

(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2013-523915

(P2013-523915A)

(43) 公表日 平成25年6月17日(2013.6.17)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 1/02 (2006.01)		C O 8 L 1/02	4 J 0 0 2
C O 8 L 61/00 (2006.01)		C O 8 L 61/00	
C O 8 L 75/04 (2006.01)		C O 8 L 75/04	
C O 8 L 83/04 (2006.01)		C O 8 L 83/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-501519 (P2013-501519)	(71) 出願人	590001418
(86) (22) 出願日	平成23年3月25日 (2011.3.25)		ダウ コーニング コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成24年10月19日 (2012.10.19)		DOW CORNING CORPORA TION
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/030020		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(87) 国際公開番号	W02011/119977		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2 2 0 0
(87) 国際公開日	平成23年9月29日 (2011.9.29)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	61/317,862		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成22年3月26日 (2010.3.26)	(74) 代理人	100119530
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 富田 和幸
		(74) 代理人	100165951
			弁理士 吉田 憲悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグノセルロース生成物の調製

(57) 【要約】

(a) リグノセルロース片と、(b) 1種以上の有機結合剤と、(c) (i)フェニルシルセスキオキサン樹脂、(ii)アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、(iii)樹脂エマルジョン並びに(iv)アミノシランかアミノシロキサンと組み合わせて、又は少なくとも1種の有機結合剤(b)が一級若しくは二級アミノ基を含む場合は前記アミノシラン及び前記アミノシロキサンの不存在下で、1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有するポリジオルガノシロキサンポリマーから選択されるケイ素含有材料の形態の疎水化剤とを含む、リグノセルロース複合組成物である。前記疎水化剤は、前記組成物の約0.05～3重量%の量で前記組成物中に存在し、任意でワックスを含まない。更に調製方法及び使用も述べる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) リグノセルロース片と、
 (b) 1 種以上の有機結合剤と、

(c) (i) フェニルシルセスキオキサン樹脂、(ii) アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、(iii) 樹脂エマルジョン、並びに、(iv) アミノシラン若しくはアミノシロキサンと組み合わせるか、又は少なくとも 1 種の有機結合剤 (b) が一級若しくは二級アミノ基を含む場合には該アミノシラン及び該アミノシロキサンの不存在下で、1 分子あたり少なくとも 2 個の Si-H 基を有するポリジオルガノシロキサンポリマー、から選択されるケイ素含有材料の形態の疎水化剤と、
 を含むリグノセルロース複合組成物であって、

前記疎水化剤は、該組成物の約 0.05～3 重量%の量で該組成物中に存在し、任意でワックスを含まない組成物。

【請求項 2】

前記リグノセルロース片 (a) が、チップ、削りくず、ストランド、スクリム、ウエハー、繊維、おがくず、バガス、わら及び木毛から選択される、請求項 1 に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項 3】

前記有機結合剤 (b) が、1 種以上のフェノールホルムアルデヒド (PF) 樹脂、尿素ホルムアルデヒド (UF) 樹脂、メラミン-尿素-ホルムアルデヒド (MUF)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、イソシアネート/ウレタン樹脂ポリ(ビニルアセテート) (PVA) 及び高分子メチレンジフェニルジイソシアネート (pMDI) から選択される、請求項 1 又は 2 に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項 4】

前記疎水化剤 (c) が、少なくとも 1 個の式 $(C_6H_5SiO_{3/2})$ のシロキシ単位を有するフェニルシルセスキオキサン樹脂である、リグノセルロース複合組成物。

【請求項 5】

前記フェニルシルセスキオキサン樹脂が、少なくとも 40 モル%の式 $(R'_2SiO_2/2)_x(C_6H_5SiO_{3/2})_y$ (式中、x 及び y は、モル分率を表して 0.05～0.95 の値を有し、R' は、1～8 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基である) を持つシロキシ単位を含む平均式を有する、請求項 4 に記載のリグノセルロース複合組成物。

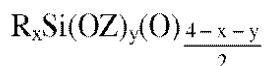
【請求項 6】

前記疎水化剤 (c) が、アルキルトリアルコキシシランと、
 ・ N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、
 ・ N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、
 ・ 3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び
 ・ 3-アミノプロピルトリエトキシシラン
 から選択されるアミノシランとの反応生成物である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項 7】

- その組成が、
 (A) 下記実験式を有し、

【化 1】



(式中、

- ・ R は 1～30 個の炭素原子を有する一価の有機基であり、
- ・ Z は水素であるか又は 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

10

20

30

40

50

- ・ x は 0.75 ~ 1.5 の値を有し、
- ・ y は 0.1 ~ 2.0 の値を有する)

25℃で1~2000 mPa.s の粘度を有する、1~70 重量%のシリコーン樹脂、

(B) 0~40 重量%のヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、

(C) 成分(A)及び(B)の重量を基準として0.5~20%の乳化剤、並びに

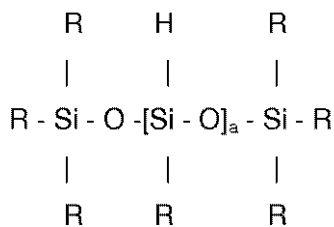
(D) 前記エマルションの重量を基準として0.001~5%の水溶性塩、

であり、総重量が100%である、請求項1~3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項8】

前記疎水化剤が、少なくとも2個のSi-H結合を有する下記式の線状ポリジオルガノシロキサンポリマーであり、

【化2】



(式中、各Rは、同一又は異なり1~8個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、aは20~200の平均値を表す)

上記一般式のポリシロキサンは、主としてメチル水素シロキサンD単位からなるが、疎水化性能に影響しないことを条件として、他の種のシロキサン単位、例えばジメチルシロキサン単位を含有してもよく、

全シロキサン単位の好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも50%がメチル水素単位である、請求項1~3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項9】

前記疎水化剤が、1分子あたり少なくとも2個のメチル水素シロキサンD単位を有し、少なくとも4個のD基を有する環状ポリジオルガノシロキサンポリマーである、請求項1~3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項10】

アミノシランを含有する、請求項8又は9に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項11】

上記組成物を硬化すること等によって作製した、リグノセルロース複合製品。

【請求項12】

合板、OSB(配向性ストランドボード)、MDF中密度ファイバーボード及びパーティクルボードから選択される、請求項10に記載のリグノセルロース複合製品。

【請求項13】

- (a) リグノセルロース片と、
- (b) 1種以上の有機結合剤と、

(c) (i)フェニルシルセスキオキサン樹脂、(ii)アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、(iii)樹脂エマルション並びに(iv)アミノシラン若しくはアミノシロキサンと組み合わせるか、又は少なくとも1種の有機結合剤(b)が一級若しくは二級アミノ基を含む場合には前記アミノシラン及び前記アミノシロキサンの不存在下で、1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有するポリジオルガノシロキサンポリマーから選択されるケイ素含有材料の形態の疎水化剤とを混合する工程と、

生成した混合物を未硬化生成物へ形成し、続いて前記未硬化生成物を約100℃~約250℃の温度で圧縮して、結合剤を固めてリグノセルロース片をまとめて結合する工程と

を備える、該製品を製造する方法。

【請求項 14】

リグノセルロース複合組成物の約 0.1 ～ 10 重量%の量での、

(i) フェニルシルセスキオキサン樹脂、

(ii) アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、

(iii) 樹脂エマルジョン、及び

(iv) 1 分子あたり少なくとも 2 個の Si-H 基を有するポリジオルガノシロキサンポリマー、

から選択されるケイ素含有材料の形態である疎水化剤の使用。

【請求項 15】

0%のワックスを含有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、複数のリグノセルロース片と結合剤とを含むリグノセルロース生成物、リグノセルロース複合材料及びそれらから形成した製品に関し、またリグノセルロース生成物及び/又はリグノセルロース複合製品を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

配向性ストランドボード (OSB)、配向性ストランドランバー (OSL)、パーティクルボード (PB)、スクリンバー (scr imber)、農業繊維 (agr ifiber) ボード、チップボード、フレックボード及びファイバーボード、例えば中質繊維板 (MDF) のようなリグノセルロース複合製品は、一般にリグノセルロース片を適切なミキサー又は同様の装置中で混合しながらリグノセルロース片を結合剤と配合する又は噴霧することによって製造される。最初の混合の後に結合剤/リグノセルロース片混合物が調製され、ここではリグノセルロース片が結合剤で典型的に被覆されている。この生成した混合物は、次いで、適切にはゆるく結合したプラッターと表現され得る生成物へと形成される。このゆるく結合したボードは、次いで、任意に蒸気の下で (プロセスの一部として導入され得るか又はゆるく結合したプラッター中のリグノセルロース片から抽出した水分から生成され得る)、約 100℃～約 250℃の温度にて圧縮される。圧縮工程を利用して、結合剤を固めて、リグノセルロース片を緻密な形状、すなわち、ボード又はパネル等の形状へまとめて結合する。

【0003】

上記プロセスに用いるリグノセルロース片は、チップ、削りくず、ストランド、スクリム、ウエハー、繊維、おがくず、バガス、わら及び木毛の形状であり得る。上記プロセスによって生成されたリグノセルロース複合製品は、本技術分野で既知であり、そこに含まれるリグノセルロース片が比較的大きなサイズ、例えば 2 ～ 20 cm である場合には「集成材」と総称される。

【0004】

集成材は、例えば、ウエハーボード、積層ストランドランバー、OSB、OSL、スクリンバー、平行ストランドランバー及び積層ベニヤランバーを含む様々な名称で製造される。例えばおがくず等のような、より小さいリグノセルロース片が、例えばパーティクルボードの形成に用いられ、MDF のような様々な種類のファイバーボード及びスクリンバーは、約 2 ～ 10 mm の平均直径及び数フィートの長さを有する薄く長い不規則片である。

【0005】

ランバーの切断に適するサイズの木の幹の希少性が高まっているため、集成材が開発された。かかる集成材は、強度及び安定性のような有益な物理特性を有することができる。集成材の別の利点は、他の木質材料及びリグノセルロース材料を加工することによって廃

10

20

30

40

50

棄物から作り出すことができるということである。これは、再生プロセスから効率性及びエネルギー節約をもたらし、埋め立て廃棄場所を節約する。

【0006】

結合剤は、例えば、フェノールホルムアルデヒド（PF）樹脂、尿素ホルムアルデヒド（UF）樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、イソシアネート/ウレタン樹脂ポリ(ビニルアセテート)（PVA）等を含む様々な選択肢を含むことができる。

【0007】

低い吸水率、高い接着力及び結合力、製剤の柔軟性、硬化の温度及び速度に関する多様性、優れた構造特性、高い水分含量を有するリグノセルロース材料と結合する能力を有し、また重要なことにはホルムアルデヒド排出がゼロであるため、イソシアネート系結合剤が通常望ましい。高分子メチレンジフェニルジイソシアネート（すなわち、高分子MDI又はpMDI）が、生成する複合製品の強度を向上させることを意図してリグノセルロース材料を処理するのに広く用いられている。典型的に、かかる処理は、イソシアネートをリグノセルロース材料に施すことと、イソシアネートを、例えば熱及び圧力を施すことによって又は室温にて硬化させることとを伴う。pMDIを周囲条件下で硬化させることは可能であるが、場合によっては、残存するイソシアネート（NCO）基が数週間又は数カ月までも処理した製品上に留まる。このような目的のためにトルエンジイソシアネート（TDI）を利用することも知られているが、環境上の観点から一般に許容されない。中でもイソシアネートプレポリマーが好ましいイソシアネート材料であり、様々な加工問題を解決するために、特に、定盤に対する接着性を低減すること及びイソシアネートの反応性を低減するために、結合剤組成物に用いられてきた。

【0008】

これらの生成物に関連する一つの顕著な問題は、その多孔質構造のために、これら集成材の材料が、高い吸水率を有しやすくなり許容できない膨潤をもたらすことである。水分に曝露されると、ウエハーボードは、一般的に膨潤して、例えば、端の厚みの増加、機械的強度の大きな減少及びボードの表面の粗さ等として見られる審美的問題を引き起こす。

【0009】

典型的には、ワックスがリグノセルロース複合製品に加えられ、撥水性を付与し、水分、例えば、水及び/又は水蒸気に曝露されたときのリグノセルロース複合製品の膨潤を低減する。多種多様なワックスが用いられる。例としては、完全精製又は半精製パラフィンワックス（溶融物又は乳化懸濁液とすることができる）が挙げられる。半精製パラフィンワックス（しばしば、スラックワックスと呼ばれる）が、その比較的低い原価のため、OSB及びMDF生産に用いられる。選択したワックスを、製造の間にリグノセルロース複合製品に加えて、リグノセルロース複合製品に存在する微小亀裂を充填することに利用し、それにより、水の取り込みを低減する亀裂の物理的閉塞を介して、ある程度の撥水性とリグノセルロース複合製品の膨潤の低減とを有する該製品を提供する。しかしながら、特に水への長期的曝露の間に、ワックスを含有するボードは、許容できないレベルの吸水率を示して、適用に審美的問題又は構造的問題をもたらす。

【0010】

これらワックスに関連する別の問題は、その品質が、その生産に用いられる原料油の変動性のために組成が変動し許容できない程度に変化しやすい場合があることである。現代の精製所は、少なくともある程度は触媒等の向上によって、歴史的に見られるよりも著しく少ないワックスを生産するため、かかるワックスの使用者にとって更に心配なことは入手可能性である。

【0011】

更に、この目的のために一般に選択されるワックスは、リグノセルロース複合製品中に用いられる他の成分に対して本質的に不活性であり、それ自体はリグノセルロース複合製品中に用いられる他の成分と反応しない。

このことは、選択されたワックスが、例えば、リグノセルロース複合製品のはく離（i

10

20

30

40

50

internal bond: IB) 強さを高めず、幾つかの事例ではかかる強度を実際に低減する場合があることを意味している。同様に、ワックスは、圧力及び熱を施すのに先立って、すなわち、本技術分野で理解されるようなゆるく結合したプラッター形状、生成物、塊、又は「供給」形状において、リグノセルロース複合製品をまとめることに役立たない。更に、上述するもののようなリグノセルロース複合製品にとって製造の間に高温を経験する必要性は、リグノセルロース複合製品からのワックスの昇華及び/又は蒸発をもたらすことがある。このリグノセルロース複合製品からのワックスの消失は、数多くの問題を引き起こし得る。例えば、ワックスの蓄積は、設備表面上にワックスが積み上がり堆積することで潜在的な火事の危険を引き起こし得る。ワックスが生成した蒸気も、製造施設における炭化水素煙霧の発生の一因となり得る。加えて、リグノセルロース複合製品からのワックスの例えば50重量%以上の物理的消失からだけでなく、リグノセルロース複合製品を作製するために用いられる製造設備及び周囲を維持する浄化費用、安全費用及び維持管理費用からも、製造原価が増加する。

【0012】

従って、これらのワックスの使用を置き換える又は増進する長年にわたる必要性が存在している。シリコン系材料は、I. B. Jusoh, P. Nzokou & P. Kamdem, Holz als Roh- und Werkstoff (2005) 63: 266-271で議論されるように利用されている。この論文は、ポリアルキルシロキサンを水と混合して使用して自己乳化させてマイクロエマルジョンを形成することを記載している。このエマルジョンはフェノールホルムアルデヒド樹脂と一緒にオープン乾燥させたウッドフレックの上に噴霧されて、フレックボードを形成した。ポリアルキルシロキサンは、低い引火温度(67°F)を有し、シロキサン含量を増加させた場合に、はく離強さの値(ASTM D-1037の手順に準拠)の減少に見られる機械的特性に対する有害な影響を示した。

【0013】

米国特許公開第2008/0233341号明細書及び米国特許公開第2008/0206572号明細書は、アミノアルキルシランを含むリグノセルロース含有材料用結合剤を記載している。米国特許公開第2008/0233341号明細書では、結合剤が、特定のアミノアルキルシラン同族類単独又は任意で水溶液の形態である第二のシランとの共結合体である。米国特許公開第2008/0206572号明細書では、結合剤が、アミノアルキルシランと有機樹脂、イソシアネート、天然結合剤及びほぼ天然の結合剤から選択される結合剤とに基づく化合物である。米国特許公開第2008/0221318号明細書は、n-プロピルジルコネート、ブチルチタネート又はチタンアセチルアセトネートを架橋剤として用いたグリシドキシプロピルアルコキシシランと有機シリカゾルと有機酸触媒との反応から生じた複合材料を含むリグノセルロース含有材料用結合剤を記載している。特に関連して言及すべきは、上で議論した先行技術においては、用いるシラン系材料が、シラン系材料の原価のために最終生成物を非常に高価にする結合剤として用いられていることである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許公開第2008/0233341号明細書

【特許文献2】米国特許公開第2008/0206572号明細書

【特許文献3】米国特許公開第2008/0221318号明細書

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】I. B. Jusoh, P. Nzokou & P. Kamdem, Holz als Roh- und Werkstoff (2005) 63: 266-271

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、本明細書中に記載されるようにシロキサン/シリコーン樹脂系生成物の選択を利用することによって、従来の結合剤を高価なシラン系材料で置き換えることを必要とせず、有機結合剤中の従来のワックスを適切なケイ素含有材料で置き換えて、良好な耐水性とはく離強さ（IB）、弾性係数（MOE）又は破壊係数（MOR）のような良好な機械的特性とを有する優れたフレックボードを生成することができ、結合剤全体をシラン系材料で置き換える必要がないことを見出した。

【0017】

本発明によると、

（a）リグノセルロース片と、

（b）1種以上の有機結合剤と、

（c）（i）フェニルシルセスキオキサン樹脂、（ii）アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、（iii）樹脂エマルジョン並びに（iv）アミノシラン若しくはアミノシロキサンと組み合わせるか、又は少なくとも1種の有機結合剤（b）が一級若しくは二級アミノ基を含む場合は前記アミノシラン及び前記アミノシロキサンの不存在下で、1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有するポリジオルガノシロキサンポリマーから選択されるケイ素含有材料の形態の疎水化剤と、

を含むリグノセルロース複合組成物であって、

前記疎水化剤は、該組成物の約0.05～3重量%の量で該組成物中に存在し、任意でワックスを含まない組成物が提供される。

【0018】

本発明は、上記組成物を硬化すること等によって作製したリグノセルロース複合製品にまで及ぶ。

【発明を実施するための形態】

【0019】

MDF（中密度ファイバーボード）及びOSB（配向性ストランドボード）のようなパーティクルボードは、建築分野において又は家具用に数多くの用途を見出している。しかしながら、木材の性質及びこれらの組成物の多孔質構造のため、MDF又はOSBで作った製品は高い吸水率を示し、許容できない膨潤をもたらす。液体の水と接触した場合の膨潤の量を低減するために、スラックワックス又はパラフィンワックスのような有機ワックスがボードに加えられる。これらのワックスは、膨潤をより許容できるレベルまで低減することができる。しかしながら、特に水への長期にわたる曝露の間に、ワックスを含有するボードですら許容できないレベルの吸水率を示し、その適用に審美的問題又は構造的問題をもたらす。これは、例えば、端の厚みの増加、機械的強度の大きな低下及び表面の粗さとして示される。更に、ワックスの品質はその製造に用いられる原料油に依存して変化しやすく、所望する吸水率の低減を達成するために比較的多量を使用する必要がある。

【0020】

驚くべきことに、ある種類のシリコーンが吸水率だけでなく厚さ膨潤率までも低減してボードの許容できる機械的特性を維持することができ、良好な撥水剤（すなわち、モルタル用、コンクリート用及び/又は織物用）であることが既知の他のシリコーンはこの用途において同様に機能しないことを見出した。

【0021】

また、上述した（a）リグノセルロース片と、（b）1種以上の結合剤と、（c）（i）フェニルシルセスキオキサン樹脂、（ii）アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、（iii）樹脂エマルジョン並びに（iv）アミノシランかアミノシロキサンと組み合わせ、又は少なくとも1種の有機結合剤（b）が一級若しくは二級アミノ基を含む場合は前記アミノシラン及び前記アミノシロキサンの不存在下で、1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有するポリジオルガノシロキサンから選択されるケイ素含有材料の形態の疎水化剤とを混合する工程と、生成した混合物を未硬化生成物に形成し、続いて前記未硬化生成物を約100℃～約250℃の温度で圧縮して前記結合剤を固めて前記リグノセルロース片

をまとめて結合する工程とを備える、該製品を製造する方法も提供する。

【0022】

リグノセルロース片(a)は、チップ、削りくず、ストランド、スクリム、繊維、おがくず、バガス、わら及び木毛の形状とし得る。好ましくは、リグノセルロース片(a)が、組成物全体の88～99重量%の量で存在する。より好ましくは、リグノセルロース片(a)が、組成物全体の93～97重量%の量で存在する。

【0023】

有機結合剤(b)は、いずれか適切な結合剤であり得るが、好ましくはフェノールホルムアルデヒド(PF)樹脂、尿素ホルムアルデヒド(UF)樹脂、メラミン-尿素-ホルムアルデヒド(MUF)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂、イソシアネート/ウレタン樹脂ポリ(ビニルアセテート)(PVA)、高分子メチレンジフェニルジイソシアネート等から選択される。好ましくは、有機結合剤(b)が、組成物全体の1～10重量%の量で存在する。より好ましくは、有機結合剤が、組成物全体の3～6重量%の量で存在する。

【0024】

ワックス、例えば完全精製パラフィンワックス又は半精製パラフィンワックス、すなわちスラックワックスが、低レベルで、例えば組成物の最高3重量%で存在する場合があります、あるいは組成物の最高2重量%、あるいは組成物の最高1重量%が組成物中に存在し得る。あるいは、上述の組成物がワックスを含まない、すなわち、上述の組成物が組成物全体の0重量%のワックスを含有する。

【0025】

本発明の全ての組成物について組成物の総重量は必ず100重量%となる、すなわち組成物中に存在する全ての成分の累積量は必ず合計100重量%となる。

【0026】

難燃剤、無機繊維、殺菌剤、顔料又は染料のような更なる成分を加え得る。

【0027】

本明細書中で用いるフェニルシルセスキオキサン樹脂は、式($C_6H_5SiO_{3/2}$)のシロキシ単位を少なくとも1個有するオルガノポリシロキサンである。オルガノポリシロキサンは、($R_3SiO_{1/2}$)シロキシ単位、($R_2SiO_{2/2}$)シロキシ単位、($RSiO_{3/2}$)シロキシ単位又は($SiO_{4/2}$)シロキシ単位(それぞれ、M単位、D単位、T単位又はQ単位とも呼び、式中Rは一価の有機基であり得る)から独立に選択されるシロキシ単位を含有するポリマーである。これらのシロキシ単位を様々な様式で組み合わせて、環状、線状又は分枝状の構造体を形成することができる。生成するポリマー構造体の化学特性及び物理特性は異なり得る。例えば、オルガノポリシロキサンは、そのオルガノポリシロキサン中の各シロキシ単位の選択及び量に依存して、揮発性流体、低粘度流体、高粘度流体/ガム、エラストマー又はゴムであり且つ樹脂とすることができる。シルセスキオキサンは、少なくとも1個又は複数の($RSiO_{3/2}$)すなわちTシロキシ単位として典型的に特徴付けられる。従って、本開示におけるフェニルシルセスキオキサン樹脂として適するオルガノポリシロキサンは、少なくとも1個の式($C_6H_5SiO_{3/2}$)のシロキシ単位(式中、 C_6H_5 はフェニル基を表す)を有することを条件として、($R_3SiO_{1/2}$)シロキシ単位、($R_2SiO_{2/2}$)シロキシ単位、($RSiO_{3/2}$)シロキシ単位又は($SiO_{4/2}$)シロキシ単位のいかなる組み合わせも有し得る。

【0028】

フェニルシルセスキオキサン樹脂は、式($R'_2SiO_{2/2}$)_x($C_6H_5SiO_{3/2}$)_y(式中、x及びyは、0.05～0.95の値を有し、R'は、1～8個の炭素原子を有する一価の炭化水素基である)を有するシロキシ単位を少なくとも40モル%含む平均式を有し得る。本明細書中で用いるx及びyは、フェニルシルセスキオキサン樹脂中に存在する他の各シロキシ単位に対する($R'_2SiO_{2/2}$)シロキシ単位及び($C_6H_5SiO_{3/2}$)シロキシ単位(すなわち、Dシロキシ単位及びT-フェニルシロキシ単位)のモル分率を表す。従って、($R'_2SiO_{2/2}$)シロキシ単位及び(C_6H_5Si

$\text{O}_3 / 2$) シロキシ単位のマール分率は、各々独立して 0.05~0.95 まで様々とすることができる。しかしながら、存在する $(\text{R}'_2 \text{SiO}_2 / 2)$ シロキシ単位及び $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{SiO}_3 / 2)$ シロキシ単位の組み合わせは、合計で、フェニルシルセスキオキサン樹脂中に存在する全シロキシ単位の少なくとも 40 マール%、あるいは 80 マール%、あるいは 95 マール% でなければならない。

【0029】

R' は、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基又はオクチル基のような線状又は分枝状のアルキル基とすることができる。典型的には、 R' がメチルである。

【0030】

フェニルシルセスキオキサン樹脂中は、(i) $(\text{R}^1_3 \text{SiO}_1 / 2)_a$ 単位、(ii) $(\text{R}^2_2 \text{SiO}_2 / 2)_b$ 単位、(iii) $(\text{R}^3 \text{SiO}_3 / 2)_c$ 単位 又は (iv) $(\text{SiO}_4 / 2)_d$ 単位のような本技術分野で一般に知られ且つ本明細書中でそれぞれ M 単位、D 単位、T 単位及び Q 単位としても用いられている付加的なシロキシ単位を含有することができる。フェニルシルセスキオキサン樹脂中に存在する各単位の量は、フェニルシルセスキオキサン樹脂中に存在する全シロキシ単位の総マール数のマール分率として表現することができる。従って、本発明のフェニルシルセスキオキサン樹脂は、(i) $(\text{R}^1_3 \text{SiO}_1 / 2)_a$ 単位、(ii) $(\text{R}^2_2 \text{SiO}_2 / 2)_b$ 単位、(iii) $(\text{R}^3 \text{SiO}_3 / 2)_c$ 単位、(iv) $(\text{SiO}_4 / 2)_d$ 単位、(v) $(\text{R}'_2 \text{SiO}_2 / 2)_x$ 単位及び (vi) $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{SiO}_3 / 2)_y$ 単位 (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は独立して 1~8 個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基若しくはカルビノール基であり、 R' は 1~8 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基であり、 a 、 b 、 c 及び d は 0~0.6 の値を有し、 x 及び y は各々 0.05~0.95 の値を有し、ただし、 $x+y$ は 0.40 以上であり、 $a+b+c+d+x+y$ の値は 1 である) を包含することができる。

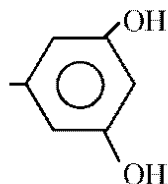
【0031】

フェニルシルセスキオキサン樹脂の該単位中の R^1 、 R^2 及び R^3 は独立して、1~8 個の炭素原子を有するアルキル基、又はアリール基、カルビノール基若しくはアミノ基である。そのアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル及びオクチルによって例示される。そのアリール基はフェニル、ナフチル、ベンジル、トリル、キシリル、キセニル、メチルフェニル、2-フェニルエチル、2-フェニル-2-メチルエチル、クロロフェニル、ブロモフェニル及びフルオロフェニルによって例示され、そのアリール基は典型的にはフェニルである。

【0032】

本発明の目的のため、「カルビノール基」を、少なくとも 1 個の炭素結合ヒドロキシ (COH) 基を含有するいずれかの基と定義する。従って、カルビノール基は、例えば、

【化 1】



のような 2 個以上の COH を含有し得る。

【0033】

カルビノール基は、アリール基を持たず少なくとも 3 個の炭素原子を有するか、又は少なくとも 6 個の炭素原子を有するアリール含有カルビノール基である。アリール基を持たない少なくとも 3 個の炭素原子を有するカルビノール基は、式 $\text{R}^4 \text{OH}$ (式中、 R^4 は少なくとも 3 個の炭素原子を有する二価炭化水素基か又は少なくとも 3 個の炭素原子を有す

る二価炭化水素オキシ基である)を有する基によって例示される。基 R^4 は、 $-(CH_2)_x-$ (式中、 x は 3 ~ 10 の値を有する)、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ のようなアルキレン基及び $-OCH(CH_3)(CH_2)_x-$ (式中、 x は 1 ~ 10 の値を有する) によって例示される。

【0034】

少なくとも 6 個の炭素原子を有するアリール含有カルビノール基は、式 R^5OH (式中、 R^5 は $-(CH_2)_xC_6H_4-$ (式中、 x は 0 ~ 10 の値を有する)、 $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_xC_6H_4-$ (式中、 x は 0 ~ 10 の値を有する)、 $-(CH_2)_xC_6H_4(CH_2)_x-$ (式中、 x は 1 ~ 10 の値を有する) のようなアリーレン基である) を有する基によって例示される。アリール含有カルビノール基は、典型的には 6 ~ 14 個の原子を有する。典型的には、 R^1 がメチル基であり、 R^2 がメチル基又はフェニル基であり、 R^3 がメチル基である。

10

【0035】

フェニルシルセスキオキサン樹脂の個々の D シロキサン単位、T シロキサン単位又は Q シロキサン単位は、ヒドロキシ基及び/又はアルコキシ基も含有することができる。ヒドロキシ基及び/又はアルコキシ基を含有するこれらのシロキサン単位は、一般式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ を有するシロキサン樹脂中に通常見出される。これらのシロキサン樹脂中の水酸基は、典型的にシロキサン単位上の加水分解性基と水との反応から生じる。アルコキシ基は、アルコキシシリル前駆体を用いた場合の不完全な加水分解からか、又はアルコールと加水分解性基の交換から生じる。典型的には、フェニルシルセスキオキサン樹脂中に存在する総ヒドロキシ基の重量%が最高で 40 重量%である。

20

【0036】

フェニルシルセスキオキサン樹脂の分子量は、限定しないが、典型的に、GPC によって測定して 500 ~ 10,000、あるいは 500 ~ 2,000 の数平均分子量 (M_N) である。

【0037】

25℃でのフェニルシルセスキオキサンの粘度は限定しないが、その粘度は、典型的に 1000 mPa.s 未満とすべきであり、あるいは 5 mPa.s ~ 500 mPa.s にわたるべきである。しかしながら、調製用溶媒として以下に記載するような溶媒中に溶解すれば、25℃でより高い粘度を有する樹脂を用い得る。フェニルシルセスキオキサンを、純粋な形態、溶液状態、又は適切なエマルジョン若しくは懸濁液の形態のいずれかで用い得る。

30

【0038】

本発明のフェニルシルセスキオキサン樹脂を、一般式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (式中、 R はアルキル基又はアリーレン基であり、 n は一般的に 1.8 未満である) を有するシロキサン樹脂を調製するために本技術分野で知られるいずれかの方法によって調製し得る。従って、フェニルシルセスキオキサン樹脂は、シラン分子中に存在するハロゲン基又はアルコキシ基のような 3 個の加水分解性基を有する少なくとも 1 種のフェニルシランを、シラン分子中に存在するハロゲン基又はアルコキシ基のような 2 個又は 3 個の加水分解性基を有する他の選択したアルキルシランで共加水分解することによって調製することができる。例えば、フェニルシルセスキオキサン樹脂を、ジメチルジエトキシシランのようなアルコキシシランをフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン又はフェニルトリプロポキシシランで共加水分解することによって得ることができる。あるいは、アルキルクロロシランをフェニルトリクロロシランで共加水分解して、本発明のフェニルシルセスキオキサン樹脂を生成させることができる。典型的には、共加水分解をアルコール又は炭化水素溶媒中で行う。これらの目的に適するアルコールとしては、メタノール、エタノール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール又は類似するアルコールが挙げられる。同時に用いることもできる炭化水素型溶媒の例としては、トルエン、キシレン又は類似する芳香族炭化水素；

40

50

ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン又は類似する線状若しくは部分的に分枝状の置換炭化水素；及びシクロヘキサン又は類似する脂肪族炭化水素が挙げられる。

【0039】

アルキルシランとフェニルシランとの共加水分解の間に生成する樹脂中に所望のシロキシ単位を形成するために選択した付加的なオルガノシランを反応させることによって、上述する付加的なM単位、D単位、T単位及びQ単位をフェニルシルセスキオキサン樹脂中に導入することができる。例えば、メトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、テトラメトキシシラン（又は、各々に対応するエトキシ又はクロロシラン）を反応させることが、アルキルフェニルシルセスキオキサン樹脂中にM単位、D単位、T単位又はQ単位をそれぞれ導入するであろう。共加水分解反応中に存在するこれらの付加的なシランの量は、上述するモル分率の定義を満たすように選択する。

10

【0040】

あるいは、Mシロキサン単位、Dシロキサン単位、Tシロキサン単位及びQシロキサン単位の反応を達成することが本技術分野で知られているいずれかの方法を用いて、オルガノポリシロキサンとフェニルシルセスキオキサン樹脂を反応させることによって、フェニルシルセスキオキサン樹脂を調製することができる。例えば、ジオルガノポリシロキサンとフェニルシルセスキオキサン樹脂を、触媒の存在下での縮合反応によって反応させることができる。典型的には、出発樹脂を、芳香族炭化水素又はシロキサン溶媒中に入れる。適切な縮合反応触媒は、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムのような金属水酸化物；シラノレート、カルボキシレート及びカーボネートのような金属塩；アンモニア；アミン；テトラブチルチタネートのようなチタネート；並びにそれらの組み合わせを含む塩基性触媒である。典型的に、シロキサン樹脂の反応は、反応混合物を50～140℃、あるいは100～140℃の温度まで加熱することによって達成される。この反応を、バッチプロセス、半連続式プロセス又は連続式プロセスで行うことができる。

20

【0041】

本発明のフェニルシルセスキオキサン樹脂は、 $((\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{3/2})_x(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_y$ 単位（式中、x及びyは、それぞれ0.05～0.95の値を有し、ただしx+yの値は0.40以上であることを条件とする）を含むフェニルシルセスキオキサン樹脂によって例示される。

30

【0042】

任意で、フェニルシルセスキオキサン樹脂を溶媒に溶解することができる。揮発性シロキサン溶媒又は有機溶媒を、水性エマルション組成物に加える前にフェニルシルセスキオキサン樹脂を溶解又は分散させるための任意成分として選択することができる。選択した溶媒に成分（A）が分散できる又は混和できることを条件として、いかなる揮発性シロキサン溶媒又は有機溶媒をも選択することができる。揮発性シロキサン溶媒は、環状ポリシロキサン、線状ポリシロキサン又はそれらの混合物とすることができる。幾つかの代表的な揮発性線状ポリシロキサンは、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン及びヘキサデカメチルヘプタシロキサンである。幾つかの代表的な揮発性環状ポリシロキサンは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン及びドデカメチルシクロヘキサシロキサンである。有機溶媒は、エステル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール若しくはn-プロパノールのようなアルコール、アセトン、メチルエチルケトン若しくはメチルイソブチルケトンのようなケトン；ベンゼン、トルエン若しくはキシレンのような芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン若しくはオクタンのような脂肪族炭化水素；プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル若しくはエチレングリコールn-ブチルエーテルのようなグリコールエーテル、エチルアセテート若しくはブチルアセテートのようなアセテート、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン若しくはメチレンクロリド

40

50

のようなハロゲン化炭化水素、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、又はホワイトスピリット、ミネラルスピリット、イソドデカン、ヘプタン、ヘキサン若しくはナフサのような脂肪族炭化水素とし得る。本明細書中で開示したようなシリコンエマルションの状態の本発明に適する市販のフェニルシルセスキオキサン樹脂としては、次の代表的で非限定的な例が挙げられる：DOW CORNING(登録商標)3037及びDOW CORNING(登録商標)3074(ダウコーニング社、ミシガン州、ミッドランド)。

【0043】

ケイ素含有材料は、あるいは、好ましくは水溶性アミノシランカップリング剤とアルキルトリアルコキシシランとの水溶液の形態である、アミノシランとアルキルシランとの反応生成物とすることもでき、ここで前記アルキルトリアルコキシシランは、例えばメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン及びイソブチルトリメトキシシランといったケイ素上にC1～C8アルキル基を有するアルキルトリアルコキシシラン並びに各々ケイ素上にC1～C8アルキル基を有するアルキルトリアルコキシシランのブレンドからなる群より選択される。最も好ましいアルキルトリアルコキシシランは、メチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン及びそれらのブレンドのうちのいずれかである。

【0044】

様々な従来の高水溶性シラン系カップリング剤を本発明に用いることができる。一般的に、シランカップリング剤は、式： $E_{(4-p)}SiD_n$ (式中、Eは一価の有機基であり、Dは加水分解性基であり、nは1、2又は3(最も好ましくは3である)である)のものである。Eは、アルキル基又はアリール基を含む様々な種類の有機基とすることができる。D基は、水の存在下で加水分解し、アセトキシ基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基及び2～8個の炭素原子を有するアルキルアルコキシ基を含む。シラン含有アミノ基が好ましい。

【0045】

本発明の範囲に含まれる具体的なシランカップリング剤としては、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチルアミノメチル)フェニルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリス(2-エチルヘキソキシ)-シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び2-メタクリルオキシエチルジメチル-[3-トリメトキシシリルプロピル]アンモニウムクロリドが挙げられる。

【0046】

最も好ましいシランカップリング剤としては、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び四級アンモニウム官能性シランが挙げられる。アミノシランとアルキルシランとの最も好ましい反応生成物は市販されており、例えばDOW CORNING(登録商標)6184(ダウコーニング社、ミシガン州、ミッドランド)である。

【0047】

アルキルトリアルコキシシランとアミノシランカップリング剤とは、適切な溶液を提供するために、好ましくは約0.5:1～約3.0:1、好ましくは1.5:1.0～約2.0:1.0のモル比で水溶液中に存在するべきである。上述する範囲を実質的に超えるモル比でアルキルトリアルコキシシラン及びシランカップリング剤を含有する水溶液は、完全に満足がいくものではなく、実際にゲルを形成することが見出されている。

【0048】

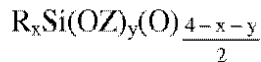
アルキルトリアルコキシシラン及びシランカップリング剤は、水溶液の重量を基準として約2～約40重量%のレベルで水溶液中に存在することも好ましい。より具体的には、アルキルトリアルコキシシラン及びシランカップリング剤が、水溶液の重量を基準として約2.5～20.0重量%のレベルで水溶液中に存在する。

【0049】

疎水化剤として利用し得る樹脂エマルションは、好ましくは下記の組成のものである：

(A) 下記実験式

【化2】



(式中、Rは1～30個の炭素原子を有する一価の有機基であり、Zは水素であるか又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、xは0.75～1.5の値を有し、yは0.1～2.0の値を有する)を有し、25℃で1～2000mPa.sの粘度を有する、1～70重量%のシリコン樹脂、

(B) 0～40重量%のヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、

(C) 成分(A)及び(B)の重量を基準として0.5～20%の乳化剤、並びに

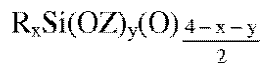
(D) 前記エマルションの重量を基準として0.001～5%の水溶性塩、

であり、存在するならば任意の添加剤を含めて、組成物の総重量%が100%である。

【0050】

樹脂エマルション組成物は、下記実験式

【化3】



(式中、Rは1～30個の炭素原子を有する一価の有機基であり、Zは水素であるか又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、xは0.75～1.5の値を有し、yは0.1～2.0の値を有する)を有し、25℃で1～2000mPa.sの粘度を有する、1～70重量%のシリコン樹脂を含有する。

【0051】

本発明のエマルション中のシリコン樹脂は、オルガノポリシロキサンである。オルガノポリシロキサンは、通常それぞれM単位、D単位、T単位及びQ単位と呼ばれる($R_3SiO_{0.5}$)シロキシ単位、(R_2SiO)シロキシ単位、($RSiO_{1.5}$)シロキシ単位又は(SiO_2)シロキシ単位(式中、Rは1～30個の炭素原子を含有するいずれかの有機基であり得る)から独立に選択されるシロキサン単位を含有するポリマーである。これらのシロキシ単位を様々な様式で組み合わせて、環状、線状又は分枝状のオルガノポリシロキサン構造体を形成することができる。オルガノポリシロキサン構造体の化学特性及び物理特性は、オルガノポリシロキサン中に存在するシロキシ単位の種類及び数に依存して、さまざまとすることができる。例えば、オルガノポリシロキサンを揮発性流体、低粘度流体、高粘度流体/ガム、エラストマー又はゴムであり且つ樹脂とすることができる。本発明のエマルション中のシリコン樹脂として有用なオルガノポリシロキサンは、オルガノポリシロキサンが上述の実験式を有することを条件として($R_3SiO_{0.5}$)シロキシ単位、(R_2SiO)シロキシ単位、($RSiO_{1.5}$)シロキシ単位又は(SiO_2)シロキシ単位のいかなる組み合わせをも有し得る。

【0052】

あるいは、シリコン樹脂(A)を、平均式 $[R_2SiO_{2/2}]_a[R_2Si(OZ)O_{1/2}]_b[R^1SiO_{3/2}]_c[R^1Si(OZ)O_{2/2}]_d[R^1Si(OZ)_2O_{1/2}]_e$ (式中、下付きのa、b、c、d及びeはオルガノポリシロキサン中のシロキシ単位のモル分率であり、aは0～0.4であり、bは0～0.2であり、cは0.1～0.8であり、dは0.1～0.8であり、eは0.01～0.2であり、ただしa+bは0～0.4でありc+d+eは0.6～1.0であり；Rは1～30個の炭素原子を有する一価の有機基であり、 R^1 は1～18個の炭素原子を含有するアルキル又はアリール基であり、Zは水素であるか又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基である)を含むオルガノポリシロキサンとし得る。

【0053】

前記樹脂中のシロキシ単位は、いかなる順番であってもよい。言い換えると、この式は、式中に指定したシロキシ単位の順序性を暗示しない。更に、オルガノポリシロキサンは、該エマルション中のシリコーン樹脂として用いられるオルガノポリシロキサンが25℃で1~2000mPa.sの粘度を有することを条件として、付加的な(R₃SiO_{0.5})シロキシ単位、(R₂SiO)シロキシ単位、(RSiO_{1.5})シロキシ単位又は(SiO₂)シロキシ単位を含有し得る。

【0054】

成分(A)として有用なシリコーン樹脂は、既知の方法によって調製し得るが、典型的には、環状シロキサンの開環反応とそれに続くアルコキシシランでの加水分解重縮合又はそれに続くアルコキシシランの加水分解重縮合によって調製される。両手順において、開環反応、加水分解反応及び縮合反応は、酸性的に又は塩基性的に触媒することができる。これらの反応に次いで、触媒中和、副産物アルコールの蒸留除去、溶媒の濾過及び除去を行い、所望の生成物を提供する。

【0055】

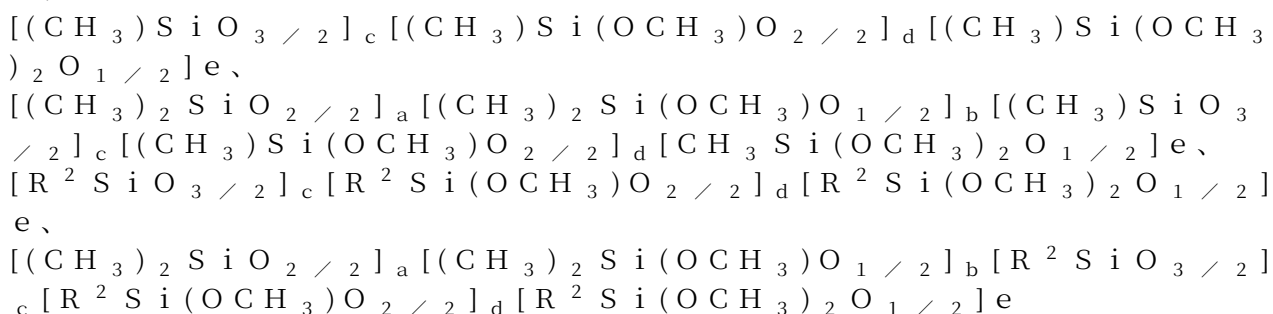
例えば、アルキル官能性シリコーン樹脂を、50~90重量%のアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン及び/又は環状シロキサンの混合物を調製すること、その混合物を最高50重量%の極性溶媒中に溶解させることによって、製造することができる。典型的には、極性溶媒を、限定しないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及び/又はブタノールとすることができる。この混合物を、次いで適切な酸触媒を用いて脱イオン水(1~20重量%)と反応させる。酸触媒の例としては、限定しないが、0.05重量%トリフルオロメタンスルホン酸(TFMSA)又は塩酸が挙げられる。この反応に次いで、触媒中和、副産物アルコールの蒸留除去を行う。次いで、この混合物を濾過し加熱して、所望のアルキル官能性樹脂を得る。典型的に、アルキル基はC1-C18からなり、典型的なアルコキシ基はヒドロキシ、メトキシ、エトキシ及び/又はイソプロポキシである。

【0056】

あるいは、シリコーン樹脂を、50~90重量%のアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン及び/又は環状シロキサンの混合物を調製すること、この混合物を最高50重量%の極性溶媒中に溶解することによって製造することができる。典型的には、極性溶媒を、限定しないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及び/又はブタノールとすることができる。この混合物を、次いで触媒量の水酸化カリウム水溶液又は本技術分野で既知の別の適切な塩基触媒を用いて1~20重量%の脱イオン水で加水分解する。例としては、限定しないが、ナトリウムメチレート及びカリウムシラノレートが挙げられる。この反応に次いで、触媒中和、副産物アルコールの蒸留除去を行う。触媒は、HCl水溶液(又は、酢酸のような他の適切な酸)で中和することができる。次いで、この混合物を濾過し溶媒除去して、所望のアルキル官能性樹脂を得る。典型的に、アルキル基はC1-C18からなり、アルコキシ基はヒドロキシ、メトキシ、エトキシ及び/又はイソプロポキシである。

【0057】

本発明において成分(A)として適するシリコーン樹脂の代表的で非限定的な例としては、



(式中、 R^2 は n -オクチル又はメチルであり、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は上で定義した通りである)が挙げられる。

【0058】

〔(B) ヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサン〕

本発明のエマルションは0～40重量%のヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサンを含有する。このように、成分(B)は任意であるが、存在する場合は下記一般式



(式中、 R は1～30個の炭素を含有する有機基であり、 z は重合度を表し2以上である)を有するポリジオルガノシロキサンである。典型的に、ヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサンは、1～500、あるいは5～200、あるいは10～100の重合度(z)を有するヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサンである。

10

【0059】

〔(c) 乳化剤〕

本発明のエマルションは、成分(A)及び(B)の累積重量を基準として0.5～20%の乳化剤を含有する。本発明のエマルションは、いずれかの種類、すなわち陰イオン性、陽イオン性、非イオン性及び両性の乳化剤によって調製することができるが、ポリビニルアルコール(PVA)が皮膜形成システムを達成するのに特に有効である。例えば、成分(A)及び(B)を、非イオン界面活性剤又は10～18の範囲の総HLBを有する非イオン界面活性剤の組み合わせを用いることによって乳化することができ、生成したエマルションは、水分蒸発に際して、液体又は半固化皮膜を中性基材上にもたらし。

20

【0060】

有効なPVAとしては、ガス相クロマトグラフィー(GPC)によって測定して、600～4000、好ましくは2500～4000の重合度(P_w)又は30,000～200,000の重量平均分子量 M_w と70～98モル%、好ましくは80～95モル%の加水分解度(アセテートから)とを有するものが挙げられる。活性PVAの使用レベルは、成分(A)及び(B)の総重量を基準として0.5～20%、あるいは2～10%にわたる。

【0061】

〔(D) 水溶性塩〕

本発明のエマルションは、エマルションの重量を基準として0.001～5%の水溶性塩を含有する。水溶性有機又は無機塩は、エマルションの重量を基準として0.001～5%の活性レベルで本発明の水相を中性からわずかにアルカリ性にする。用いることができる水溶性塩の例としては、カーボネート、カルボン酸、リン酸及び酢酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩が挙げられる。アミンも有効であり、例としては、アルカリアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン及びトリエタノールアミンが挙げられる。エマルションの重量を基準として0.01～0.2%の活性使用レベルの炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムが特に有効である。

30

【0062】

アルカリ性塩の代わりに、エマルションをわずかに酸性にする有機酸又は無機酸も組み込むことができ、水分除去に際してべたつかない不粘着性皮膜も生じる。しかしながら、7～11のアルカリ性pHが好ましい。酸性範囲又は塩基性範囲のより高活性なpHは、エマルション又は樹脂の安定性に悪影響を及ぼさない限り、可能である。

40

【0063】

〔プロセス〕

成分(A)(B)(C)(D)と水又は一部の水とを混ぜ合わせる順番は重要ではない。これら成分の混合物を次いで、ローターステーターミキサー、ホモジナイザー、ソノレーター、マイクロフルイダイザー、コロイドミル、高速スピニング加工若しくは高せん断力を付与するブレードを装備した混合容器のような装置において高せん断、又は超音波処理に供する。最終水性エマルションを中性からわずかにアルカリ性又は酸性にする水溶性

50

塩（d）を、高せん断に先立って水相に加えるか、又は高せん断を行われた後のエマルジョンに加えることができる。後者の手順は、エマルジョンにより良好な安定性を提供する。

【0064】

充填剤、泡制御剤、抗凍結剤及び殺生物剤のような他の添加剤もエマルジョンに組み込むことができる。

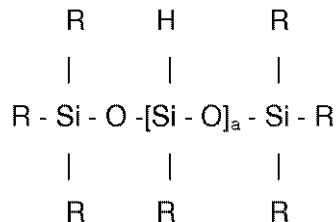
【0065】

本明細書中で先述した疎水化剤は、代替的に、アミノシランかアミノシロキサンと組み合わせ、又は少なくとも1種の有機結合剤（b）が一級若しくは二級アミノ基を含む場合は前記アミノシラン及び前記アミノシロキサンの不在下で、1分子あたり少なくとも2個のSi-H結合を有するポリオルガノシロキサンポリマーとし得る。言い換えると、1分子あたり少なくとも2個のSi-H結合を有するポリオルガノシロキサンポリマーは、アミノシランと若しくはアミノシロキサンと組み合わせることができ、又は少なくとも1種の有機結合剤（b）自体が一級若しくは二級アミノ基を含む場合には1分子あたり少なくとも2個のSi-H結合を有するポリオルガノシロキサンポリマーをアミノシラン若しくはアミノシロキサンと組み合わせる必要が無い。

【0066】

ポリオルガノシロキサンは、線状でも環状でもよく、ある程度の分枝を含有し得るが、好ましくは該ポリマー中の大部分の基が前述のようなD基である。該ポリマーは、少なくとも2個のSi-H結合を有する線状ポリオルガノシロキサンポリマーとし得る。線状のポリマーの場合には、Si-H結合を末端基上に配置し得るが、これは必須ではない。少なくとも2個のSi-H結合を有する線状ポリオルガノシロキサンポリマーの好ましい一例を下記に示す：

【化4】



（式中、各Rは同一又は異なっており1～8個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、aは20～500の平均値あるいは20～200の平均値を有する）。上記一般式のポリシロキサンは、主としてメチル水素シロキサンD単位からなるべきであるが、疎水性能に影響しない限りは他の種のシロキサン単位、例えばジメチルシロキサン単位を含有し得る。全シロキサン単位の好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも50%がメチル水素単位である。

【0067】

あるいは、少なくとも2個のSi-H結合を有するポリオルガノシロキサンポリマーを環状とし得る。かかる環状ポリマーは、1分子あたり少なくとも2個のメチル水素シロキサンD単位を有し、典型的には少なくとも4個のD基、典型的には4～100個のD基を含有する。

【0068】

更に代替的には、少なくとも2個のSi-H結合を有するポリオルガノシロキサンポリマーをシロキサン系コポリマーとし得る。少なくとも2個のSi-H結合を有するポリオルガノシロキサンポリマーを、溶液として、又はエマルジョン若しくは懸濁液の形態で、純粋に用い得る。

【0069】

結合剤（b）が一級若しくは二級アミノ基を含有しない場合、少なくとも2個のSi-

H結合を有するポリジオルガノシロキサンポリマーをアミノシラン又は四級アンモニウム官能性シランと組み合わせて利用する。いずれか適切なアミノシラン（すなわち、一級、二級、三級又は四級アンモニウム官能性シラン）を利用することができるが、適切なアミノシラン及び四級アンモニウム官能性シランの好ましい例は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン；N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン；N-(2-アミノエチル)-3-アミノ-2-メチルプロピルジメトキシメチルシラン；3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン；トリメトキシシリル-プロピルジエチレントリアミン；及び(トリメトキシシリル)プロピルジメチルオクタデシルアンモニウムクロリドであり、最も好ましくはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランである。少なくとも2個のSi-H結合を有するポリジオルガノシロキサンポリマーと組み合わせて存在する場合、アミノシラン又は四級アンモニウム官能性シランは、無溶媒で又は扱いやすくするために水溶液で組成物に加えることができ、好ましくは、組成物の0.01~0.3重量%の量で存在する。

【0070】

更に、本発明に1分子あたり少なくとも2個のSi-H結合を有するポリジオルガノシロキサンポリマーを使用する場合、触媒を利用して反応速度を促進し得る。水を用いてSi-H結合の反応を促進してシラノール又はシラノールの縮合体を形成することが知られているいずれかの触媒を用いることができる。典型的には、かかる触媒は、HCl、H₂SO₄、酸性白土、ルイス酸（例えば、ZnCl₂、MgCl₂、BF₃）のような酸又はKOH、NaOH、NH₃、RONa、ROK、M₃SiK、シリコネート（例えば、メチルシリコネート）、アミン（例えば、ピペリジン）のような塩基である。

【0071】

いずれか適切なアミノシロキサンを利用し得る。アミノシロキサンは、1個又は複数個のアミノ基を含有することができ、典型的には、少なくとも1個のアミノ基を有するポリジメチルシロキサンである。好ましくは、アミノ基が一級又は二級アミノ基である。アミノシロキサンの粘度は、25℃で、好ましくは5~10000mPa.s、好ましくは10~1000mPa.sである。

【0072】

結合剤（b）が一級又は二級アミノ基を含有する場合、少なくとも2個のSi-H結合を有するポリジオルガノシロキサンポリマーを上述するアミノシランの不存在下で利用する。これは、例えば、結合剤（b）が尿素ホルムアルデヒド樹脂等のような材料を含む場合の事例であり得る。

【0073】

様々な用途において良好な撥水剤であることが知られている様々なシリコーンを、ホットプレスを用いて配向性ストランドボードパネルを作製するプロセスの間に加えた。シリコーンのレベルはおよそ0.5重量%であり、ボード全体を5%の樹脂を用いて調製した。参考として、1.5%の有機ワックスを含有する参考ボードを使用した。驚くべきことに、ある種の含有するボードの端の厚さ膨潤は、24時間の浸水（ASTM D1037-06aに準拠して行った試験）について、参考物と対比して著しく低減した。主としてポリジメチル鎖及びアルキルシランに基づく他のシリコーンは、ワックスを含有する参考物と同様又はそれに劣る性能を示した。

【0074】

改善を評価する為に必要な実験及び試行は容易に何百に達し得ることから、OSBの形成物における改善を評価するために、フルサイズの工場規模のボードを生産することは実用的でない。OSB複合材料ボードを作製するための数多くのスケールダウンしたプロセスが存在するが、これらは、大部分が木材系複合材料の研究を専門とする大きな大学又は研究所で実施されている。これらのスケールダウンしたプロセスは、実験室研究にとって効率的に実施できるよりも依然はるかに大規模であり、これらの施設を使用することはSi系添加剤の評価に著しい費用と時間の要因を加えるであろう。

【0075】

〔実施例 1：実験室規模のボード生産〕

工場で用いられている作業を完全に模倣することは実用的でないが、基礎的作業を実験室規模で利用して、より小型の複合材料ボードを作製することは可能である。要約すると、ボードを作製する実験室規模の方法は、以下の工程を有する。

(1) ストランド生成：木材ストランドは、特殊機械を用いて木を切断及び加工して有用なサイズ及び形状のストランドを生成させることによって商業的に製造される。ストランドのサイズは、かなり異なるが、典型的に長さが 1" ～ 6" (2.54 cm ～ 15.24 cm) でアスペクト比 (長さ対幅) が 3 : 1 以上で典型的厚みは約 0.01 ～ 0.05 厚 (0.25 ～ 1.27 mm) である。材種も異なり；通常種としては、限定しないが、マツ、アスペン、オーク、カエデ、モミ及びゴムの品種が挙げられる。実験室評価のために、商用に生産されたストランドを更に切断しておよそ 1 : 1 のアスペクト比を得て、ストランドのサイズを約 1" × 1" (25.4 mm × 25.4 mm) とすることを目標とする。

(2) 乾燥：予備乾燥したストランドを、制御した温度及び湿度の室内で数日間慣らして、これらの条件下で 6% ～ 8% の水分含量まで平衡化した。

(3) コーティング：ストランドを、内部のバッフル及びベントをローラー上で回転できるように改変した金属のバケツ又は容器の中に置く。一端は、ストランドを連続的に転がす間に適切なスプレーガンを用いて樹脂接着剤及び他の添加剤をそこから噴霧することができる開口部を有する。容器を通る前向きの空気流が存在して均一なコーティングを可能にするように条件を制御する。ストランドに施す材料の量を直接重量測定によって決定し、経験上、その重量は噴霧時間と相関して効率を向上させることができる。

(4) マット組み立て：コーティングしたストランドを、フレークが水平位に敷かれて奥行きが数層の均一なマットを生成するような形状に注意深く置く。この形状はエラストマー材料の多重層で構成されており、このマットをコールドプレスして、引き続き形状の厚みを低減して、更に圧縮したが未硬化であるマットを作製する (これは、必要に応じプレス加硫の前に均一な厚み及び密度をもたらす検査及び調整を考慮する)。

(5) 圧縮したマットを加熱した実験室液圧プレス中に置く。プレスは、密閉すると、使用した樹脂系を硬化するのに十分な温度を維持しながら、所定の加圧量を付与する。様々な条件を用いることができるが、有用な条件一式は、150℃の温度及び 400 ～ 500 p s i の圧力 (2758 k P a ～ 3448 k P a) を使用することである。これは、目標の密度 (35 ～ 50 l b / 立方フィート (560.7 k g m⁻³ ～ 801.9 k g m⁻³)) の均一なボードを形成している。

(6) 細目の刃 (合板又は複合材に適する又は推奨される刃の製品) を装着した標準的な小売のこぎりを用いて、ボードを、厚さ膨潤性能及びはく離強さを評価するのに使用可能なサイズまで整形する。

【0076】

例えば、本発明に関連して、1種類の結合剤 (接着剤) 樹脂のみを利用している簡略化した O S B 設計を用いて、設計の影響又は成分相互作用を最小化した。樹脂レベルを一定に保ち、次に記載するように、疎水化剤はワックス又はシリコン種であった：

- ・ 100 部の木材ストランド
- ・ 5 部の p M D I 樹脂¹
- ・ 1.5 部のスラックワックス
- ・ 0.5 部のシリコン添加剤。

【0077】

吸水率及び厚さ膨潤率、比重、表面に垂直な張力 (はく離強さ) 並びに他の測定した特性を、A S T M D - 1037 - 06a に合致した方法を用いて評価した。

【0078】

〔実施例 2：比較性能〕

表 1 では、実施例 1 の O S B の実験室規模方法を用い、添加剤を変えることによって、下記比較例はシリコン対ワックスの性能を示している。

10

20

30

40

50

【0079】

【表1】

表1

実施例	ストランド (g)	p-MDI (g)	添加剤量 (g)	添加剤種類	ETS 24 時間 (%)
1	300	22.5	8.6	1	15.9
2	300	16.2	7.8	2	15.2
3	300	20	10	3	16.5
4	300	16.9	7.9	4	15.6
参考	300	16.0	無し	無し	19.6
比較1	300	15.3	8	C1	16.7
比較2	300	15.22	7.52	C2	19.2
比較3	300	16.28	7.7	C3	18.0
比較4	300	16.2	7.6	C4	19.2
比較5	300	16	7.8	C5	25.8

ETS = 端の厚さ膨潤率

ETS 値は、各配合組成について試験した2枚のボードの平均である。

【0080】

添加剤1は、水に20%の活性含量まで希釈した、メトキシ停止した（（エチレンジアミンプロピル）トリメトキシシランとメチルトリメトキシシランとの反応生成物）アミノシルセスキオキサンである。

添加剤2は、本発明で（本発明の優先権書類時に）開示した樹脂エマルジョンに一致する市販の樹脂エマルジョンである Dow Corning（登録商標）IE-2404 エマルジョンである。

添加剤3は、0.02%3-（トリメトキシシリル）プロピルジメチルオクタデシルアンモニウム存在下で20%の活性含量まで水に希釈したトリメチル末端メチル水素シロキサンのエマルジョンである。

添加剤4は、0.02%の加水分解N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン存在下で20%の活性含量まで水に希釈した、ポリビニルアルコールエマルジョンを含むエマルジョン状態の、25℃で30mPa.sの粘度を有するトリメチル末端メチル水素シロキサンポリマーである。

C1は、およそ60%の活性含量のスラックスワックスのエマルジョンである。

C2は、20%の活性含量まで水に希釈した、汎用シリコーン撥水剤である Dow Corning（登録商標）IE6683である（すなわち20重量%の Dow Corning（登録商標）IE6683及び80重量%の水）。

C3は、20%の活性含量まで水に希釈したn-オクチルシルセスキオキサンのエマルジョンである。

C4は、20%の活性含量まで水に希釈した Dow Corning（登録商標）2-1251である。

C5は、20%の活性含量まで水に希釈した、25℃で30mPa.sの粘度を有するトリメチル末端メチル水素シロキサンポリマーのポリビニルアルコール中エマルジョンである。

【0081】

木材パーティクルボード生産の間に、適切な前駆体及び触媒反応を用いることによって、シリコーン樹脂材料をインサイチュで形成する又は生成させる。前駆体は、木材ボード製造の間に高温で用いるため、揮発性でないことが好ましい。トリメチルシリル末端ポリ

ジメチルシロキサン（PDMS）のような全く反応性でない線状シリコーンは、所望の改善を示さない。

【0082】

〔実施例3：試験的設備で製造したOSB〕

アスペンのストランドを、除湿乾燥炉中で乾燥させて8%の水分含量まで平衡化した。高分子ジフェニルメタンジイソシアネート（pMDI）樹脂（HunstmanからRubinate Mの商標で供給された）を用いて、ボードを生産した。対象の樹脂使用量は4%（絶乾木材重量を基準として）であった。ホットプレスで400°Fのプレート温度で使用するによって、34インチ（86.36cm）×34インチ（86.36cm）のサイズで0.715インチ（1.82cm）の厚みのボードを生産した。

実施例2の添加剤4を0.2%含有するボードを調製して、添加剤を含有しない参考物と比較した。6インチ（15.24cm）×6インチ（15.24cm）の試験片を用い、ASTM D1037-06に準拠して、吸水率及び厚さ膨潤率を測定した。ASTM D1037-99に準拠して、はく離強さを測定した。表2は、添加剤4を用いて作製した3枚のボード及び添加剤を含有しない3枚の参考ボードについての平均結果を示す。

【0083】

【表2】

表2			
	吸水率(重量%)	端の厚さ膨潤率(%)	はく離強さ(kPa)
0.2%の添加剤4	31.8	14.8	768.1
添加剤無し	43.8	16.5	108.4747.4

【0084】

この結果は、添加剤4が、はく離強さを低減することなくOSBの吸水率及び端の厚さ膨潤率を低減したことを示している。

【0085】

〔実施例4：パーティクルボード用途についてのボード強度〕

尿素ホルムアルデヒド樹脂（67.8%の固形分を有し、Dyneemaから供給された）と実施例2に記載した添加剤2（50%を超える活性エマルジョン）と添加剤5（Dow Corning（登録商標）SF75、市販のメチル水素シロキサン60%活性エマルジョン）とを用いて、下記混合物を調製した。

【0086】

【表3】

実施例	添加剤	尿素ホルムアルデヒド
4a	0.1 g の添加剤2	4.9 g
4b	0.083 g の添加剤5	4.917 g
比較4	無し	5 g

【0087】

注目すべきは、添加剤5の場合、必須アミノ（N-H含有）基が樹脂によって提供されて別個のアミノシラン等によって提供されない。

【0088】

自動結合評価システム（ABES）を用いて、これら混合物を評価した。このシステムは、自動で2枚のベニヤ（25mm×100mmサイズのブナ材）を樹脂と一緒に圧縮し

、冷却し、引っ張るものである。次のパラメータを用いた：1回の引張あたり0.25gの樹脂又は樹脂/添加剤混合物；プレート温度200℃；プレス時間15秒；引張速度1mm/分。

下記の表は、異なる配合組成に対する引張強度を示す。得られた値は、評価した20個の試料の平均である。

【0089】

【表4】

実施例	引張強度(MPa)
4 a	4.0
4 b	4.3
比較4	3.7

10

【0090】

この結果は、驚くべきことに樹脂の引張強度が増加したことを示している。これら添加剤を用いて、同じ樹脂を用いたパーティクルボードを調製した。

【手続補正書】

【提出日】平成24年10月25日(2012.10.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) リグノセルロース片と、

(b) 1種以上の有機結合剤と、

(c) (i) フェニルシルセスキオキサン樹脂、(ii) アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、(iii) 樹脂エマルジョン、並びに、(iv) アミノシラン若しくはアミノシロキサンと組み合わせるか、又は少なくとも1種の有機結合剤(b)が一級若しくは二級アミノ基を含む場合には該アミノシラン及び該アミノシロキサンの不存在下で、1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有するポリジオルガノシロキサンポリマー、から選択されるケイ素含有材料の形態の疎水化剤と、を含むリグノセルロース複合組成物であって、

前記疎水化剤は、該組成物の約0.05～3重量%の量で該組成物中に存在し、任意でワックスを含まない組成物。

【請求項2】

前記リグノセルロース片(a)が、チップ、削りくず、ストランド、スクリム、ウエハー、繊維、おがくず、バガス、わら及び木毛から選択される、請求項1に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項3】

前記有機結合剤(b)が、1種以上のフェノールホルムアルデヒド(PF)樹脂、尿素ホルムアルデヒド(UF)樹脂、メラミン-尿素-ホルムアルデヒド(MUF)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、イソシアネート/ウレタン樹脂ポリ(ビニルアセテート)(PVA)及び高分子メチレンジフェニルジイソシアネート(pMDI)から選択される、請求項1又は2に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項4】

前記疎水化剤（c）が、少なくとも1個の式（ $C_6H_5SiO_3/2$ ）のシロキシ単位を有するフェニルシルセスキオキサン樹脂である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項5】

前記フェニルシルセスキオキサン樹脂が、少なくとも40モル%の式（ $R'_2SiO_2/2$ ）_x（ $C_6H_5SiO_3/2$ ）_y（式中、x及びyは、モル分率を表して0.05～0.95の値を有し、R'は、1～8個の炭素原子を有する一価の炭化水素基である）を持つシロキシ単位を含む平均式を有する、請求項4に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項6】

前記疎水化剤（c）が、アルキルトリアルコキシシランと、

- ・N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、
- ・N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、
- ・3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び
- ・3-アミノプロピルトリエトキシシラン

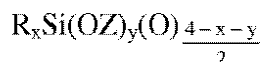
から選択されるアミノシランとの反応生成物である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項7】

その組成が、

（A）下記実験式を有し、

【化1】



（式中、

- ・Rは1～30個の炭素原子を有する一価の有機基であり、
- ・Zは水素であるか又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、
- ・xは0.75～1.5の値を有し、
- ・yは0.1～2.0の値を有する）

25℃で1～2000mPa.sの粘度を有する、1～70重量%のシリコーン樹脂、

（B）0～40重量%のヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、

（C）成分（A）及び（B）の重量を基準として0.5～20%の乳化剤、並びに

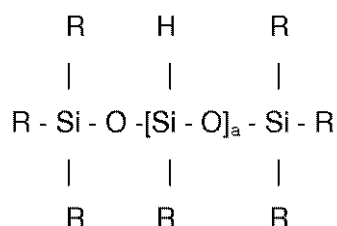
（D）前記エマルションの重量を基準として0.001～5%の水溶性塩、

であり、総重量が100%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項8】

前記疎水化剤が、少なくとも2個のSi-H結合を有する下記式の線状ポリジオルガノシロキサンポリマーであり、

【化2】



（式中、各Rは、同一又は異なり1～8個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、aは20～200の平均値を表す）

上記一般式のポリシロキサンは、主としてメチル水素シロキサンD単位からなるが、疎水化性能に影響しないことを条件として、他の種のシロキサン単位、例えばジメチルシロ

キサン単位を含有してもよく、

全シロキサン単位の好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも50%がメチル水素単位である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項9】

前記疎水化剤が、1分子あたり少なくとも2個のメチル水素シロキサンD単位を有し、少なくとも4個のD基を有する環状ポリジオルガノシロキサンポリマーである、請求項1～3のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項10】

アミノシランを含有する、請求項8又は9に記載のリグノセルロース複合組成物。

【請求項11】

上記組成物を硬化すること等によって作製した、リグノセルロース複合製品。

【請求項12】

合板、OSB（配向性ストランドボード）、MDF中密度ファイバーボード及びパーティクルボードから選択される、請求項11に記載のリグノセルロース複合製品。

【請求項13】

- (a) リグノセルロース片と、
- (b) 1種以上の有機結合剤と、

(c) (i)フェニルシルセスキオキサン樹脂、(ii)アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、(iii)樹脂エマルジョン並びに(iv)アミノシラン若しくはアミノシロキサンと組み合わせるか、又は少なくとも1種の有機結合剤(b)が一級若しくは二級アミノ基を含む場合には前記アミノシラン及び前記アミノシロキサンの不存在下で、1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有するポリジオルガノシロキサンポリマー、から選択されるケイ素含有材料の形態の疎水化剤とを混合する工程と、

生成した混合物を未硬化生成物へ形成し、続いて前記未硬化生成物を約100℃～約250℃の温度で圧縮して、結合剤を固めてリグノセルロース片をまとめて結合する工程とを備える、該製品を製造する方法。

【請求項14】

リグノセルロース複合組成物の約0.1～10重量%の量での、

- (i)フェニルシルセスキオキサン樹脂、
- (ii)アミノシランとアルキルシランとの反応生成物、
- (iii)樹脂エマルジョン及び

(iv)1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有するポリジオルガノシロキサンポリマー、

から選択されるケイ素含有材料の形態である疎水化剤の使用。

【請求項15】

0%のワックスを含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のリグノセルロース複合組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/030020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L97/02 B27N1/00 B27N3/00 B27N3/02 B27N3/04
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)
C08L B27N

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/025272 A2 (HONEYWELL INT INC [US]; MERRILL NATALIE A [US]; GARFT JAMES E [US]; CL) 1 March 2007 (2007-03-01) page 2, lines 22-23 page 3, lines 8-9 page 3, lines 22-28 page 6, line 21 - page 7, line 13 page 9, lines 9-13 page 15, line 24 - page 16, line 10 page 16, lines 12-25 page 17, lines 5-15 claims 6, 15-18; examples 1-3 -----	1-5, 11-15
X	DE 10 2006 006656 A1 (DEGUSSA [DE]) 1 March 2007 (2007-03-01) paragraphs [0022], [0028], [0029], [0041] - [0048], [0067], [0075]; examples ----- -/-	1-3,6, 11-15

☒ 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

23 September 2011

Date of mailing of the international search report

30/09/2011

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

Gerber, Myriam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/030020

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 837 376 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 26 September 2007 (2007-09-26) paragraphs [0003], [0005], [0007], [0010], [0014], [0015], [0020], [0021] -----	1,2,6, 11-15
X	WO 98/32600 A1 (THERMA TRU CORP [US]; TEMPLETON DANIEL G [US]; MINKE RONALD C [US]; PO) 30 July 1998 (1998-07-30) claims 1-3, 7-9; example 1 page 10, line 24 - page 12, line 26 page 16, line 11 - page 18, line 8 -----	1-3,7, 11-15
X	WO 01/23154 A1 (VALTION TEKNIILLINEN [FI]; RITSCHKOFF ANNE CHRISTINE [FI]; MAHLBERG RII) 5 April 2001 (2001-04-05) example 3 page 7, line 24 page 10, line 12 -----	1,2,7-15
X	WO 01/12901 A1 (BALMORAL TECHNOLOGIES PROPRIET [ZA]; BUILDTECH LTD [GB]; SYMONS MICHAEL) 22 February 2001 (2001-02-22) page 3; claims 1, 2, 15, 16 page 5 - page 8 page 10 -----	1-3,7-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/US2011/030020

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2011/030020

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-5, 11-15

Lignocellulosic composite composition, the hydrophobic agent being a (i) phenyl silsesquioxane resin.

2. claims: 1-3, 6, 11-15

Lignocellulosic composite composition, the hydrophobic agent being a (ii) reaction product of an aminosilane and alkylsilane.

3. claims: 1-3, 7, 11-15

Lignocellulosic composite composition, the hydrophobic agent being a (iii) resin emulsion.

4. claims: 1-3, 8-15

Lignocellulosic composite composition, the hydrophobic agent being a (iv) polydiorganosiloxane polymer having at least 2 Si-H groups per molecule.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/030020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007025272 A2	01-03-2007	CN 101296618 A EP 1924142 A2 JP 2009506073 A US 2007048343 A1	29-10-2008 28-05-2008 12-02-2009 01-03-2007
DE 102006006656 A1	01-03-2007	CA 2620178 A1 EP 1917320 A1 WO 2007023008 A1 US 2008206572 A1	01-03-2007 07-05-2008 01-03-2007 28-08-2008
EP 1837376 A1	26-09-2007	DE 102006013014 A1	27-09-2007
WO 9832600 A1	30-07-1998	CA 2279852 A1 DE 69727079 D1 DE 69727079 T2 EP 0956196 A1 JP 3263088 B2 JP 2000515086 A	30-07-1998 05-02-2004 11-11-2004 17-11-1999 04-03-2002 14-11-2000
WO 0123154 A1	05-04-2001	AU 7666000 A CA 2384776 A1 EP 1252003 A1	30-04-2001 05-04-2001 30-10-2002
WO 0112901 A1	22-02-2001	AU 766958 B2 AU 6585900 A CA 2372139 A1 DE 60001670 D1 EP 1204796 A1 US 6461469 B1	30-10-2003 13-03-2001 22-02-2001 17-04-2003 15-05-2002 08-10-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 デイビッド セリー

アメリカ合衆国 ミシガン州 48706 ベイ シティ カウカウリン リバー ドライブ 3
473

(72)発明者 アンドレア スタマー

ベルギー国 6230 ポンアーセル リュー デュ サボティエ 9

Fターム(参考) 4J002 AB011 AH001 CC032 CC042 CC062 CC162 CC182 CK022 CP033 CP043

CP083 CP093 FD010 FD200 FD202 FD203 GL00 GL01