリマーMのガラス転移温度 T_g は、 $10^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるのが有利である。

【0092】

ガラス転移温度 T_g とは、G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere, Bd. 190, p. 1, 方程式1)によれば、ガラス転移温度が分子量の増加につれて接近してゆくガラス転移温度の限界値を意味している。ガラス転移温度ないし融点はDSC法によって求められる(Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min , midpoint-Messung, DIN 53765)。

【0093】

大半のモノマーのホモポリマーに関する T_g 値は既知であり、たとえば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, p. 169, VCH Weinheim, 1992, に挙げられている;ホモポリマーのガラス転移温度に関するその他の出典をなすものは、たとえば、J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, および3rd Ed. J. Wiley, New York 1989である。

【0094】

本発明による成分(I)および(III)は、通例、それぞれの水性成分(I)または(II)を基準として、10質量%以上かつ70質量%以下、多くの場合、20質量%以上かつ65質量%以下、しばしば、40質量%以上かつ60質量%以下のポリマー固体含有量(ポリマーAの総量またはポリマーMの総量)を有している。

【0095】

準弾性光散乱(ISO規格13321)によって求められた、水性成分(III)中のポリマーMの数平均粒子直径(cumulant z-average)は、通例、 $10\sim 2000\text{ nm}$ 、多くの場合、 $20\sim 1000\text{ nm}$ 、しばしば、 $50\sim 700\text{ nm}$ ないし $80\sim 400\text{ nm}$ である。

【0096】

結合剤(b)の成分、好ましくは、成分(I)および(III)は、あらかじめ混合されて使用可能であるが、結合剤(b)の成分を、一般に、さしあたり混合せずに、通例、別々のステップで、リグノセルロース含有粒子と接触させることも可能である。

【0097】

結合剤(b)の成分(I)および(III)の、純粋な無希釈の物質としての総量は、リグノセルロース含有粒子、好ましくは、木材粒子の乾燥質量を基準として、 $0.5\sim 50\text{ 質量}\%$ 、好ましくは $0.75\sim 12\text{ 質量}\%$ 、特に好ましくは $1\sim 6\text{ 質量}\%$ の範囲にある。

【0098】

結合剤(b)の成分(I)の、純粋な無希釈の物質としての総量は、リグノセルロース含有粒子、好ましくは、木材粒子の乾燥質量を基準として、 $0.5\sim 30\text{ 質量}\%$ 、好ましくは $1\sim 10\text{ 質量}\%$ 、特に好ましくは $1.5\sim 6\text{ 質量}\%$ の範囲にある。

【0099】

結合剤(b)の成分(III)の、純粋な無希釈の物質としての総量は、リグノセルロース含有粒子、好ましくは、木材粒子の乾燥質量を基準として、 $0.5\sim 30\text{ 質量}\%$ 、好

10

20

30

40

50

ましくは0.75～10質量%、特に好ましくは1～6質量%の範囲にある。

【0100】

結合剤(b)の成分(I)対成分(III)の、純粋な無希釈の物質としての質量比は、10:1～1:10、好ましくは5:1～1:5、特に好ましくは3:1～1:3の範囲にある。

【0101】

結合剤(b)のpH値は、0～5の範囲、好ましくは2～4の範囲にある。結合剤Bの所望のpH値は、通常、成分(I)および(III)および場合により成分(V)および／またはホルムアルデヒド捕捉剤の組み合わせによって調整される。

【0102】

ただし、作用場所での結合剤(b)のpH値は、通例、無機または有機酸および／またはそれらの塩、たとえば、鉱酸たとえば硫酸、塩酸、リン含有酸たとえばリン酸、亜リン酸または次亜リン酸およびそれらの塩類、たとえば、リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム；有機スルホン酸たとえばメタンスルホン酸；カルボン酸たとえば蟻酸または酢酸または蟻酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムまたは無機または有機塩基、たとえば、水酸化ナトリウム（水性またはバルク）、酸化カルシウムまたは炭酸カルシウム（それぞれ水性またはバルク）またはアンモニア（水性またはバルク）の添加によって、0～5の範囲内、好ましくは2～4の範囲内の所望の値に調節可能である。

【0103】

一般に、上述した範囲のpH値を有する既製の混合された結合剤(b)が使用可能である。また、上述したような所望のpH値は、結合剤(b)の個々の成分および上記の酸または塩基を、別々に、リグノセルロース含有基材に被着することによっても調節可能である。当業者は、結合剤(b)の成分のpH値および添加される酸または塩基を選択することにより、これらをリグノセルロース含有基材上に所望のpH値が生ずるように組み合わせることができる。

【0104】

成分(V)としての添加剤なる用語は、当業者に公知のあらゆる添加剤、たとえば、ワックス、パラフィン乳濁液、難燃添加剤、湿潤剤、塩類、ただしまた無機または有機酸および塩基、たとえば、鉱酸たとえば硫酸、硝酸、リン含有酸たとえばリン酸、亜リン酸または次亜リン酸；有機スルホン酸たとえばメタンスルホン酸；カルボン酸たとえば蟻酸または酢酸または無機または有機塩基、たとえば、水酸化ナトリウム（水性またはバルク）、酸化カルシウムまたは炭酸カルシウム（それぞれ水性またはバルク）またはアンモニア（水性またはバルク）として理解されることとする。これらの添加剤は、リグノセルロース含有粒子たとえば絶対乾燥(atro)木材の乾燥質量を基準として、0～20質量%、好ましくは0～5質量%、とりわけ0～2質量%の量にて添加可能である。

【0105】

リグノセルロース含有粒子、好ましくは木材粒子、特に好ましくは木材チップまたは繊維は、通常、結合剤(a)または(b)と接触され、接着される。この種のいわゆる接着法は、通例のアミノ樹脂を用いた従来の木質材料の製造において公知であり、たとえば、
"Taschenbuch der Spanplatten Technik" H. - J. Deppe, K. Ernst, 4. Aufl., 2000, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen, Kapitel 3.3に述べられている。

【0106】

結合剤(a)または(b)は、リグノセルロース含有粒子、好ましくは木材粒子、特に好ましくは木材チップまたは繊維とさまざまな方法で接触させることができ、好ましくは、リグノセルロース含有粒子に(a)または(b)を噴霧することによって実施することができる。

【0107】

接着に際しては、通例、結合剤（a）または（b）は上述したような量で使用される。

【0108】

結合剤（b）に関しては、成分（I I）を、その他の成分（I）および／または（I I I）および／または（I V）とあらかじめ混合することなく、リグノセルロース含有粒子と接触させるのが好ましい。この場合、成分（I I）は、時間的に上記のその他の成分の前または後に、リグノセルロース含有粒子と接触させられてよい。

【0109】

場合により、結合剤（b）はホルムアルデヒド捕捉剤を含む。

【0110】

結合剤（b）は、結合剤（a）が、上述したように、ホルムアルデヒド樹脂を含む場合、ホルムアルデヒド捕捉剤を含むのが好ましい。

10

【0111】

ホルムアルデヒド捕捉剤として意味されるのは、ホルムアルデヒドと化学的に反応し、したがって、ホルムアルデヒドを通常実際に不可逆的に固定化する通常1自由電子対を有する化学物質のことである。この種の自由電子対は、有機または無機化合物の、たとえば、以下の官能基、第一級、第二級および第三級アミノ基、ヒドロキシル基、亜硫酸基、アミド、イミド上に見出される。

【0112】

好適なホルムアルデヒド捕捉剤は、たとえば、アンモニア、尿素、メラミン、有機C₁ーC₁₀ーアミン、少なくとも1のアミノ基を有するポリマーたとえばポリアミド、ポリイミン、ポリ尿素、ポリリシン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミンである。特に好ましいホルムアルデヒド捕捉剤は尿素である。

20

【0113】

結合剤（b）中のホルムアルデヒド捕捉剤の量は、リグノセルロース含有粒子の乾燥質量たとえば絶対乾燥（a t r o）木材および純粋な無希釈のホルムアルデヒド捕捉剤を基準として、0.1～10質量%、好ましくは0.5～7質量%の範囲にある。

【0114】

本発明によるリグノセルロース含有多層成形体において、少なくとも1の中間層A）は発泡プラスチック粒子を含み、場合により、少なくとも1の被覆層B）は発泡プラスチック粒子を含む。

30

【0115】

たとえば、本発明によるリグノセルロース含有3層成形体において、中間層A）は発泡プラスチック粒子を含み、場合により、この場合、少なくとも1の被覆層B）は発泡プラスチック粒子を含む。

【0116】

好ましくは、本発明によるリグノセルロース含有多層成形体において、少なくとも1の中間層A）は発泡プラスチック粒子を含み、被覆層B）は、実際に、発泡プラスチック粒子をなんら含まない。

【0117】

たとえば、本発明によるリグノセルロース含有3層成形体において、中間層A）は発泡プラスチック粒子を含み、この場合、被覆層B）は実際に発泡プラスチック粒子を含まない。

40

【0118】

本発明の趣旨による発泡プラスチック粒子とは、熱可塑性または熱硬化性プラスチックの多孔質粒子のことである。この種の発泡プラスチック粒子は、通常、セル構造を含む。

【0119】

発泡プラスチック粒子の基礎となる適切なプラスチックは、たとえば、ポリケトン、ポリスルホン、ポリオキシメチレン、PVC（ハードおよびソフト）、ポリカーボネート、ポリイソシアヌレート、ポリカルボジイミド、ポリアクリルイミドおよびポリメタクリルイミド、ポリアミド、ポリウレタン、アミノ樹脂およびフェノール樹脂、スチレンホモポ

50

リマー（以下、"ポリスチレン"または"スチレンポリマー"とも称する）、スチレンコポリマー、 C_2-C_{10} -オレフィンホモポリマー、 C_2-C_{10} -オレフィンコポリマーおよびポリエステルである。好ましくは、上記オレフィンポリマーの製造には、1-アルケンたとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが使用される。

【0120】

好ましいのは、熱可塑性発泡プラスチック粒子たとえばポリケトン、ポリスルホン、ポリオキシメチレン、PVC（ハードおよびソフト）、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、スチレンホモポリマー（以下、"ポリスチレン"または"スチレンポリマー"とも称される）、スチレンコポリマー、 C_2-C_{10} -オレフィンホモポリマー、 C_2-C_{10} -オレフィンコポリマーおよびポリエステルである。

10

【0121】

この種の発泡プラスチック粒子、好ましくは、熱可塑性発泡プラスチック粒子の好適な製造方法は、以下のようにして実施可能である：膨張性ある媒質（"発泡剤"とも称される）を含んだコンパクトなプラスチック粒子、好ましくはコンパクトな熱可塑性プラスチック粒子が熱エネルギーまたは圧力変化の作用によって膨張させられる（しばしば"発泡"とも称される）。この場合、発泡剤は膨張し、粒子は増大して、セル構造が生ずる。この膨張は、一般に、通例のしばしば"予備発泡装置"とも称される発泡装置で実施される。この種の予備発泡装置は定置設置されているまたは移動式であってよい。膨張は単段式または多段式に実施可能である。通常、単段法の場合には、発泡性プラスチック粒子は容易に所望の最終サイズに膨張させられる。通常、多段法の場合には、発泡性プラスチック粒子は、

20

【0122】

この種の発泡プラスチック粒子、好ましくは、熱可塑性発泡プラスチック粒子は、通例、 $10 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $40 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ 、特に好ましくは $45 \sim 80 \text{ kg/m}^3$ 、なかんずく $50 \sim 70 \text{ kg/m}^3$ の嵩密度を有している。

【0123】

この種の発泡プラスチック粒子、好ましくは、熱可塑性発泡プラスチック粒子は、通例、 $0.25 \sim 10 \text{ mm}$ 、好ましくは $1 \sim 8.5 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $1.2 \sim 7 \text{ mm}$ の平均直径を有する球または粒の形で得られて、使用される。

30

【0124】

特に好ましい熱可塑性発泡プラスチック粒子は、スチレンホモポリマー（本願明細書では簡易に"ポリスチレン"とも称される）および／またはスチレンコポリマーから得られる；これらは、以下、発泡スチレンポリマーまたは発泡スチレンコポリマーと称される。

【0125】

原材料のポリスチレンおよび／またはスチレンコポリマーは、当業者に公知のあらゆる重合法によって製造可能であり（たとえば、Ullmann's Encyclopedia, Sixth Edition, 2000 Electronic Release order Kunststoff-Handbuch 1996, Band 4 "Polystyrol", p. 567 - 598、参照）、懸濁重合または押出し法が好適である。

40

【0126】

発泡性ポリスチレンおよび／またはスチレンコポリマーの製造は、通常、懸濁重合または押出し法により、それ自体公知のようにして行われる。

【0127】

懸濁重合に際し、スチレンは、場合によりその他のモノマーの添加下で、水性懸濁液中で通例の懸濁安定剤の存在において、ラジカル生成触媒によって重合される。その際、発泡剤および場合によりその他の添加剤は、重合時に共に装入されるまたは重合中または重合完了後に配合物に加えられてよい。得られた、粒状の、発泡剤の含浸された、発泡性スチレンポリマーは、重合の完了後、水性相から分離され、洗浄され、乾燥されて、篩い

50

分けされる。

【0128】

押出し法に際しては、発泡剤は、たとえば、押出し機を経てポリマー中に混入され、ノズル板によって搬送され、加圧下で造粒されて、粒子またはストランドとされる。

【0129】

いわゆる発泡性ポリスチレンおよび／またはスチレンコポリマー製造用の発泡剤としては、当業者に公知の、すでに上述したあらゆる発泡剤、たとえば、脂肪族 $C_3 \sim C_{10}$ -炭化水素たとえばプロパン、 n -ブタン、イソブタン、 n -ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタンおよび／またはヘキサンおよびその異性体、アルコール、ケトン、エステル、エーテルまたはハロゲン化炭化水素が使用可能である。

10

【0130】

発泡剤は、好ましくは、 n -ペンタン、イソペンタン、ネオペンタンおよびシクロペンタンからなる群から選択される。特に好ましくは、 n -ペンタンおよびイソペンタンからなる市販のペンタン異性体混合物が使用される。

【0131】

発泡性ポリスチレンまたはスチレンコポリマー中の発泡剤の含有量は、それぞれ発泡剤を含有した発泡性ポリスチレンまたはスチレンコポリマーを基準として、0.01～7質量%の範囲、低い発泡剤含有量が所望される場合には、0.01～4質量%、好ましくは0.1～4質量%の範囲にある。

【0132】

発泡性ポリスチレンまたはスチレンコポリマー中の発泡剤としての $C_3 \sim C_{10}$ -炭化水素の含有量は、それぞれ発泡剤を含有した発泡性ポリスチレンまたはスチレンコポリマーを基準として、0.01～7質量%の範囲、低い発泡剤含有量が所望される場合には、0.01～4質量%、好ましくは0.1～4質量%の範囲にある。

20

【0133】

発泡性ポリスチレンまたはスチレンコポリマー中の、 n -ペンタン、イソペンタン、ネオペンタンおよびシクロペンタンからなる群から選択された発泡剤の含有量は、それぞれ発泡剤を含有した発泡性ポリスチレンまたはスチレンコポリマーを基準として、0.01～7質量%の範囲、低い発泡剤含有量が所望される場合には、0.01～4質量%、好ましくは0.1～4質量%の範囲にある。

30

【0134】

発泡性ポリスチレン中の、 n -ペンタン、イソペンタン、ネオペンタンおよびシクロペンタンからなる群から選択された発泡剤の含有量は、発泡剤を含有した発泡性ポリスチレンを基準として、0.01～7質量%の範囲、低い発泡剤含有量が所望される場合には、0.01～4質量%、好ましくは0.1～4質量%の範囲にある。

【0135】

スチレンポリマーまたはスチレンコポリマーは、添加剤、たとえば、UV安定剤、酸化防止剤、コーティング剤、疎水化剤、成核剤、軟化剤、難燃剤、溶解性および非溶解性の無機および／または有機染料、顔料、および不透熱性粒子たとえばカーボンブラック、黒鉛またはアルミニウム粉末を含んでよい。

40

【0136】

既述したように、スチレンコポリマーも使用可能である。これらのスチレンコポリマーは、有利には、少なくとも50質量%、好ましくは少なくとも80質量%の、重合によって取り込まれたスチレンを有している。モノマーとしては、たとえば、 α -メチルスチレン、コアハロゲン化スチレン、アクリロニトリル、1～8個のC原子を有するアルコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、N-ビニルカルバゾール、(無水)マレイン酸、(メタ)クリルアミドおよび／または酢酸ビニルが考えられる。

【0137】

有利には、ポリスチレンおよび／またはスチレンコポリマーは、重合によって組み込まれた僅かな量の連鎖分岐剤、つまり、1個以上の、好ましくは2個の二重結合を有する化

50

合物たとえばジビニルベンゼン、ブタジエンおよび／またはブタンジオールジアクリレートを含んでいてよい。分岐剤は、一般に、スチレンを基準として、0.0005～0.5モル%の量で使用される。

【0138】

好ましくは、70 000～400 000 g/mol、特に好ましくは190 000～400 000 g/mol、なかんずく特に好ましくは210 000～400 000 g/molの分子量を有するスチレンポリマーまたはスチレンコポリマーが使用される。

【0139】

さまざまなスチレン（コ）ポリマーの混合物も使用可能である。

【0140】

好適なスチレンホモポリマーまたはスチレンコポリマーとして、高透明ポリスチレン（GPSS）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アニオン重合されたポリスチレンまたは耐衝撃性ポリスチレン（AIPS）、スチレン- α -メチルスチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンポリマー（ABS）、スチレン-アクリロニトリル（SAN）、アクリロニトリル-スチレン-アクリルエステル（ASA）、メタクリレート-ブタジエン-スチレン（MBS）、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（MABS）-ポリマーまたはそれらの混合物またはポリフェニレンエーテル（PPE）との混合物が使用される。

【0141】

特に好ましくは、70 000～400 000 g/mol、特に好ましくは190 000～400 000 g/mol、なかんずく特に好ましくは210 000～400 000 g/molの分子量を有するスチレンホモポリマーが使用される。

【0142】

発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーの製造には、一般に、上述した発泡性スチレンホモポリマーまたは発泡性スチレンコポリマーが、公知のように、たとえば、Kunststoff Handbuch 1996, Band 4 "Polystyrol", Hanser 1996, p. 640 - 673または米国特許US第5, 112, 875号に述べられているように、熱風または好ましくは蒸気および／または圧力変化によって、それらの軟化点を越える温度にまで加熱されて膨張させられる（しばしば、"発泡"とも称される）。発泡性ポリスチレンまたは発泡性スチレンコポリマーは、通常、それ自体公知の方法で、懸濁重合または押出し法により上述したようにして得られる。

【0143】

発泡に際して、発泡剤は膨張し、ポリマー粒子は増大して、セル構造が生ずる。

【0144】

発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーは、10～100 kg/m³、好ましくは45～100 kg/m³、特に好ましくは45～80 kg/m³、なかんずく50～70 kg/m³の嵩密度を有している。

【0145】

発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーは、通例、0.25～10 mm、好ましくは1～8.5 mm、特に好ましくは1.2～7 mmの範囲の平均直径を有する球または粒の形で得られて、使用される。

【0146】

発泡ポリスチレン球または発泡スチレンコポリマー球は、有利には、たとえば球状または楕円状の粒子の形で、単位体積当たり小さな表面積を有している。

【0147】

発泡ポリスチレン球または発泡スチレンコポリマー球は、有利には、独立気泡性である。DIN-ISO 4590に定める連続気泡性は、通常、30%以下である。

【0148】

上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡プラスチック粒子、好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡熱可塑性プラスチック粒子、特に好ましくは、上記に

10

20

30

40

50

好ましい範囲を含めて記述された発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーは、ここにそれぞれ参照を以って引用する文献、たとえば硬化剤については欧州特許出願第10155516.7号、p.5, l.4-p.9, l.18および実施例A2)に開示され、たとえばホルムアルデヒド捕捉剤については欧州特許出願第10155518.3, p.5, l.6-p.9, l.12および実施例A2～A3.2.2)に開示されているように、さらに硬化剤および／またはホルムアルデヒド捕捉剤を含んでいてよい。

【0149】

ホルムアルデヒド捕捉剤で処理された発泡プラスチック粒子、好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーが使用される場合には、一般に、発泡プラスチック粒子がホルムアルデヒド捕捉剤で処理されていない変形実施例の場合よりも少ないホルムアルデヒド捕捉剤が結合剤(b)に使用される。

10

【0150】

上記に好ましい範囲を含めて記述されたリグノセルロース含有粒子、好ましくは、1以上の中間層A)および場合により1以上の被覆層B)の木材含有粒子に関連した、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡プラスチック粒子、好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡熱可塑性プラスチック粒子、特に好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーの量は、それぞれ当該層A)または当該層B)あるいは当該層(複数)A)または当該層(複数)B)の和を基準として、1～25質量%、好ましくは2～15質量%、特に好ましくは3～12

20

【0151】

リグノセルロース含有多層成形体は規則的または不規則的な立体形状を取ることができる。所望の形状としては、例示的に、以下のものが考えられる：あらゆる規則的な成形体たとえば球体、円筒体、直六面体、板状体；あらゆる不規則的な形状たとえば不規則な形の空洞、文様。

【0152】

好ましい所望の形状は面状であり、特に好ましいのはボード状の形状である。

【0153】

さらに好ましいリグノセルロース含有多層成形体は、70質量%以上のリグノセルロース含有粒子、好ましくは木材繊維、木材チップ、亜麻繊維、亜麻木質破片を含む。

30

【0154】

リグノセルロース含有多層成形体の平均密度は、通例、 $300\text{ kg/m}^3 \sim 950\text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $350\text{ kg/m}^3 \sim 850\text{ kg/m}^3$ である。

【0155】

リグノセルロース含有軽量多層成形体の平均密度は、通例、 $300\text{ kg/m}^3 \sim 600\text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $350\text{ kg/m}^3 \sim 600\text{ kg/m}^3$ 、特に好ましくは $400\text{ kg/m}^3 \sim 500\text{ kg/m}^3$ である。

【0156】

本発明によるリグノセルロース含有多層成形体は、リグノセルロース含有粒子と結合剤(a)とを含んだ1以上の中間層A)、および、リグノセルロース含有粒子と結合剤(b)とを含んだ1被覆層または2の被覆層B)を有し、その際、少なくとも1の中間層A)は発泡プラスチック粒子を含み、場合により、少なくとも1の被覆層B)は発泡プラスチック粒子を含む。

40

【0157】

本発明の趣旨の1以上の中間層とは、外側層ではないすべての層である。

【0158】

本発明によるリグノセルロース含有多層成形体の1以上の外側層とは、本願明細書において、1以上の被覆層とも称される。

【0159】

50

本発明による好ましいリグノセルロース含有多層成形体は面状であり、好ましくはボード状の形態を有し、リグノセルロース含有粒子としてたとえば亜麻粒子および／または木材粒子、特に好ましくは木材チップまたは木材繊維を含み、３層（中間層Ａ）と中間層の上面および下面にそれぞれ１被覆層Ｂ）を有している。

【０１６０】

リグノセルロース含有多層成形体たとえば上記の３層からなるリグノセルロース含有成形体の製造には、それぞれの層用に好ましくは以下の結合剤が使用される：

好適な実施形態において、結合剤（ｂ）は、たとえば以下の変法１および２に述べたように、低分子架橋剤（ｉｉ）を含まないが、成分（ＩＩＩ）を含む。

【０１６１】

変法１：

１以上の中間層Ａ）用に、結合剤（ａ）は、成分（ａ１）のみ、好ましくはアミノ樹脂、特に好ましくはＵＦ樹脂および／またはＭＵＦ樹脂のみを含む。

【０１６２】

一方の被覆層Ｂ）または双方の被覆層Ｂ）用に、結合剤（ｂ）が使用される；たとえば結合剤（ｂ）は、水中において７０質量％のアクリル酸と３０質量％の無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られる本発明によるポリマーＡの水溶液を含む。成分（Ｉ）はその他の架橋剤成分を含まない。結合剤（ｂ）の成分（ＩＩＩ）は、５０～６５質量％のスチレンと、５～１５質量％のメチルメタクリレートと、５～１５質量％のｎ－ブチルアクリレートと、１０～３０質量％のヒドロキシエチルアクリレートと、２～２０質量％のグリシジルメタクリレートとの水中におけるラジカル開始乳化重合によって得られる本発明によるポリマーＭの水溶性分散液であり、この場合、各モノマーの和は１００質量％である。

【０１６３】

結合剤（ｂ）は、さらに、成分（ＩＩ）を上記に定義した量で含むと共に、上記に定義したホルムアルデヒド捕捉剤を同所に定義した量で含む。

【０１６４】

変法２：

１以上の中間層Ａ）用に、結合剤（ａ）は、成分（ａ１）、好ましくはアミノ樹脂、特に好ましくはＵＦ樹脂および／またはＭＵＦ樹脂、および成分（ａ２）、好ましくはＰＭＤＩを、上記に（ａ１）と（ａ２）の組み合わせについて定義した量で含む。

【０１６５】

一方の被覆層Ｂ）または双方の被覆層Ｂ）用に、結合剤（ｂ）が使用される；たとえば結合剤（ｂ）は、水中において７０質量％のアクリル酸と３０質量％の無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られる本発明によるポリマーＡの水溶液を含む。成分（Ｉ）はその他の架橋剤成分を含まない。結合剤（ｂ）の成分（ＩＩＩ）は、５０～６５質量％のスチレンと、５～１５質量％のメチルメタクリレートと、５～１５質量％のｎ－ブチルアクリレートと、１０～３０質量％のヒドロキシエチルアクリレートと、２～２０質量％のグリシジルメタクリレートとの水中におけるラジカル開始乳化重合によって得られる本発明によるポリマーＭの水溶性分散液であり、この場合、各モノマーの和は１００質量％である。

【０１６６】

結合剤（ｂ）は、さらに、成分（ＩＩ）を上記に定義した量で含むと共に、上記に定義したホルムアルデヒド捕捉剤を同所に定義した量で含む。

【０１６７】

さらに別の好適な実施形態において、結合剤（ｂ）は、たとえば以下の変法３～５に述べるように、低分子架橋剤（ｉｉ）を含むが、成分（ＩＩＩ）を含まない。

【０１６８】

変法３：

１以上の中間層Ａ）用に、結合剤（ａ）は、成分（ａ１）のみ、好ましくはアミノ樹脂

10

20

30

40

50

、特に好ましくはU F樹脂および／またはM U F樹脂のみを含む。

【0169】

一方の被覆層B)または双方の被覆層B)用に、結合剤(b)が使用される；たとえば結合剤(b)は、水中において70質量%のアクリル酸と30質量%の無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られる本発明によるポリマーAの水溶液を含む。成分(I)はさらに、好ましくは、架橋剤分子当たり2個以上の官能基を有する架橋剤成分(i i)、特に好ましくはトリエタノールアミンを含む。

【0170】

結合剤(b)は、さらに、成分(I I)を上記に定義した量で含むと共に、上記に定義したホルムアルデヒド捕捉剤を同所に定義した量で含む。

10

【0171】

変法4：

1以上の中間層A)用に、結合剤(a)は、成分(a 2)のみ、好ましくはPMD Iのみを含む。

【0172】

一方の被覆層B)または双方の被覆層B)用に、結合剤(b)が使用される；たとえば結合剤(b)は、水中において70質量%のアクリル酸と30質量%の無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られる本発明によるポリマーAの水溶液を含む。成分(I)はさらに、好ましくは、架橋剤分子当たり2個以上の官能基を有する架橋剤成分(i i)、特に好ましくはトリエタノールアミンを含む。

20

【0173】

結合剤(b)は、さらに、成分(I I)を上記に定義した量で含むが、ホルムアルデヒド捕捉剤を含まない。

【0174】

変法5：

1以上の中間層A)用に、結合剤(a)は、成分(a 1)および(a 2)、好ましくはPMD Iを含む。

【0175】

一方の被覆層B)または双方の被覆層B)用に、結合剤(b)が、成分(I I I)なしで使用される；たとえば結合剤(b)は、水中において70質量%のアクリル酸と30質量%の無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られる本発明によるポリマーAの水溶液を含む。成分(I)はさらに、好ましくは、架橋剤分子当たり2個以上の官能基を有する架橋剤成分(i i)、特に好ましくはトリエタノールアミンを含む。

30

【0176】

結合剤(b)は、さらに、成分(I I)を上記に定義した量で含むと共に、上記に定義したホルムアルデヒド捕捉剤を同所に定義した量で含む。

【0177】

さらに別の好適な実施形態において、結合剤(b)は、たとえば以下の変法6に述べるように、低分子架橋剤(i i)ならびに成分(I I I)のいずれをも含む。

【0178】

40

変法6：

1以上の中間層A)用に、結合剤(a)は、成分(a 1)、好ましくはアミノ樹脂、特に好ましくはU F樹脂および／またはM U F樹脂および／または成分(a 2)、好ましくはPMD Iを、上記に(a 1)と(a 2)の組み合わせについて定義した量で含む。

【0179】

一方の被覆層B)または双方の被覆層B)用に、結合剤(b)が使用される；たとえば結合剤(b)は、水中において70質量%のアクリル酸と30質量%の無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られる本発明によるポリマーAの水溶液を含む。成分(I)はさらに、好ましくは、架橋剤分子当たり2個以上の官能基を有する架橋剤成分(i i)、特に好ましくはトリエタノールアミンを含む。結合剤(b)の成分(I I I)は

50

、50～65質量%のスチレンと、5～15質量%のメチルメタクリレートと、5～15質量%のn-ブチルアクリレートと、10～30質量%のヒドロキシエチルアクリレートと、2～20質量%のグリシジルメタクリレートとの水中におけるラジカル開始乳化重合によって得られる本発明によるポリマーMの水性分散液であり、この場合、各モノマーの和は100質量%である。

【0180】

結合剤(b)は、さらに、成分(II)を上記に定義した量で含むと共に、上記に定義したホルムアルデヒド捕捉剤を同所に定義した量で含む。

【0181】

本発明によるリグノセルロス含有多層成形体、好ましくは、ボード状の成形体の厚さは、適用分野と共に変化し、通常、0.5～300mmの範囲にある；4～100mm、特に6～40mmの厚さを有する比較的薄いボード状の成形体が好ましい。

10

【0182】

本発明によるリグノセルロス含有多層成形体、好ましくは、ボード状の成形体の層の厚さの比は可変的である。通例、外側層A) (被覆層とも称される) は、単独でもまたは合計でも、中間層B) の1以上の層より薄い。

【0183】

個々の被覆層の質量は、通例、本発明によるリグノセルロス含有多層成形体の総質量の5～30質量%、好ましくは10～25質量%の範囲にある。

【0184】

本発明による好ましいリグノセルロス含有多層成形体、好ましくは、ボード状成形体において、1以上の中間層B) の厚さは、本発明による好ましいリグノセルロス含有多層成形体、好ましくは、ボード状成形体の総厚さを基準にして、20%～99%、好ましくは50%～99%、特に好ましくは60%～99%の範囲にある。

20

【0185】

本発明によるリグノセルロス含有多層成形体、好ましくは、リグノセルロス含有粒子が木材粒子および/または亜麻粒子、特に好ましくは木材チップまたは木材繊維、亜麻チップまたは亜麻木質破片からなる本発明によるリグノセルロス含有多層成形体の製造は、通例のように、"Taschenbuch der Spanplatten Technik" H. - J. Deppe, K. Ernst, 4. Aufl., 2000, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen, Kapitel 3.5に述べられているようにして行なわれる。

30

【0186】

通例、まず、1以上の中間層A) および1以上の被覆層B) のためのリグノセルロス含有粒子たとえば木材、亜麻、好ましくは、たとえば繊維、チップ、ベニヤ板またはストランドの形の木材は、上述したように、それぞれの結合剤(a) (1以上の中間層A) 用) または(b) (1以上の被覆層B) 用) と接触させられる("接着"とも称される)。

【0187】

接着は、1以上の中間層A) および場合により1以上の被覆層B) のための上記に好ましい範囲を含めて記述されたリグノセルロス含有粒子に、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡プラスチック粒子、好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡熱可塑性プラスチック粒子、特に好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーを添加する前、添加中または添加した後に行なわれてよい。

40

【0188】

好ましくは、リグノセルロス含有粒子と発泡プラスチック粒子とは混合され、続いて接着されるまたは、リグノセルロス含有粒子と発泡プラスチック粒子とは混合時に接着される。

【0189】

50

好ましい実施形態において、本発明によるリグノセルロース含有多層成形体の上述した製造に際し、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡プラスチック粒子、好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡熱可塑性プラスチック粒子、特に好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーのサイズは、ここに参照を以って引用する文献、国際公開第2008/046892 A2号(BASF SE), p. 11 l. 18 - p. 12 l. 11ならびに同所に開示された発明実施例に述べられているように、1以上の中間層A)および場合により1以上の被覆層B)用の上記に好ましい範囲を含めて記述されたリグノセルロース含有粒子のサイズに適合される。

【0190】

その後、こうして接着されたリグノセルロース含有粒子たとえば木材、亜麻、好ましくは、たとえば繊維、チップ、ベニヤ板またはストランドの形の木材は、製造されるリグノセルロース含有多層成形体の所望の順序に従って互いに上下に積層され、通例の方法により、高温にてプレスされて、リグノセルロース含有多層成形体、好ましくは、リグノセルロース含有粒子たとえば繊維、チップ、ベニヤ板またはストランドの形の木材からなるリグノセルロース含有多層成形体となされる。

【0191】

そのため、通例、上記のようにして接着されたリグノセルロース含有粒子たとえば木材、亜麻—好ましくは木材、特に好ましくはチップまたは繊維の形の木材ならびに上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡プラスチック粒子、好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡熱可塑性プラスチック粒子、特に好ましくは、上記に好ましい範囲を含めて記述された発泡ポリスチレンまたは発泡スチレンコポリマーを支持体上に散布することにより、繊維マット／チップマットが作られ、これが、通例、温度80℃～250℃、圧力5～50バールにてプレスされて、本発明によるリグノセルロース含有多層成形体が製造される(たとえば以下参照: "Taschenbuch der Spanplatten Technik" H. - J. Deppe, K. Ernst, 4. Aufl., 2000, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen, p. 232 - 254. "MDF-Mitteldichte Faserplatten" H. - J. Deppe, K. Ernst, 1996, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen, p. 93 - 104)。

【0192】

ボードの製造に必要とされるプレス時間は、通例、"ボードの厚さmm当たりの所要秒"ないしs/mmで表される(しばしばプレス時間係数とも称される)。

【0193】

本発明によるリグノセルロース含有多層成形体には、通常、高速ホルムアルデヒド樹脂に関して公知の類のプレス時間係数が必要とされる: Siempelkampラボプレス(サイズ520mm×520mm)にて、通常、本発明による成形体に関して、もっぱらアミノ樹脂含有結合剤を用いて製造されるボードの場合と同様に、プレス時間係数8～10s/mmが必要とされる;ホルムアルデヒド無含有結合剤たとえばBASF SE社の製品群Acrodur(登録商標)の製品を用いて製造される成形体は25s/mm以上のプレス時間係数を必要とする。

【0194】

特に好ましい本発明によるリグノセルロース含有多層成形体としては、木材ストリップから作られたあらゆるもの、たとえば、ベニヤ板または積層板または、木材チップから製造されたリグノセルロース含有多層成形体たとえばパーティクルボードまたはOSBボード、ならびに多層木材繊維材料たとえばLDFボード、MDFボードおよびHDFボードが考えられる。

【0195】

有利には、本発明による方法によって、ホルムアルデヒド無含有の結合剤を含んだ木質材料が製造される。好ましいのは、多層OSBボード、木材繊維ボードおよびパーティクルボードである。

【0196】

さらに、本発明は、本発明によるリグノセルロース含有多層成形体、好ましくは、本発明による木質含有多層成形体を、家具、包装材料の製造に使用すること、住宅建築、乾式外装または内装において、たとえばラミネート、断熱材、壁パネル部材または天井パネル部材として使用すること、あるいはまた自動車において、該成形体を使用することに関する。

【0197】

本発明によるリグノセルロース含有多層成形体は、ホルムアルデヒド放散の大幅な減少もしくは実際にホルムアルデヒド無放散を達成すると共に、非常に短いプレス時間で製造可能である。

【0198】

本発明によるリグノセルロース含有多層成形体は、さらに、被覆層の優れた剥離強さ、優れた横引っ張り強さならびに優れた防湿性を示す。

【0199】

実施例

1. 通則

at ro %による質量記載は、乾燥木材の正味質量を基準とした質量%である。At r oとは、この場合、"a b s o l u t t r o c k e n e s H o l z [絶対乾燥木材]"の略称であり、文献中ではキルンドライ状態とも称される；英語では、略称O. D. (= o v e n d r y) が使用される。

【0200】

2. 測定方法および測定結果

ホルムアルデヒド放散の測定は、下記の木質材料検査法に準拠して行なわれた（B u n d e s g e s e t z b l a t t 10/91, p. 488/489も参照のこと）：
パーホルーター値：D I N E N 120, I S O 12460-5；
テストチャンバ法（O p t i o n 2： 1 m³ -チャンバ）：D I N E N 717-1；

木質材料の機械的特性を判定するために、以下のパラメータが測定された：

E N 311に準拠した剥離強さ；

E N 310に準拠した曲げ強さ；

E N 319に準拠して行なわれた横引っ張り強さ；

E N 317および下記の方法"吸水"に準拠した防水性ないし"膨潤値"。

【0201】

吸水の測定はD I N E N 317と同様にして行なわれたが、被験体の厚さに代えて、その質量が24時間水中放置の前ならびに後の秤量によって測定される点で相違していた。各々の被験体の当初質量の百分比による吸水率W Aは以下の式によって計算される：

$$W A = 100 \times (m_2 - m_1) / m_1$$

[式中：

m₁ は水中放置前の被験体の質量 g (0.01 g レベルまで測定) であり、

m₂ は水中放置後の被験体の質量 g (0.01 g レベルまで測定) である]

吸水は小数位で表される。

【0202】

木材水分の測定はD I N 52183に準拠して行なわれた。

【0203】

3. リグノセルロース含有多層成形体の製造、特に、3層型ラボパーティクルボードの製造

一定量のトウヒ材チップ (20℃、湿度65%にて、温湿度調整) + 添加剤が、記載さ

10

20

30

40

50

れた量の結合剤ないし結合成分（第1A表、参照）と、L o e d i g e ミキサー中で接着された。接着は、イソシアネートが結合剤として使用された場合には、以下に説明するように2段階にて行なわれ、そうでない場合には、別段の記載がない限り、1段階にて行なわれた。前記の2段階による接着は以下のようにして実施された：チップは、最初に、第1A表に挙げた量の成分（I I）（L u p r a n a t（登録商標）M 2 0 F B）で接着され、続いて、第1A表に挙げた、結合剤（b）のその他の成分の混合物で接着された。

【0204】

接着されたチップに関して、チップ湿分が測定された。被覆層および中間層用のチップは互いに別々に接着された。

10

【0205】

続いて、チップマットが手作業で散布された：最初に被覆層、次に中間層。第1A表に挙げた量の、嵩密度50g/lを有する球状発泡スチレンホモポリマー（第1A表にはK A U R I T L I G H T 200と称されている）と既に混合済み。最後に第2の被覆層。質量比は次の通り：被覆層チップ1、中間層チップ4、再び被覆層チップ1。マットは、熱圧プレス機で、210℃および実施例に挙げたプレス圧力勾配にて、プレスされた。

【0206】

試験中に製造された3層型のリグノセルロス含有成形体の特性は上述した方法を用いて測定された。

【0207】

20

4. 結合剤ないし結合剤の成分

以下の実施例において、本発明による結合剤（a）および（b）は、以下（表を含む）に示した組成にて使用された。

【0208】

ポリマーA

ポリマーAは、水中において70質量%のアクリル酸と30質量%の無水マレイン酸とのラジカル開始溶液重合によって得られた。重量平均分子量Mwは80000g/molであった。

【0209】

中間層結合剤

30

使用された中間層結合剤は、UF接着剤の製品群に属するB A S F S E社の接着剤、商品名K A U R I T（登録商標）（K L = K a u r i t（登録商標）- L e i m）であった。

【0210】

実施例1：被覆層のC o接着剤としてのP M D I（ボード密度約400kg/m³）

寸法56.5cm×44.0cm×16.0mmを有し、結合剤組成の相違する複数のラポバーチクルボードが、上記3で述べたようにして製造された。目途されたボード嵩密度は400kg/m³であった。

【0211】

パーチクルボードの中間層において、10質量%の木材チップが上記3に述べられた発泡スチレンホモポリマー（第1A表にはK A U R I T L I G H T 200と称されている）によって置換された。

40

【0212】

プレス圧力勾配：4バールにて50秒、2バールにて50秒、1バールにて40秒。

【0213】

第1A表には、種々のボードの結合剤をなす配合物が挙げられている。明確な量単位の付されていない量記載は質量百分率である。欄"MS"は、3種の配合物のすべてについて同一の中間層結合剤を表している。"DS"欄は、被覆層の結合剤を表している。表中、段Hには、結合剤に加えられる追加用水量が表されている：ケース1では、これは接着剤に混合された追加水であり、ケース2および3では、これは段D～Gに挙げた結合剤の固体

50

成分が溶解される水の量である。

【 0 2 1 4 】

【 表 1 】

第1A表：製造パラメータ

	配合物		1		2		3	
			DS	MS	DS	MS	DS	MS
A	KL 347 [1]	% atro	8,50	8,50		8,50		8,50
B	硝酸アンモニウム溶液 (52%、硬化剤)	Aの % v/v	1,00	4,00		4,00		4,00
C	Hydrowax 560 (60%)	% atro	0,03	0,05		0,05		0,05
D	ポリマーA(100%)	% atro			3,59		3,08	
E	トリエタノールアミン	% atro			1,08		0,92	
F	尿素 (100%)	% atro			2,33		2,35	
G	Hydrowax® Q (50%)[4]	% atro			0,02		0,02	
H	追加用水量	% atro	0,50		5,53		5,30	
J	Lupranat ®M20 FB [2]	% atro					1,00	
K	KAURIT Light 200[3] によって置換された木材百分率	%		10		10		10

10

20

〔 1 〕 B A S F S E 社の尿素－ホルムアルデヒド（U F）樹脂の水溶液または水性分散液；乾燥樹脂含有量 6 5 ～ 7 0 質量%

〔 2 〕：高官能価のオリゴマーおよび異性体を有する 4，4’－ジフェニルメチルジイソシアネート系の B A S F P o l y u r e t h a n e G m b H の無溶媒高反応性イソシアネート製品。この場合、平均官能価は 2．7、N C O 含有量は 3 1．8 g ／ 1 0 0 g である（2 0 1 0 年 5 月版の L u p r a n a t （登録商標）M 2 0 F B 技術通報）

30

〔 3 〕 上記 3 に述べた類の発泡スチレンホモポリマー

〔 4 〕 ハイドロワックス（登録商標）Q： S a s o l 社のパラフィン系疎水化剤、水性乳濁液；固体含有量 6 0 % ないし 5 0 %

【 0 2 1 5 】

【表 2】

第1B表：結果

サンプル		1	2	3
厚さ				
検査時の	mm	15,73	15,84	15,73
横引張り強さ V 20				
密度 (n = 10)	kg/m ³	400,57	396,94	407,97
横引張り強さ	N/mm ²	0,48	0,31	0,43
被覆層の亀裂	10のうち	0	8	0
膨潤 (50 * 50 mm)				
密度 (n = 10)	kg/m ³	397,30	388,09	401,36
24h後の膨潤	%	12,25	15,72	15,22
24h後の吸水	%	132,42	148,65	137,50
剥離強さ				
剥離強さ、上 (n = 5)	N/mm ²	0,64	0,35	0,52
剥離強さ、下 (n = 5)	N/mm ²	0,54	0,27	0,62
曲げ強さ				
曲げ強さ、縦 (n = 3)	N/mm ²	4,91	5,95	6,81
曲げ強さ、横 (n = 3)	N/mm ²	6,78	5,57	5,08
EN 120に準拠したパーホルター値				
6. 5%木材湿分を基準として	mg HCHO / 100 g atro 試料	8,75	4,40	5,39
ホルムアルデヒド放散				
1m ³ チャンバ値 (EN 717-1) による	ppm	0,346	0,143	0,126

【0 2 1 6】

サンプル 1 は、国際公開 WO 第 2 0 0 8 / 0 4 6 8 9 2 A 号による、UF 接着剤および発泡スチレンホモポリマーを用いて製造されたパーティクルボードを表している。

【0 2 1 7】

サンプル 2 および 3 は、被覆層がそれぞれ UF 接着剤なしで製造されたパーティクルボードであり、ボード 3 の本発明による被覆層はイソシアネートを含む。

【0 2 1 8】

双方のボード 2 および 3 のホルムアルデヒド放散は、ボード 1 に比較して、著しく減少している。

【0 2 1 9】

ただし、ボード 2 の機械的特性は、ボード 1 よりも劣っている。

【0220】

本発明によるボード3は被覆層結合剤中にイソシアネートを含んでおり、その結果、一貫して低いホルムアルデヒド放散と同時に、ボード3の機械的特性の顕著な向上が達成される：これにより、24h膨潤および吸水の減少ならびに横引張り強さおよび剥離強さの向上が実現される。

【0221】

結論：被覆層中のC o結合剤としての本発明による成分(I I)は、ホルムアルデヒド放散の低いかつ約400kg/m³の低密度を有するパーティクルボードの機械的特性を向上させる。

【0222】

実施例2：被覆層のC o結合剤としてのPMDI（ボード密度約500kg/m³）
寸法56.5cm×44.0cm×16.0mmを有し、結合剤組成の相違する複数のラボパーティクルボードが、上記3で述べたようにして製造された。目途されたボード嵩密度は500kg/m³であった。

10

【0223】

パーティクルボードの中間層において、10質量%の木材チップが上記3に述べられた発泡スチレンホモポリマー（第1A表にはKAURIT LIGHT 200と称されている）によって置換された。

【0224】

プレス圧力勾配：4バールにて50秒、2バールにて50秒、1バールにて40秒。

20

【0225】

実施例2のパーティクルボードの構成は実施例1のそれと同様であり、ただし、実施例2で製造されたパーティクルボードの密度は約500kg/m³である。

【0226】

実施例2の種々のボードの結合剤をなす配合物は実施例1のそれと同じであり、したがって、第1A表に挙げられている通りである。

【0227】

【表 3】

第2表：結果

サンプル		1	2	3
厚さ				
検査時の	mm	15,95	15,73	15,74
横引張り強さ V 20				
密度 (n = 10)	kg/m ³	499,74	457,14	482,43
横引張り強さ	N/mm ²	0,71	0,38	0,65
被覆層の亀裂	10のうち	0	8	0
膨潤 (50 * 50 mm)				
密度 (n = 10)	kg/m ³	500,47	458,74	485,05
24h後の膨潤	%	15,12	24,56	17,37
24h後の吸水	%	101,71	135,94	114,85
剥離強さ				
剥離強さ、上 (n = 4)	N/mm ²	0,90	0,63	1,08
剥離強さ、下 (n = 4)	N/mm ²	0,88	0,57	0,78
曲げ強さ				
曲げ強さ、縦 (n = 3)	N/mm ²	9,55	9,99	10,60
曲げ強さ、横 (n = 3)	N/mm ²	11,10	8,69	10,43
EN 120に準拠したパーホルター値				
6. 5%木材湿分を基準として	mg HCHO / 100 g atro 試料	8,80	5,20	4,90
ホルムアルデヒド放散				
1m ³ チャンバ値 (EN 717-1) による	ppm	0,362	0,127	0,119

【0228】

サンプル1は、国際公開WO第2008/046892 A号による、UF接着剤および発泡スチレンホモポリマーを用いて製造されたパーティクルボードを表している。

【0229】

サンプル2および3は、被覆層がそれぞれUF接着剤なしで製造された、本発明による軽量パーティクルボードであり、ボード3の本発明による被覆層はイソシアネートを含む。

【0230】

双方のボード2および3のホルムアルデヒド放散は、従来のボード1に比較して、著しく減少している。

【0231】

ボード2の機械的特性は、ボード1よりも劣っている。

【0232】

本発明によるボード3は被覆層結合剤中にイソシアネートを含んでおり、その結果、一貫して低いホルムアルデヒド放散と同時に、ボード3の機械的特性の顕著な向上が達成される：これにより、24 h 膨潤および吸水の減少ならびに横引張り強さおよび剥離強さの向上が実現される。

【0233】

結論：被覆層中のC o 結合剤としての本発明による成分（I I）は、ホルムアルデヒド放散の低いかつ約500 kg/m³の低密度を有するパーティクルボードの機械的特性を向上させる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/072762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B27N1/00 B27N3/02 B32B21/08 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) B27N B32B		
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 practical, 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.
A	WO 2010/031718 A1 (BASF SE [DE]; KAESMAYR DANIEL [DE]; WEINKOETZ STEPHAN [DE]; BEIL CHRIS) 25 March 2010 (2010-03-25) cited in the application claims 1-12 -----	1-15
A	WO 2009/037240 A1 (BASF SE [DE]; WEINKOETZ STEPHAN [DE]; FINKENAUER MICHAEL [DE]; SCHMIDT) 26 March 2009 (2009-03-26) cited in the application claims 1-16 -----	1-15
A	WO 2008/046892 A2 (BASF AG [DE]; SCHMIDT MICHAEL [DE]; FINKENAUER MICHAEL [DE]; SCHERR GU) 24 April 2008 (2008-04-24) cited in the application claims 1-13 -----	1-15
☐ 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 document 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		Date of mailing of the international search report
18 January 2012		24/02/2012
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
		Ansonge, Markus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/072762

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2010031718	A1	25-03-2010	AU	2009294678 A1		25-03-2010
			CA	2736422 A1		25-03-2010
			CN	102186667 A		14-09-2011
			EP	2172333 A1		07-04-2010
			EP	2346682 A1		27-07-2011
			US	2011171473 A1		14-07-2011
			WO	2010031718 A1		25-03-2010

WO 2009037240	A1	26-03-2009	AU	2008300627 A1		26-03-2009
			CA	2699106 A1		26-03-2009
			CN	101802104 A		11-08-2010
			EA	201000513 A1		29-10-2010
			EP	2042560 A1		01-04-2009
			EP	2193170 A1		09-06-2010
			JP	2010539310 A		16-12-2010
			US	2011039090 A1		17-02-2011
			WO	2009037240 A1		26-03-2009

WO 2008046892	A2	24-04-2008	AT	493247 T		15-01-2011
			AU	2007312218 A1		24-04-2008
			AU	2007312220 A1		24-04-2008
			CA	2666447 A1		24-04-2008
			CA	2666454 A1		24-04-2008
			CN	101541488 A		23-09-2009
			CN	101553348 A		07-10-2009
			DE	202006020503 U1		09-10-2008
			EA	200900550 A1		30-10-2009
			EA	200900551 A1		30-10-2009
			EP	1914052 A1		23-04-2008
			EP	2083974 A2		05-08-2009
			EP	2083975 A1		05-08-2009
			EP	2083976 A2		05-08-2009
			EP	2319670 A1		11-05-2011
			ES	2357574 T3		27-04-2011
			JP	2010506757 A		04-03-2010
			JP	2010506758 A		04-03-2010
			PT	2083975 E		03-02-2011
			US	2010297425 A1		25-11-2010
			US	2011003136 A1		06-01-2011
			WO	2008046890 A2		24-04-2008
			WO	2008046891 A1		24-04-2008
			WO	2008046892 A2		24-04-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/072762

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B27N1/00 B27N3/02 B32B21/08
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B27N B32B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/031718 A1 (BASF SE [DE]; KAESMAYR DANIEL [DE]; WEINKÖTZ STEPHAN [DE]; BEIL CHRIS) 25. März 2010 (2010-03-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-12	1-15
A	WO 2009/037240 A1 (BASF SE [DE]; WEINKÖTZ STEPHAN [DE]; FINKENAUER MICHAEL [DE]; SCHMIDT) 26. März 2009 (2009-03-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-16	1-15
A	WO 2008/046892 A2 (BASF AG [DE]; SCHMIDT MICHAEL [DE]; FINKENAUER MICHAEL [DE]; SCHERR GU) 24. April 2008 (2008-04-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-13	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Januar 2012

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Ansorge, Markus

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/072762

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010031718 A1	25-03-2010	AU 2009294678 A1	25-03-2010
		CA 2736422 A1	25-03-2010
		CN 102186667 A	14-09-2011
		EP 2172333 A1	07-04-2010
		EP 2346682 A1	27-07-2011
		US 2011171473 A1	14-07-2011
		WO 2010031718 A1	25-03-2010

WO 2009037240 A1	26-03-2009	AU 2008300627 A1	26-03-2009
		CA 2699106 A1	26-03-2009
		CN 101802104 A	11-08-2010
		EA 201000513 A1	29-10-2010
		EP 2042560 A1	01-04-2009
		EP 2193170 A1	09-06-2010
		JP 2010539310 A	16-12-2010
		US 2011039090 A1	17-02-2011
		WO 2009037240 A1	26-03-2009

WO 2008046892 A2	24-04-2008	AT 493247 T	15-01-2011
		AU 2007312218 A1	24-04-2008
		AU 2007312220 A1	24-04-2008
		CA 2666447 A1	24-04-2008
		CA 2666454 A1	24-04-2008
		CN 101541488 A	23-09-2009
		CN 101553348 A	07-10-2009
		DE 202006020503 U1	09-10-2008
		EA 200900550 A1	30-10-2009
		EA 200900551 A1	30-10-2009
		EP 1914052 A1	23-04-2008
		EP 2083974 A2	05-08-2009
		EP 2083975 A1	05-08-2009
		EP 2083976 A2	05-08-2009
		EP 2319670 A1	11-05-2011
		ES 2357574 T3	27-04-2011
		JP 2010506757 A	04-03-2010
		JP 2010506758 A	04-03-2010
		PT 2083975 E	03-02-2011
		US 2010297425 A1	25-11-2010
		US 2011003136 A1	06-01-2011
		WO 2008046890 A2	24-04-2008
		WO 2008046891 A1	24-04-2008
		WO 2008046892 A2	24-04-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ダニエル ケースマイアー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ヴィッテルスバッハシュトラッセ 63

(72)発明者 コンラート ロシュマン

ドイツ連邦共和国 ラーデンプルク メリアンヴェーク 12

(72)発明者 ミヒャエル シュミット

ドイツ連邦共和国 ドゥーデンハーフェン シュパイエラー シュトラッセ 78アー

(72)発明者 ミヒャエル フィンケナウアー

ドイツ連邦共和国 ヴォアムス モリオシュトラッセ 6

(72)発明者 ミヒャエル カルベ

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ズィークフリートシュトラッセ 20

(72)発明者 シュテファン ヴァインケッツ

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ヴィッテルスバッハシュトラッセ 16 ベー

Fターム(参考) 2B260 AA04 BA02 BA07 BA15 BA18 CB01 CB04 CD02 CD06 CD07

CD16 DA01 DA05 DA06 DA07 DB14 DB21 EB09 EB19 EB21

4F100 AH02A AH02B AH02C AH03A AH03B AH03C AJ04A AJ04B AJ04C AK01A

AK01B AK01C AK25A AK25C AK32B BA02 BA03 BA06 BA10A BA10C

CA02A CA02C DE01A DE01B DE01C EJ02A EJ02B EJ02C GB07 GB15

GB32 JA13A JA13B JA13C JC00

4J040 EB021 EB022 EF281 EF282 MA08 NA12 NA13

【要約の続き】

前記結合剤 (b) はホルムアルデヒド捕捉剤を含む前記リグノセルロース含有多層成形体。