

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08G 18/18

B27N 3/00

C08L 97/02

(11) 공개번호 특 1999-0082196

(43) 공개일자 1999년 11월 25일

(21) 출원번호 10-1998-0705921

(22) 출원일자 1998년 07월 31일

번역문제 출일자 1998년 07월 31일

(86) 국제출원번호 PCT/EP1997/00237 (87) 국제공개번호 WO 1997/28202

(86) 국제출원출원일자 1997년 01월 20일 (87) 국제공개일자 1997년 08월 07일

(81) 지정국 AP ARIP0특허 : 캐나다

EA 유라시아특허 : 벨라루스 러시아

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스  
영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 불가리아 브라질 캐나다 중국 체  
크 에스토니아 헝가리 아이슬란드 일본 북한 대한민국 리투아니아  
라트비아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 우크라이  
나 미국 베트남 폴란드 루마니아

(30) 우선권주장 196 03 330.6 1996년 01월 31일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 악티엔게젤샤프트 빌프리더 하이더

독일 DE-51368 레버쿠센

(72) 발명자 하스, 페터

독일 DE-42781 한 쯔벤겐베르거 스트라쎄 43

페흘레발트, 페터

독일 DE-42799 라이흐린겐 파사넨스트라쎄 20

카스페렉, 페터

독일 DE-53804 무흐 촘메르하우젠 57

(74) 대리인 김영, 주성민

**심사청구 : 없음****(54) 열활성화 잠복 촉매를 병용하는 폴리이소시아네이트 결합제합유 압축재의 제조 방법****요약**

열활성화 잠복 촉매를 사용하여, 결합제로서의 폴리이소시아네이트와 혼합하고(하거나) 폴리이소시아네이트로 함침시킨 리그노셀룰로오스 함유 원료의 고온 압축에 의한 압축재, 특히 목재 하드 보드의 제조 방법으로써, 이때 말론산과 아민의 반응로부터의 암모늄 염이 촉매로서 사용되는 방법을 개시한다.

**영세서**

말론산과 1급, 2급 및(또는) 3급 아민을 반응시켜 생성되는 바의 암모늄 염을 기재로 한 새로운 형태의 열활성화 잠복 촉매를 병용하여, 결합제로서 폴리이소시아네이트와 혼합하고(하거나) 폴리이소시아네이트를 함침시킨 리그노셀룰로오스 함유 원료를 고온 압축에 의해, 압축재, 바람직하게는 하드 보드(particle boards)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

예를 들면, 하드 보드, 복합 보드 또는 다른 성형체와 같은 압축재는, 소위 혼합 결합제로서 폴리이소시아네이트 및 물, 임의로는 폴리올, 또는 우레아/포름알데히드 수지 또는 폐놀/포름알데히드 수지와 같은 다른 결합제와 함께, 예를 들면 목재 칩(chip), 나무 섬유 및(또는) 리그노셀룰로오스를 함유하는 다른 재료로 이루어진 무기 또는 유기 원료를 고온 압축하여 제조하는 것이 일반적이다. 결합제로서의 폴리이소시아네이트의 사용은 습윤 조건 하에서의 제품의 안정성 및 그의 거동의 안정성을 향상시키고, 그의 기계적 성질을 향상시킨다. 또한, 예를 들어 독일 특허 공개 제2 109 686호에 기재된 바와 같이, 결합제로서의 폴리이소시아네이트는 공정 기술상의 많은 장점을 갖는다.

대체로, 폴리우레тан 화학 분야에 공지된 유형의 촉매, 예를 들면 독일 특허 공개 제2 854 384호의 26 내지 29쪽 및 31 내지 33쪽에 기재된 촉매를 종래의 공정에 사용하여서도 압축 시간을 단축할 수 있다(독일 특허 공개 제2 711 958호 참고). 이는 소위 1단 압축에 있어서 매우 중요하다. 그러나, 이 촉매의 사용은 일반적으로, 성분들의 혼합, 및 압축하기 전의 이소시아네이트로 결합시킨 목재 칩의 저장 중에 원하지 않는 기포의 형성 및 조기 결합을 초래한다. 이는 활성 NCO기에 대한 촉매의 작용에 의한 것으로, 즉시 나타난다. 때문에, 대부분의 경우 촉매를 함께 사용하지 않고 압축 시간을 연장하여야만

하였다.

결합제로서 우레탄을 사용한 압축재의 제조 방법이 유럽 특허 제133 680호에 기재되어 있는데, 이 문헌에서는 3급 또는 4급 인산 암모늄 또는 4급 인산 암모늄이 열활성화 촉매로 사용된다. 이러한 촉매를 사용할지라도, 압축 시간의 실측 감소분은 공정을 경제적으로 수행하기에 항상 아주 만족스럽지는 않다. 더욱이, 결합제로서 폴리이소시아네이트를 사용한 하드 보드 또는 섬유 보드의 제조에 관한 독일 특허 제4 229 396호 및 독일 특허 제3 438 735호에 기재된 방법을 사용하여서도 충분히 짧은 압축 시간을 달성할 수 없다.

따라서, 본 발명의 목적은 폴리이소시아네이트 결합제를 함유하는 압축재의 제조를 위한 잠복 촉매계를 제공하기 위한 것으로, 이 촉매계는 고온에서는 폴리이소시아네이트의 반응을 활성화시킬 수 있으나, 80 °C 이하의 온도에서는 촉매 작용을 나타내지 않는다.

이 촉매계는, 실온에서의 및 80 °C 이하의 온도에서의 혼합 및 저장시에 원치 않는 반응의 발생 없이, 사용되는 폴리이소시아네이트와 혼합하거나, 또는 폴리이소시아네이트, 물, 리그노셀루로오스 함유 재료(예를 들면, 섬유, 목재 칩 또는 짚) 및 임의로 함께 사용되는 다른 폴리히드록실 화합물을 포함하는 압축제 제조용의 배합물을 혼합할 수 있다. 그러나, 압축 시간은 고온에서 효능을 나타내게 되는 촉매 작용의 결과로 야기되는, 압축 중의 보다 신속한 결합으로 인해 상당히 단축시킬 수 있다. 놀랍게도, 하기 전에 상세히 설명되는, 말론산의 아민염을 기재로 한 촉매가, 80 °C 이하에서는 폴리이소시아네이트 배합물 중의 잠복 촉매이나, 압축 온도에서는 이소시아네이트 반응을 촉매하여 상술된 조건을 충족하므로, 상기 설명한 목적에 매우 적합하다는 것이 본 발명에 이르러 밝혀지게 되었다.

본 발명은 열활성화 촉매를 사용하여 결합제로서 폴리이소시아네이트와 혼합되고(되거나) 폴리이소시아네이트를 함침시킨 리그노셀루로오스 함유 원료의 고온 압축에 의한 압축재, 바람직하게는 목재 하드 보드의, 말론산과 아민의 반응으로부터의 암모늄 염을 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 사용되는 암모늄 염은 바람직하게는 말론산과 일관능성 또는 다관능성의, 1급, 2급 또는 3급 아민을 반응시켜 얻을 수 있다.

이러한 관점에 있어서, 예를 들면 유럽 특허 제133 680호에 기재된 바와 같은 모든 아민류가 본 발명에 따라 사용되는 암모늄 염의 아민 성분으로서 사용될 수 있다. 3급 아민으로는 N,N-디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노프로필우레아, 비스-2,2'-디메틸-아미노에틸에테르, N-메틸이미다졸 및 N-메틸-2-아라노르보르난이 특히 바람직하다.

본 발명에 따라 사용되는 암모늄 염은 말론산과, 예를 들어 상기 언급된 아민을 반응시켜 얻을 수 있다.

말론산의 암모늄 염의 제조 방법은 당 업계의 숙련자에게 대체로 공지되어 있다. 이를 위해서는, 통상적으로 아민을 물에 용해시키고, 이어서 말론산으로 중화시키며, 이때 아민과 말론산을 등몰량으로 사용하는 것이 바람직하다.

60 내지 80 °C에서의 잠복 효과 및 100 °C 이상에서의 활성화 효과의 놀라운 특성은 말론산이 본질적으로는 가장 열에 불안정한 디카르복실산 계열이므로, 따라서 원칙적으로 잠복 상에 관해서는 반대의 거동이 예상된다는 점에서 더 주목된다.

이는 화학양론적 당량으로 중화된 말론산의 암모늄 염 뿐만 아니라, 불완전 중화되어 산성 형태로 존재하는, 즉 부분 중화된 생성물에도 해당된다.

본 발명에 따라 말론산 암모늄을 형성하기 위한 말론산의 반응은 수중에서 수행하거나, 또는 유리하게는 이소시아네이트에 대해 불활성인, 예를 들면 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-메틸카프롤락탐 또는 N,N'-디메틸이미다졸리돈과 같은 용매 중에서 수행할 수 있다. 이러한 용매에 의해, 목재 상에 분포되어 있는 이소시아네이트를 잠복 활성제로 도핑(dope)시킬 수 있게 된다.

본 발명에 사용되는 촉매는 일반적으로 말론산의 암모늄 염을 함유하는 수중 또는 유기 용매 중의 무색 용액이다. 80 °C 미만의 온도에서는 본 발명에 따른 촉매는 이소시아네이트 부가 반응에 대해서는 별다른 촉매 활성을 나타내지 않는다. 본 발명에 따라 사용되는 촉매는 90 °C가 넘는 온도에서, 특히 90 내지 150 °C 범위의 온도 내에서, 바람직하게는 90 내지 110 °C에서 뚜렷한 촉매 작용을 처음으로 나타낸다. 이로써, 한편으로는 상기 온도에서 본 발명에 따른 촉매를 함유하는 폴리이소시아네이트 및 원료의 반응 혼합물의 저장 안정성이, 상용하는 촉매-무함유 반응 혼합물의 저장 안정성보다 단지 약간 낮다는 것이 확실하며, 다른 한편으로는 이소시아네이트 부가 반응에 요망되는 뚜렷한 속도 증가가 상기 온도 범위 내의 높은 온도에서 일어난다. 따라서, 유리하게는 압축 시간이 단축된다.

또한, 본 발명에 따른 촉매는 물론 개질된 폴리이소시아네이트 결합제, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜과 같은 유화제, 결합제, 폴리비닐 피롤리돈 또는 폴리아크릴아미드의 첨가로 얻으며, 또한 폴리에틸렌 분자액 및 목재 방부제를 임의로 함유하는 폴리이소시아네이트 유탁 수용액에, 또는 단일관능성 폴리에틸렌 옥시드 유토체로 개질하거나 또는 인산 또는 술폰산의 첨가로 개질하여 친수성화한 폴리이소시아네이트 유탁 수용액에 용해시킬 수 있다.

본 발명에 따른 공정을 수행하는 이소시아네이트 성분으로는, 예를 들면 시프켄의 문헌 [W. Siefken, Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, 75 내지 136쪽]에 기재된 바와 같은, 지방족, 지환족, 아르지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 폴리이소시아네이트가 적당하다. 예를 들면 화학식 Q(NCO)<sub>n</sub> (여기서, n은 2 내지 4, 바람직하게는 2이고, Q는 2 내지 18개, 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 탄화수소기, 4 내지 23개, 바람직하게는 5 내지 13개의 C 원자를 함유하는 고리지방족 탄화수소기, 6 내지 23개, 바람직하게는 6 내지 13개의 C 원자를 함유하는 방향족 탄화수소기, 또는 8 내지 15개, 바람직하게는 8 내지 13개의 C 원자를 함유하는 아르지방족 탄화수소기를 나타냄)의 화합물, 예를 들면 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트 및 이러한 이성질체의 임의의 혼합물, 디페닐메탄 2,4'- 또는 4,4'-디이소시아네이트 및 이러한 이

성질체의 임의의 혼합물, 또는 이러한 계열의 고분자 유형이 있다.

공업적으로 입수가 용이한 폴리이소시아네이트, 예를 들면 톨루엔 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트 및 이러한 이성질체의 임의의 혼합물('TDI')이 보통 바람직하며, 아닐린-포름알데히드 축합 및 연속적인 포스겐화('조 MDI')에 의해 생성되는 바의 폴리페닐-폴리메틸렌 폴리이소시아네이트가 가장 바람직하다. 또한, 사용되는 폴리이소시아네이트는 임의로 개질할 수 있다. 더 큰 부피의 핵을 갖는, 페닐메탄 디이소시아네이트 계열(PMDI 유형)의 이소시아네이트가 폴리이소시아네이트 성분으로 가장 바람직하게 사용된다.

또한, 과잉의 폴리이소시아네이트와 더 높은 분자량 및(또는) 낮은 분자량의 폴리울과의 반응에 의한 종래 공지의 방법으로 수득되는 바의, 말단에 이소시아네이트기를 함유하고 평균 분자량이 약 300 내지 2000인 예비중합체도, 본 발명의 공정을 수행하는 데에 사용할 수 있다.

폴리우레탄 화학에 통상적으로 사용되는 더 높은 분자량의 모든 폴리울은, 특히 2 내지 8개의 히드록실기를 함유하는 화합물, 특히 분자량이 400 내지 10,000, 바람직하게는 600 내지 5000인 폴리울, 예를 들면 2개 이상, 통상적으로 2 내지 8개, 바람직하게는 2 내지 4개의 히드록실기를 함유하는, 당 업계에 공지된, 예를 들면 균질한 발포 폴리우레탄 제조용의 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 아미드로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 폴리이소시아네이트 활성화제 배합물로 결합시킬 수 있는 적당한 리그노셀룰로오스 함유 원료의 예에는 목재, 나무 껌질, 코르크, 사탕수수의 깍지, 짚, 아마, 대나무, 알파 글래스, 쌀 껌질, 및 사이잘삼 및 야자 열매 섬유가 포함된다. 상기 재료는 과립, 칩, 섬유 또는 분말 형태일 수 있고, 수분 함량이 예를 들어 0 내지 35 중량 %, 바람직하게는 5 내지 25 중량 %일 수 있다. 이 재료를 1 내지 100 중량 %, 바람직하게는 2 내지 12 중량 %의 양으로 결합제와 혼합하고, 통상적으로 가열 가압 하에 압축하여 보드 또는 성형체를 형성한다.

본 발명에 따른 촉매는 폴리이소시아네이트 결합제에 대해 0.1 내지 20 중량 %, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량 %를 사용한다.

그러나, 압축재도 물론, 본 발명에 따라 다른 유기 원료(예를 들면, 모든 형태의 플라스틱) 및(또는) 무기 원료(예를 들면, 발포형 운모 또는 실리케이트구)로부터 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 용도에서는, 가능한 한 균질한 분포를 얻기 위해 압축할 재료를 결합제와 혼합, 유리하게는 본 발명에 따라 결합제와 함께 분무한다.

실제로, 각각의 공정 단계 사이에 지연 기간이 있을 수 있고(배합물의 제조: 사용되는 재료의 분무), 작업상의 실수로 인해 또는 공정 조건 재설정으로 인해 지연될 수 있다. 그러나, 상용 결합된 목재의 이소시아네이트 반응 속도의, 본 발명에 따른 촉매에 의한 상승은, 이소시아네이트-활성제 배합물의 제조와 고온 압축 사이에, 특히 저온에서 최하 2시간에서 수시간까지 지연될 수 있도록 80 °C 이하의 온도에서 충분하게 천천히 진행되는 것이 바람직하다. 반응 속도는 폴리이소시아네이트의 반응성을 개질함으로써 보다 더 단축할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 반응 속도는 (4,4'-이성질체에 대해) 2,4'- 및(또는) 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 비율을 증가시킴으로써 현저하게 단축할 수 있다.

유사한 방법으로, 다층 보드 또는 성형물도 또한 베니어판, 종이 또는 직물로부터 제조할 수 있다. 테이블 보드라 불리는, 베니어, 및 스트립, 슬랫 또는 소형 스틱의 중간층을 포함하는 다층 보드 또는 성형물도 또한 본 발명에 따라 상기 기재된 바와 같이 이소시아네이트-활성제 배합물로 베니어판을 처리하고 통상적으로 고온에서 가압하에 중간층과 함께 압축함으로써 제작할 수 있다. 여기서, 80 내지 250 °C, 가장 바람직하게는 100 내지 220 °C의 온도를 유지한다. 또한, 여기서 최초의 압축력은 바람직하게는 5 내지 150 바이다. 그 다음에 압력은 일반적으로 압축 작업하는 종에 0으로 강하한다.

본 발명에 따라, 폴리이소시아네이트-활성제 배합물은 상기 언급된 폴리히드록실 화합물과 NCO/OH 비율 1:1:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 5:1로 병용할 수도 있다. 이러한 관점에서, 상기 2개의 성분을 각각 또는 반응 혼합물로서 사용할 수 있다. 이러한 형태의 폴리이소시아네이트와 폴리히드록실 화합물의 병용은 결합제로서, 예를 들면 코르크 조각의 결합에 있어서 실제로 중요하다. 또한, 결합제 또는 함침제에 대해 당 업계에 공지된 발포제를 약 0.5 내지 30 중량 %의 양으로 첨가할 수도 있고(있거나), 안정화제와 같은 다른 첨가제를 결합제 또는 함침제에 대해 0.05 내지 10 중량 %의 양으로 첨가할 수도 있으며, 안정화제는 기포 형성, 또는 폴리이소시아네이트와 리그노셀룰로오스, 및 임의로는 폴리히드록실 화합물을 함유하는 물질과의 화학반응에 영향을 미친다.

또한, 본 발명에 따라 결합제로서 사용되는 폴리이소시아네이트-활성화제 배합물은, 지금까지는 목재 재료 산업에 주로 사용되어 온 포름알데히드 및 우레아 및(또는) 멜라민 및(또는) 페놀(혼합 결합제)의 축합 생성물의 수용액과 병용할 수 있을 뿐만 아니라, 아황산액(리그닌 술포네이트 또는 나무의 침지로부터의 다른 공업용 리그닌액)과 같은 지금까지는 통용이 덜 된 다른 결합제 및 함침제, 또는 예를 들면 탄닌과 같은 탄닌 함유 화합물과 병용할 수 있고, 여기서 이러한 추가 결합제에 대한 본 발명에 따른 결합제의 혼합비는 예를 들면 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1로 유지될 수 있으며, 본 발명에 따른 결합제 및 추가 결합제는 각각 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

이러한 유형의 병용이 특별한 성질을 갖는 다층 보드의 제조에 있어서 매우 유리하다. 예를 들면, 외층은 종래의 접착제 (단독 사용 또는 폴리이소시아네이트 결합제와 병용)으로 처리하고 하나 이상의 내층은 본 발명에 사용되는 폴리이소시아네이트 결합제 (단독 사용 또는 종래의 접착제와 병용)으로 처리한 후 서로 압축할 수 있다.

하드 보드, 특히 다층 하드 보드의 제조에 있어서, 가능한 한 짧은 압축 시간을 사용하여도, 하드 보드의 중간층에서 조차, 폴리이소시아네이트 결합제와 침이 완전히 반응하는 문제점이 흔히 발생한다. 잠복 활성이 있고, 열활성화형인 본 발명에 따른 촉매의 장점은, 불가피하게 외부로부터 중간층이 비교적 지연되어 가열된다 하더라도, 중간층에 촉매가 직접 사용되고 따라서 결합이 촉진되므로 특히 바람직한 효과를 갖는다. 압축 도구로부터의 고온은 우선 외층을 강하게 가열하여 온도(거의 100 °C 초과)를 하드 보드의 내부로 전하는 증기 충격을 야기한다. 이러한 온도에서도, 이어서 중간층 중의 촉매 함유 폴리이소시아

네이트 결합제는 상당히 단축된 시간 안에 반응한다. 중간층으로의 열 전달이 더 신속하게 일어날 수 없기 때문에 이러한 시간 규모의 현저한 추가 단축은 거의 이를 수 없다. 따라서, 본 발명에 따라 중간층을 활성화하고 외층은 촉매 없이 제작하는 것만이 바람직하다.

그러나, 외층 칩의 결합도 활성화제를 함유하는 폴리아이소시아네이트를 사용하여 수행할 수 있지만, 성공적인 효과란 중간층 내에서의 만족스런 결합이므로, 이는 현저한 변화를 나타내지 않는다. 실제로, 층 내 칩의 만족스런 결합 여부는 층을 프레스에서 꺼낸 후에 형성된 보드의 두께 또는 두께의 증가분을 측정함으로써 알 수 있다.

우수한 기계적 성질 때문에, 본 발명에 따라 제조된, 리그노셀룰로오스 함유 유기 원료 또는 다른 유기 및(또는) 무기 원료를 기재로 한 보드 또는 성형물을 주로 건축업용으로 적당하다. 이를 위해 통상적으로 필요한 방균성, 방충성 또는 내화성을 갖는 보드 또는 성형물을 제공하기 위해서는, 시판되고 있는 첨가제, 예를 들면 폴리에틸렌 유탕 수용액 또는 유기 또는 무기 방부제를, 전체 재료에 대해, 0.05 내지 30 중량 %, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량 %의 양으로, 순수한 형태로 또는 용액으로 결합제 또는 원료에 첨가할 수 있다. 적당한 용매에는 물 또는 유기 용매, 예를 들면 원유의 가공 과정으로부터의 잔유, 염화 탄화수소 등을 포함한다. 결합 품질은 통상적으로 그에 의해 손상되지 않는다. 페놀/포름알데히드 수지로 결합된 보드에 반해, 본 발명에 따라 제조된 물질에는 영 블루밍(bloom) 또는 '블리딩(bleeding)'이 일어나지 않는다.

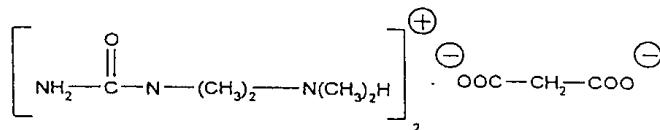
본 발명에 따른 결합제의 우수한 접착력 때문에, 그 결합제를 함침시키거나 그로써 결합된 성형물은 고온 프레스 또는 주형의 표면에 들려붙는 경향이 없다. 이는 결합제에 이형제를 첨가함으로써 방지할 수 있다. 다른 해결책은 압축품에 접촉되는 금속 표면 또는 성형물의 표면에 순수한 형태의 또는 용액인 이형제를 도포하는 것이다. 지금까지 이러한 목적으로 사용되어 온 모든 물질들이 외부 이형제로서 적당하다. 그러나, 독일 특히 공개 제2 325 926호에 따른, 이소시아네이트를 이용한 우레탄의 형성을 촉매하는 화합물, 예를 들면 페놀-만니히 염기, 헥사히드로트리아진의 유도체 또는 카르복실산의 알칼리 염 및(또는) 비누, 임의로는 용액, 예를 들면 디에틸렌 글리콜 수용액이 바람직하다. 또한, 접착성을 없애야 하는 이 문제의 또 다른 해결책은 압축 제품과 프레스의 금속 표면 사이에 분리층을 제공하는 것으로, 이 분리층은 장형 재료, 시트(sheets) 또는 상이한 원료를 포함하는 파쇄 재료(예를 들면, 플라스틱, 종이, 나무, 금속)으로 이루어질 수 있다. 상기에 반복하여 언급한 바와 같이, 본 발명에 따라 이소시아네이트 결합제를 사용함으로써 기계적 성질 및 공정 기술의 관점에 관하여 페놀/포름알데히드 수지 및(또는) 우레아/포름알데히드 수지를 기재로 한 종래의 결합제보다 하드 보드의 제조에 있어서의 현저한 향상을 이룰 수 있다. 따라서, 목재 하드 보드의 경우, 동량의 결합제를 사용하여 (다른 기계적 성질의 향상에 추가하여) 페놀/포름알데히드 수지 또는 우레아/포름알데히드 수지에 대해 최고 50 %까지 증가하는 흐름 강도를 얻거나, 약 25 내지 70 % 정도 감소된 결합제 농도에서도 같은 범위의 기계적 성질을 얻을 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 설명한다. 수치 자료는 달리 표기하지 않는 한 중량부 또는 중량 %이다.

## 실시예

### 실시예 부문

#### A) 잠복 활성제



1.

3-N,N-디메틸아미노프로필우레아 290 g (2.0 mol) 및 물 131.3 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 210

아민가: 210

#### 2. 1의 부분 중화 형태.

N,N-디메틸아미노프로필우레아 253.7 g (1.75 mol) 및 물 119.2 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 235

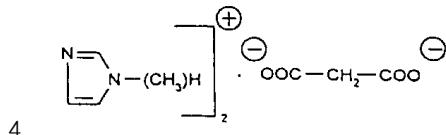
아민가: 205

#### 3. 1의 부분 중화 형태.

N,N-디메틸아미노프로필우레아 217.5 g (1.50 mol) 및 물 107.1 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 261

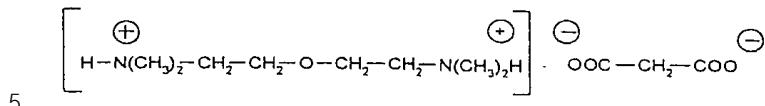
아민가: 196



N-메틸이미다졸 164.2 g (2.0 mol) 및 물 89.3 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 313

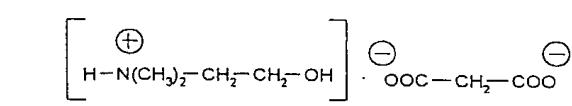
아민가: 313



비스-(2-N,N-디메틸아미노에틸) 에테르 160 g (1.0 mol) 및 물 88.0 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 315

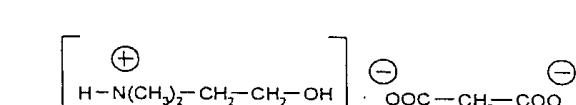
아민가: 314



2-N,N-디메틸아미노에탄을 178 g (2.0 mol) 및 물 94 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 296

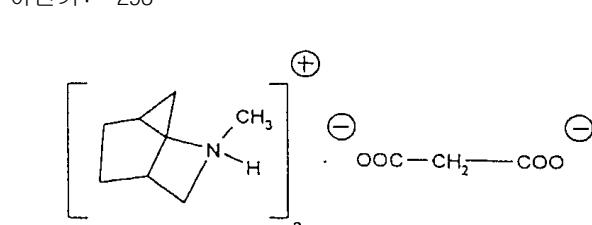
아민가: 295



2-N,N-디메틸아미노에탄을 178 g (2.0 mol) 및 물 94 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 295

아민가: 293

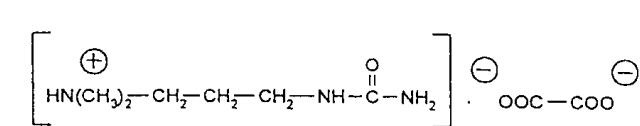


N-메틸-2-아자노르보르난 222 g (2.0 mol) 및 물 108 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 258

아민가: 251

9. (비교예)

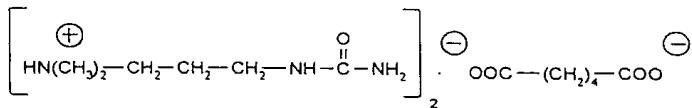


3-N,N-디메틸아미노프로필우레아 290 g (2.0 mol) 및 물 380.0 g으로부터, 15 °C에서 옥살산 90.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 146

아민가: 145

10. (비교예)



3-N,N-디메틸아미노프로필우레아 290 g (2.0 mol) 및 물 145.3 g으로부터, 15 °C에서 아디프산 146 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 191

아민가: 190

### 3층 보드의 제조에 대한 응용예

#### A) 중간층

침엽수와 낙엽수의 혼합물로 구성되고 수분 함량이 약 10 %인 중간층 칩 2250 중량부를 바이엘 악티엔게젤 샤프트에서 제공하는 데스모두르 (Desmodur) VPPU 1520A20L 폴리이소시아네이트 102 중량부로 결합시켰다. 본 발명에 따른 촉매의 사용량은 표 1 및 2에 나타내었다.

#### B) 상층 및 하층

수분 함량이 15 %인 칩 980 중량부를 바이엘 악티엔게젤 샤프트에서 제공하는 데스모두르 VPPU 1520A20L 폴리이소시아네이트 43 중량부로 결합시켰다. 상층 및 하층은 10 mm이고 중간층은 20 mm인 크기 580 × 520 mm의 3-층으로 형성된 보드를 제조하였다. 이를 180 °C에서 압축하였다. 금속 프레스 플래튼을 바이엘 악티엔게젤 샤프트에서 시판하는 이형제 베이실란 (Baysilon) LAV로 처리하였다. 수득한 하드 보드 (두께 16 mm)의 V 100 가로 강도를 다양한 압축 시간 후 DIN 68 763에 따라 결정하였다.

[표 1]

중간층 내의 촉매 용액	180 °C에서의 압축 시간 1.6 분
촉매 부재	0.09 MPa
촉매 10 %	0.16 MPa
촉매 5 %	0.15 MPa
촉매 1 %	0.15 MPa

[표 2]

중간층 내의 촉매 용액	180 °C에서의 압축 시간	
	1.85 분	1.45 분
촉매 부재	0.17	*
실시예 6에 따른 촉매 5 %	0.21	0.18 MPa
실시예 6에 따른 촉매 1 %	0.16	0.15 MPa

\* 측정 불가: 파열

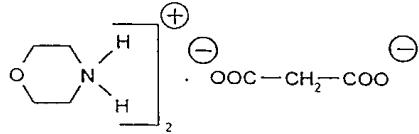
[표 3]

암모늄 염류	60 내지 80 °C에서의 잠재 효과	100 °C에서의 연속 결합 반응
(실시예 9; 비교예에 따른) 옥살산의 염	양호	양호
(실시예 1에 따른) 말론산의 염	양호	양호
(실시예 10; 비교예에 따른) 아디프산 염	불량	불량
말레산의 염 (비교예)	불량	불량
유럽 특허 제133 680호에 따 른 메틸포스포산의 염 (비교 예)	불만족스러움	불만족스러움

결과:

옥살산, 아디프산 및 말레산으로 차폐된 아민을 첨가한 비교 시험도 표 3에 기재된 바와 같은 유사한 방법으로 수행하였다. 종래의 기술과 비교하기 위하여, 유럽 특히 제133 680호에 따른 포스폰산의 암모늄 염을 기재로 한 열활성화 촉매를 사용하여 시험을 수행하였다.

표 3에 기재된 다른 산의 암모늄 염과 비교하여, 말론산의 암모늄 염을 함유하는 표본은 80 °C 이하에서는 하드 보드의 제조에 요구되는 잠복 상을 나타내고, 100 내지 110 °C의 온도의 중간층에서는 연속 결합 반응을 촉매하는 것으로 두드러진다.



11.

모르폴린 174 g (2.0 mol) 및 물 92 g으로부터, 15 °C에서 말론산 104.1 g (1.0 mol)과 반응시켰다.

산가: 300

아민가: 302

[표 4]

중간층 내의 촉매 용액	180 °C에서의 압축 시간	
	1.85 분	1.45 분
촉매 부재	0.17 MPa	*
실시예 11에 따른 촉매 1 %	0.17 MPa	0.16 MPa
* 측정 불가: 파열		

145 분 후에 실시예 6과 마찬가지로 실시예 11에 따라 우수한 기계적 성질이 얻어졌다.

잠복상

80 °C까지는 목재 칩, 물, 촉매 용액 11 및 폴리이소시아네이트로 구성된 목재 하드 공정 재료는 물 및 폴리이소시아네이트 사이에 반응이 없었다. 약 110 °C의 온도에서 중간층은 실시예 6에 따라 결합하였다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

열활성화 잠복 촉매를 사용하여, 결합제로서 폴리이소시아네이트와 혼합하고(하거나) 폴리이소시아네이트를 함침시킨 리그노셀룰로오스 함유 원료의 고온 압축에 의한 압축재, 특히 목재 하드 보드의, 말론산과 아민의 반응으로부터의 암모늄 염이 촉매로 사용됨을 특징으로 하는 압축재, 특히 목재 하드 보드의 제조 방법.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 말론산과 3급 아민의 반응으로부터의 암모늄 염이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 말론산과 N,N-디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노프로필 우레아, 비스-2,2'-디메틸-아미노에틸 에테르, N-메틸이미다졸 및(또는) N-메틸-2-아라노르보르난의 반응으로부터의 암모늄 염이 사용됨을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 NCO기 함유 결합제에 대해, 0.1 내지 20 중량 %, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량 %의 농도로 사용됨을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소시아네이트 결합제와 별도로, 우레아/포름알데히드 수지 및(또는) 멜라민/포름알데히드 수지 및(또는) 폐놀/포름알데히드 수지를 기재로 한 결합제를 병용하고, 추가의 보조 물질 및 첨가제, 이형제, 목재 방부제, 난염제 또는 폴리에틸렌 분산액이 임의로 첨가됨을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 4,4-메틸렌 디이소시아네이트(PMDI)가 폴리이소시아네이트로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올에 의해 개질된

PMDI류가 폴리이소시아네이트로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.