(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3841163号
(P3841163)
(45)発行日　平成18年11月1日(2006.11.1)　(24)登録日　平成18年8月18日(2006.8.18)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C09K | 3/18 | (2006.01) | C09K | 3/18 | 104 |
| B27K | 3/34 | (2006.01) | B27K | 3/34 | Z |
| B27N | 3/04 | (2006.01) | B27N | 3/04 | Z |

請求項の数 14　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願2002-44152(P2002-44152)
(22)出願日　平成14年2月21日(2002.2.21)
(65)公開番号　特開2002-241744(P2002-241744A)
(43)公開日　平成14年8月28日(2002.8.28)
審査請求日　平成14年2月21日(2002.2.21)
(31)優先権主張番号　特願2001-46573(P2001-46573)
(32)優先日　平成13年2月22日(2001.2.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2001-385932(P2001-385932)
(32)優先日　平成13年12月19日(2001.12.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(73)特許権者　000183428
住友林業株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目８番１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(72)発明者　松村　和之
群馬県碓氷郡松井田町大字人見１番地１０
信越化学工業株式会社　シリコーン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改質合板又は改質単板積層材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）下記一般式（１）
$(R^1)_a(OR^2)_bSiO_{(4-a-b)/2}$　（１）
（但し、式中$R^1$は炭素原子数１～６のアルキル基、$R^2$は炭素原子数１～４のアルキル基であり、ａは０．７５～１．５、ｂは０．２～３で、かつ０．９＜ａ＋ｂ≦４を満足する正数である。）
で示される有機ケイ素化合物を有機酸又は無機酸及びアルコールの存在下で加水分解させ、その後、この（Ａ）成分の加水分解物と、
（Ｂ）下記一般式（２）
$R^3R^4NR^5-SiR^6_n(OR^2)_{3-n}$　（２）
（但し、式中$R^2$は上記と同様であり、$R^3$、$R^4$はそれぞれ互いに同一又は異種の水素原子、炭素原子数１～１５のアルキル基又はアミノアルキル基、$R^5$は炭素原子数１～１８の２価炭化水素基、$R^6$は炭素原子数１～４のアルキル基である。ｎは０又は１である。）
で示されるアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物とを、前記（Ａ）成分の有機ケイ素化合物１００重量部に対し（Ｂ）成分０．５～４９重量部の割合で混合し、有機酸又は無機酸の存在下で加水分解させ、次いでアルコールを系外に除去することにより得られた、前記（Ａ）成分と（Ｂ）成分の共加水分解縮合物を含む基材処理用水系撥水剤を合板又は単板積層材の表裏面よりそれぞれ含浸させて、上記合板又は単板積層材の表

裏面とこれら表裏面それぞれからの最初の接着層との間の木材細胞空隙内に上記撥水剤を選択的に含浸させることを特徴とする改質合板又は改質単板積層材の製造方法。

【請求項２】

上記合板又は単板積層材の切断面又は切削加工断面に、請求項１記載の撥水剤と同じ撥水剤を塗布、含浸させることを特徴とする請求項１記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。

【請求項３】

式（１）の有機ケイ素化合物が、$CH_3Si(OCH_3)_3$，$CH_3Si(OC_2H_5)_3$，$CH_3Si(OCH(CH_3)_2)_3$，$CH_3CH_2Si(OCH_3)_3$，$CH_3CH_2Si(OC_2H_5)_3$，$CH_3CH_2Si(OCH(CH_3)_2)_3$，$C_3H_6Si(OCH_3)_3$，$C_3H_6Si(OC_2H_5)_3$，$C_3H_6Si(OCH(CH_3)_2)_3$，$C_4H_9Si(OCH_3)_3$，$C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$，$C_4H_9Si(OCH(CH_3)_2)_3$，$C_5H_{11}Si(OCH_3)_3$，$C_5H_{11}Si(OC_2H_5)_3$，$C_5H_{11}Si(OCH(CH_3)_2)_3$，$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$，$C_6H_{13}Si(OC_2H_5)_3$，$C_6H_{13}Si(OCH(CH_3)_2)_3$から選ばれる１種又は２種以上のシラン又は該シランの部分加水分解物である請求項１又は２記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。

【請求項４】

（Ａ）成分の$R^1$がメチル基であることを特徴とする請求項１又は２記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。

【請求項５】

（Ａ）成分がシロキサンオリゴマーである請求項１乃至４のいずれか１項記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。

【請求項６】

（Ａ）成分が、$[CH_3(OR^2)_2Si]_2O$（但し、$R^2$は上記と同様）で表されるシロキサンダイマーである請求項５記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。

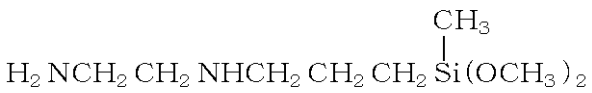
【請求項７】

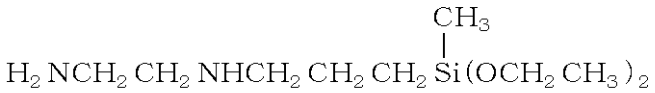
（Ｂ）成分のアミノ基含有アルコキシシランが、

【化１】

$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

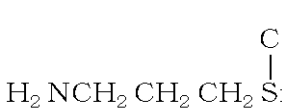
$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$



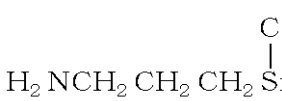


$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$



又は



であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれか１項記載の改質合板又は改質単板積層

材の製造方法。
【請求項８】
（Ａ）成分と（Ｂ）成分との共加水分解縮合物の重量平均分子量が５００～５０００である請求項１乃至７のいずれか１項記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。
【請求項９】
脂肪族第４級アンモニウム化合物を含有する請求項１乃至８のいずれか１項記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。
【請求項１０】
脂肪族第４級アンモニウム化合物が、下記一般式（３）
$[(CH_3)_2R^7N(CH_2)_3-SiR^6_n(OR^2)_{3-n}]^+X^-$　　（３）
（但し、式中$R^2$、$R^6$は上記と同様であり、$R^7$は炭素原子数１１～２２の１価炭化水素基である。ＸはＣｌである。ｎは０又は１である。）
で示される４級アミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物である請求項９記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。
【請求項１１】
ホウ素を含む化合物を含有する請求項１乃至１０のいずれか１項記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。
【請求項１２】
ホウ素を含む化合物が、ホウ酸化合物である請求項１１記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。
【請求項１３】
基材処理用水系撥水剤を水に希釈し、基材に処理する場合、その基材処理用水系撥水剤水溶液のｐＨが７～３の範囲にあることを特徴とする請求項１乃至１２のいずれか１項記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。
【請求項１４】
界面活性剤を含有することを特徴とする請求項１乃至１３のいずれか１項記載の改質合板又は改質単板積層材の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、改質合板又は改質単板積層材の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
従来、基材、特に紙製品あるいは繊維製品、また木材、煉瓦などの建築材料などに寸法安定性や撥水性を付与する方法としては、シリコーン系、アクリル系、ウレタン系、エステル系、油脂系の樹脂あるいはモノマーを溶解させたものを材料に塗布・含浸させ、乾燥する方法が知られている。これらの中ではシリコーン系のものが多く使われており、特に溶剤希釈型のシリコーン系撥水剤が主流を占めている。
【０００３】
しかしながら、溶剤希釈型ではその溶剤の環境に対する負の影響が水希釈型よりも一般的に大きく、また地球環境の保護や資源の活用の面からも溶剤を使用しない撥水剤の開発が望まれており、特に高性能の水系撥水剤の開発が強く望まれている。
【０００４】
最近、水系撥水剤としては、特開平１－２９２０８９号公報、特開平５－１５６１６４号公報、特開平５－２２１７４８号公報にアルキルトリアルコキシシランを水中乳化させた長期安定なエマルジョンが開示されている。しかし、このエマルジョンには加水分解反応の非常に遅いアルコキシシランが使用されているため、材料へ塗布した場合、含浸性はよいものの、材料表面でのシランの揮散が起こり、表面撥水性がなくなり、水濡れ、汚れの付着、凍害によるポップアップなどが生じ、耐久性の面で欠点がある上、外観が乳白色であるなどの問題点もある。

【０００５】
一方、上記のようなエマルジョンタイプのものでない均一水溶液タイプのものが特開昭６１－１６２５５３号公報、特開平４－２４９５８８号公報、特開平１０－８１７５２号公報に開示されている。
【０００６】
しかし、上記特開昭６１－１６２５５３号公報の組成物は、水で希釈すると重合反応が速く進行するため、保存安定性が悪く、希釈後１日以内に使用しなければならず、実使用に耐えない。更に、重合反応が速いので、分子量が大きくなって材料への含浸性が悪くなり、ひいては材料表面に濡れ斑を発生するという欠点がある。
【０００７】
また、特開平４－２４９５８８号公報の組成物は、水溶性アミノ基含有カップリング剤と炭素鎖の短いアルキルトリアルコキシシランからなっており、保存安定性には優れているが、撥水成分としては低級のアルキル基しかないためか、撥水性に劣るという欠点がある。更に、アミノ基含有カップリング剤成分がアルキルアルコキシシラン成分よりも過剰（アルキルアルコキシシラン成分／アミノ基含有カップリング剤成分＝０．５～３／１０～１モル比）なため、材料に濡れ色が残ったり、紙や繊維製品又は木材等の黄変が著しい等の問題点も有している。
【０００８】
更に、特開２０００－９５８６８号公報では、炭素鎖の短いアルキルトリ又はジアルコキシシランとアミノ基含有アルコキシシランをまず部分加水分解し、更に加水分解水と酸を加えて加水分解し、最後に中和剤を加えた組成物の製造方法を開示しているが、この方法では工程が煩雑であることと、最初の工程でアルキルアルコキシシランとアミノ基含有アルコキシシランを混合し、加水分解反応を行う際に、アミノ基含有アルコキシシランの加水分解スピードがアルキルアルコキシシランよりも一般的に早いため、共加水分解がかかりずらく、共加水分解物がうまくできないため、この方法では最終的に良好なものはできず、これを中性基材等に処理した場合、撥水性が悪いなどの問題点があった。
【０００９】
特開平７－１５０１３１号公報には、木材を有機酸又は無機酸と塩基性窒素含有オルガノポリシロキサンとの塩、撥水性作用物質、水を含有する組成物で処理する方法が記載されているが、この組成物は撥水性が不十分であると共に、保存安定性が悪いという問題があった。
【００１０】
また、特開昭５５－１３３４６６号、同５５－１３３４６７号公報には、アルキルアルコキシシランとアミノ基含有アルコキシシランとエポキシ基含有アルコキシシランと金属・半金属塩を水により加水分解した組成物が開示されている。しかし、この組成物においては、アミノ基とエポキシ基の反応によりアミノ基がブロックされてしまうため、基材に処理した場合、黄変は少なくなるが、水溶性が悪くなってしまい、水系処理剤として使用できないという問題がある。更に基材等への吸着性も悪くなるため、この組成物を基材用処理剤としては使えないなどの問題があった。
【００１１】
本発明者らは上記問題点を解決すべく、特開平９－７７７８０号公報において、炭素数７～１８のアルキルアルコキシシランとアルコキシ基含有シロキサンとアミノ基含有アルコキシシランとの共加水分解物からなるものを提案したが、特に長鎖のアルキルシランを使用しているにも拘らず、撥水性は弱く、また紙や繊維製品又は木材等に処理した場合黄変がやや激しいなどの問題があった。
【００１２】
また、特開平１０－８１７５２号公報においては、アルカリ性領域で安定なバインダー組成物を提案しているが、この提案は、アミノ基含有アルコキシシランを多く使うため、アルカリ性以外の基材の処理剤としては撥水性が十分でなく、材料に濡れ色が残る、黄変が著しい等の問題点があった。

【００１３】
従って、上記撥水剤は、基材、特に中性（弱酸性～弱アルカリ性）の基材に対してはいずれも満足な性能を有するとは言い難いものであった。
【００１４】
一方、現在、住宅用部材としては、合板においては耐力壁材、構造床下地材、屋根下地材として使用されるものがあり、また単板積層材においてはツーバイフォー部材、在来木造軸組部材として使用されるものがある。
【００１５】
これまでは、比較的良好な特性をもった木材原料、例えば熱帯産材の中でも有用な木材を選択的に利用し、優れた特性をもつ木材原料から適材適所で合板あるいは単板積層材を製造することができたが、木材資源の枯渇により、必ずしも優れた特性をもつ木材原料のみを使用できなくなる状況が進行しつつある。また、住宅等の品質確保促進法の施行に伴い、住宅部材としての要求品質は高くなってきており、廃棄時の環境負荷の小さい、かつ低コストで物性的に優れた合板あるいは単板積層材の製造が必要となることが予測される。
【００１６】
これらのことは木材資源枯渇化の進行に伴い、必ずしも原料として優れた特性をもつ木材からのみ木質パネルを製造することができなくなってきているということであり、特に代表的な植林木であるラジアータパイン（Ｐｉｎｕｓ　Ｒａｄｉａｔａ　Ｄ．ＤＯＮ）を原料とする合板・単板積層材製品においては、その高い吸水性、吸湿性による寸法の変化、反りの発生及び黴の発生が問題となっており、広く普及するには至っていない。
【００１７】
これらの問題を解決するために、エマルジョン化したアクリル系の撥水剤やパラフィン系の撥水剤を塗布する方法が従来からとられているが、これらの撥水剤を適用し、乾燥した後に堆積した際、ブロッキングの問題が発生する場合が多く、実用上において、広く普及されるに至っていない。
【００１８】
また、木質繊維板の製造方法としては、湿式法、乾式法が知られており、いずれの方法においても、抄造乃至フォーミングされた木質繊維のシート状物をホットプレス装置等を用いて加熱加圧成型するのが一般的である。そして、このように加熱加圧成型された繊維板は、ホットプレスから出るとすぐにエレベータ式、ウイケット式等のクーリング装置によって冷却され、堆積される。
【００１９】
このような繊維板の製造方法においては、ユリア・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等のホルムアルデヒドを含む樹脂を単独又は組み合わせた接着剤を使用するのが一般的であり、またその際、繊維板に耐水性を持たせるため、接着剤中にアクリル系、低重合度ポリエチレン又はその酸変成物より合成されるポリエチレン系、一酸化炭素と水素から合成されるフィッシャー・トロプッシュワックス、各種脂肪酸とアンモニア又はアミンから合成されるアミドワックス等のいわゆる合成系ワックスが使用されたり、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、更にはモンタンワックス、オゾケライト、セレシンなどの鉱物系ワックスが使用されている。
【００２０】
また、木質繊維板は加圧成型されるため、成型後の吸放湿、吸放水による寸法変化が大きく、実際に住宅等に使用した場合に、しばしば問題を生じていた。そのため、木質繊維板の寸法安定性を向上させるべく木質繊維板の耐水性を向上させる方法が研究され、上記のワックスを添加させる例の他に、例えば、耐水性の高いイソシアネート系接着剤を使用したり、高温（１５０～２００℃）での熱処理、水蒸気処理を実施したり、ホルマール化等の化学処理を行うことが提案されている。
【００２１】
しかしながら、木質繊維板の耐水性を向上させる方法としての上記ワックスの使用は、一

般的に繊維板の曲げ強度、内部剥離強度等の強度的性能を劣化させる傾向にある。また、上記イソシアネート系の接着剤の使用が研究・実用化されているが、イソシアネート系接着剤はユリア樹脂、メラミン樹脂等のホルムアルデヒド系接着剤に比べて非常に高価であり、また、強い毒性があるため、その使用に際しては慎重な取り扱いや厳重な管理、更には安全性を担保するための工程の新設あるいは改造が要求されるという欠点がある。

【００２２】

また、耐水性向上策としての上記の耐水性の高いイソシアネート系接着剤の使用は、上述の通り、非常に高価で、使用に際し慎重な取り扱いや厳重な管理が要求されるという問題があり、上記の高温（１５０～２００℃）での熱処理は、高温を作り出すために非常にコストがかかる等の欠点があり、更に、処理中に絶乾近くなった繊維板の含水率を使用に問題のない程度の含水率（５～１３％）まで上げる工程が必要となる等の問題点がある。また、上記の水蒸気処理は処理設備及びランニングコストが非常に高いという問題があり、上記のホルマール化等の化学処理は処理自体に非常にコストがかかり、また、ホルマール化の場合は、ホルムアルデヒド放出量を増加させる等の問題がある。

【００２３】

更に、特開２００１－２６０１０４号公報にみられるように、木質繊維のシート状物の段階でスプレーにより表面改質剤を塗布し、その後、熱圧成型する方法では、製品として仕上げる際、余剰部分をカットするので、木口部分から水が侵入することにより、容易に膨潤する原因となる。

【００２４】

このように、従来の耐水性の向上方法は、ワックスのような薬剤では、コスト的には好ましいが、木質繊維板の強度的性能の低下を引き起こし、上記特定接着剤や熱処理・水蒸気処理や化学処理等は耐水性の向上には有効であっても、コストの増大を招くものが多く、これらの両方を同時に改善することはできず、実用面での問題を有していた。

【００２６】

本発明は、合板あるいは単板積層材の特徴である軽量であるという利点を損なわずに、防蟻性、防腐・防黴性、耐水性、耐湿性、寸法安定性の付与を可能とし、目的とする性能を得ることができる改質合板又は改質単板積層材の製造方法を提供することを目的とする。

【００２８】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、

（Ａ）下記一般式（１）

$(R^1)_a(OR^2)_bSiO_{(4-a-b)/2}$　　（１）

（但し、式中$R^1$は炭素原子数１～６のアルキル基、$R^2$は炭素原子数１～４のアルキル基であり、ａは０．７５～１．５、ｂは０．２～３で、かつ０．９＜ａ＋ｂ≦４を満足する正数である。）

で示される有機ケイ素化合物１００重量部と、

（Ｂ）下記一般式（２）

$R^3R^4NR^5-SiR^6_n(OR^2)_{3-n}$　　（２）

（但し、式中$R^2$は上記と同様であり、$R^3$、$R^4$はそれぞれ互いに同一又は異種の水素原子、炭素原子数１～１５のアルキル基又はアミノアルキル基、$R^5$は炭素原子数１～１８の２価炭化水素基、$R^6$は炭素原子数１～４のアルキル基である。ｎは０又は１である。）

で示されるアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物０．５～４９重量部とを有機酸又は無機酸の存在下で共加水分解縮合反応させたもの、特に系からアルコールを除きアルコールフリーとすることにより得られる有機ケイ素化合物が、驚くべきことにアミノ基含有アルコキシシラン成分が短鎖アルキルトリアルコキシシランあるいはアルコキシ基含有シロキサンに対して少ないにも拘らず、それ自体が水溶性で水溶解時の均一性に優れ、単に使用時に水で希釈するだけで利用でき、しかも水で希釈後の保存安定性もよい

上、基材への浸透性がよく、撥水耐久性、寸法安定性を向上し得、かつ紙や繊維製品又は木材等の有機質材料に処理した場合もアミノ基含有アルコキシシラン成分が少ないため黄変が低く抑えられること、また従来撥水性付与のため必要であった長鎖アルキルシラン成分が不必要なため、これにかかるコストを抑えることが可能なため、経済的にも有利であること、つまり、基材への含浸性が良好でかつ寸法安定性及び撥水性、撥水耐久性付与効果に優れ、低コストで製造可能なものであることを知見した。

【００２９】

また、本発明者らは、原料として要求される特性を十分には満足しない木材からも、優れた合板あるいは単板積層材を製造する方法の開発に鋭意検討した結果、合板あるいは単板積層材の表裏面から最初の接着層、即ち通常、表裏面からそれぞれ表板及び裏板の厚さ方向０．５～１０ｍｍまでの範囲内に上記水系撥水剤を含浸させ、加水分解－重縮合により、廃棄による環境負荷の極めて小さい珪素酸化物（$SiO_2$）を主成分とした無機－有機複合体を木材の細胞空隙内表面に生成－固定させることにより、防蟻性、防腐・防黴性、耐水性、耐湿性、寸法安定性に優れた改質木質パネルを製造する方法を見出した。また同時に、切断面又は切削加工断面にも同じ薬剤を塗布することで、更に優れた改質合板あるいは改質単板積層材を製造する方法をも見出した。

【００３０】

更に、本発明は、上記水系撥水剤を木質繊維に添加したのち、熱圧成型することによって木質繊維板の耐水性を向上させ、なおかつ強度的性能を向上させることの両方を同時に達成できることを知見し、本発明をなすに至った。

【００３２】

従って、本発明は、

（Ａ）下記一般式（１）

$$(R^1)_a(OR^2)_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

（但し、式中$R^1$は炭素原子数１～６のアルキル基、$R^2$は炭素原子数１～４のアルキル基であり、ａは０．７５～１．５、ｂは０．２～３で、かつ０．９＜ａ＋ｂ≦４を満足する正数である。）

で示される有機ケイ素化合物を有機酸又は無機酸及びアルコールの存在下で加水分解させ、その後、この（Ａ）成分の加水分解物と、

（Ｂ）下記一般式（２）

$$R^3R^4NR^5-SiR^6_n(OR^2)_{3-n} \quad (2)$$

（但し、式中$R^2$は上記と同様であり、$R^3$、$R^4$はそれぞれ互いに同一又は異種の水素原子、炭素原子数１～１５のアルキル基又はアミノアルキル基、$R^5$は炭素原子数１～１８の２価炭化水素基、$R^6$は炭素原子数１～４のアルキル基である。ｎは０又は１である。）

で示されるアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物とを、前記（Ａ）成分の有機ケイ素化合物１００重量部に対し（Ｂ）成分０．５～４９重量部の割合で混合し、有機酸又は無機酸の存在下で加水分解させ、次いでアルコールを系外に除去することにより得られた、前記（Ａ）成分と（Ｂ）成分の共加水分解縮合物を含む基材処理用水系撥水剤を合板又は単板積層材の表裏面よりそれぞれ含浸させて、上記合板又は単板積層材の表裏面とこれら表裏面それぞれからの最初の接着層との間の木材細胞空隙内に上記撥水剤を選択的に含浸させることを特徴とする改質合板又は改質単板積層材の製造方法を提供する。この場合、上記合板又は単板積層材の切断面又は切削加工断面に同じ撥水剤を塗布、含浸させることが好ましい。

【００３４】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の基材処理用水系撥水剤を得るための（Ａ）成分は、下記一般式（１）

$$(R^1)_a(OR^2)_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

（但し、式中$R^1$は炭素原子数１～６のアルキル基、$R^2$は炭素原子数１～４のアルキル基であり、ａは０．７５～１．５、ｂは０．２～３で、かつ０．９＜ａ＋ｂ≦４を満足する

正数である。）
で示される有機ケイ素化合物である。
【００３５】
上記式（１）の$R^1$は炭素原子数１～６、好ましくは１～３のアルキル基である。具体的にはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基が好ましい。
【００３６】
$R^2$は炭素原子数１～４のアルキル基であり、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。
【００３７】
このような式（１）の有機ケイ素化合物の具体例としては、下記化合物を挙げることができる。
$CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $CH_3Si(OCH(CH_3)_2)_3$, $CH_3CH_2Si(OCH_3)_3$, $CH_3CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $CH_3CH_2Si(OCH(CH_3)_2)_3$, $C_3H_6Si(OCH_3)_3$, $C_3H_6Si(OC_2H_5)_3$, $C_3H_6Si(OCH(CH_3)_2)_3$, $C_4H_9Si(OCH_3)_3$, $C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$, $C_4H_9Si(OCH(CH_3)_2)_3$, $C_5H_{11}Si(OCH_3)_3$, $C_5H_{11}Si(OC_2H_5)_3$, $C_5H_{11}Si(OCH(CH_3)_2)_3$, $C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$, $C_6H_{13}Si(OC_2H_5)_3$, $C_6H_{13}Si(OCH(CH_3)_2)_3$
【００３８】
このように示される各種シランを単独で使用しても２種類以上の混合物を使用してもよいし、混合シランの部分加水分解物を使用してもよい。
【００３９】
この場合、（Ａ）成分としては、上記シランを部分加水分解縮合したアルコキシ基含有シロキサンを用いることが好ましい。この部分加水分解物（シロキサンオリゴマー）のケイ素原子の数は２～１０、特に２～４であることが好ましい。更に、（Ａ）成分としては、水中で炭素原子数１～６のアルキルトリクロロシランとメタノール又はエタノールとの反応により得られるものでもよい。この場合も、このシロキサンオリゴマーのケイ素原子数は２～６、特に２～４であることが好ましい。上記シロキサンオリゴマーとしては、特に$[CH_3(OR^2)_2Si]_2O$で表されるシロキサンダイマーが好ましい。この場合、シロキサントリマーやシロキサンテトラマーを含んでいてもよい。また、２５℃で３００mm$^2$／ｓ以下の粘度を有しているものが好ましく、特に１～１００mm$^2$／ｓの粘度を有するものが好適である。
【００４０】
本発明の（Ｂ）成分は、下記一般式（２）
$R^3R^4NR^5-SiR^6_n(OR^2)_{3-n}$　　（２）
（但し、式中$R^2$は上記と同様であり、$R^3$、$R^4$はそれぞれ互いに同一又は異種の水素原子、炭素原子数１～１５、好ましくは１～８、より好ましくは１～４のアルキル基又はアミノアルキル基、$R^5$は炭素原子数１～１８、好ましくは１～８、より好ましくは３の２価炭化水素基、$R^6$は炭素原子数１～４のアルキル基である。ｎは０又は１である。）
で示されるアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物である。
【００４１】
上記式（２）中の$R^3$、$R^4$としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノブチル基等が挙げられる。$R^5$としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が挙げられる。$R^6$としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。
【００４２】
このような上記式（２）のアミノ基含有アルコキシシランの具体例としては、$H_2N$（Ｃ

$H_2$）$_2$Ｓｉ（ＯＣ$H_3$）$_3$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_2$Ｓｉ（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_3$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_3$）$_3$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_3$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_3$）$_3$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_3$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_5$Ｓｉ（ＯＣ$H_3$）$_3$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_5$Ｓｉ（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_3$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_3$）$_3$、$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_3$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_3$）$_3$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_3$，Ｃ$_4$$H_9$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_3$）$_3$，Ｃ$_4$$H_9$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$Ｓｉ（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_3$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_2$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_3$）$_2$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_2$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_2$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_3$）$_2$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_2$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_3$）$_2$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_2$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_5$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_3$）$_2$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_5$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_2$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_3$）$_2$，$H_2$Ｎ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_2$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_3$）$_2$，Ｃ$H_3$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_2$，Ｃ$_4$$H_9$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_3$）$_2$，Ｃ$_4$$H_9$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_2$ＮＨ（Ｃ$H_2$）$_3$ＳｉＣ$H_3$（ＯＣ$H_2$Ｃ$H_3$）$_2$等が挙げられる。

【００４３】

これらの中で、特に、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－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジエトキシシランなどが好適に用いられる。

【００４４】

上記（Ａ）及び（Ｂ）成分の使用割合は、（Ａ）成分１００部（重量部、以下同じ）に対して（Ｂ）成分０．５～４９部、好ましくは５～３０部である。（Ｂ）成分が０．５部未満であると水溶性が弱くなり、水溶液にした時の安定性が悪くなる。また、（Ｂ）成分が４９部を超えると撥水性、長期吸水防止性が悪くなったり、基材に処理したときに黄変が激しくなる。

【００４５】

モル換算としては、（Ａ）成分のＳｉ原子１モルに対し（Ｂ）成分のＳｉ原子が０．０１～０．３モル、特に０．０５～０．２モルとなるように用いることが好ましい。

【００４６】

これら（Ａ）及び（Ｂ）成分を用いて水系撥水剤を製造するには、有機酸又は無機酸の存在下で共加水分解させればよい。この場合、最初に（Ａ）成分を有機酸あるいは無機酸の存在下で加水分解し、この（Ａ）成分の加水分解物と（Ｂ）成分を混合し、有機酸あるいは無機酸の存在下、更に加水分解させることが好ましい。

【００４７】

まず、（Ａ）成分を加水分解する際に使用される有機酸及び無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、シュウ酸及びマレイン酸などから選ばれる少なくとも１種の酸が用いられるが、特に好適なものは酢酸、プロピオン酸である。この酸の使用量は、（Ａ）成分１００部に対して２～４０部、特に３～１５部が好適である。

【００４８】

加水分解の際は適度に溶剤で希釈した状態で行うのが好ましい。溶剤としては、アルコール系溶剤が好適であり、特にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、第三ブチルアルコールが好適である。この溶剤の使用量は、（Ａ）成分１００部に対して５０～３００部、特に７０～２００部が好ましい。溶剤の使用量が５０部より少ないと、縮合が進んでしまう場合があり、また、３００部を超えると、加水分解に時間がかかる。

【００４９】
また、（Ａ）成分を加水分解させるために加える水量は、（Ａ）成分１モルに対し０．５～４モル量、特に１～３モル量が好適である。加える水量が０．５モル量より少ないとアルコキシ基が多く残存してしまう場合があり、４モル量を超えると縮合が進行しすぎる場合がある。（Ａ）成分を加水分解させる際の反応条件は、反応温度１０～４０℃、特に２０～３０℃がよく、反応時間は１～３時間で加水分解反応させるのがよい。
【００５０】
以上で得られた（Ａ）成分の加水分解物と（Ｂ）成分とを反応させる。なお、反応条件は、反応温度６０～１００℃、反応時間１～３時間が好ましい。反応終了後は、溶剤の沸点以上まで温度を上げ、アルコール溶剤を留去させる。この場合、系内の全アルコール（反応溶剤としてのアルコール、副生成物としてのアルコール）の含有量を３０重量％以下、特に１０重量％以下となるように留去させることが好ましい。アルコールが多く含まれていると、水で希釈した場合、白濁したりゲル化したりすることがあり、保存安定性も低下することがある。上記方法で製造できる反応生成物は、２５℃における粘度が５～２０００$mm^2$／ｓ、特に５０～５００$mm^2$／ｓであることが好ましい。粘度が高すぎると作業性や保存安定性が低下したり、水への溶解性が低下することがある。また、重量平均分子量は５００～５０００、特に８００～２０００の範囲であることが望ましい。
【００５１】
本発明の水系撥水剤は、上述した方法で得られる（Ａ）及び（Ｂ）成分の共加水分解・縮合反応生成物からなるものであり、水溶液中でうまく親水部（アミノ基、シラノール基）と疎水部（アルキルシリル基）が配向し、溶解あるいはミセル状になるためか、（Ｂ）成分が少量でも水溶性が発現する。そのため長鎖アルキルシラン成分がなくても撥水性が良好であり、また浸透性もよくなり、かつ基材に対する配向性のためか、撥水耐久性も向上する。更に、煉瓦などの建築材料に用いた場合、表面での揮散も抑えられるため、水濡れ、汚れの付着、凍害によるポップアップ等が生じ難くなる。また、水に希釈した際も、水中での重合反応が抑えられ、保存安定性も向上する。
【００５２】
この場合、本発明の水系撥水剤には、（Ｃ）脂肪族第４級アンモニウム化合物及び／又は（Ｄ）ホウ素を含む化合物を添加することが好ましい。
【００５３】
ここで、上記脂肪族第４級アンモニウム化合物（Ｃ）としては、下記一般式（３）
$[(CH_3)_2R^7N(CH_2)_3-SiR^6_n(OR^2)_{3-n}]^+X^-$　　（３）
（但し、式中$R^2$、$R^6$は上記と同様であり、$R^7$は炭素原子数１１～２２の１価炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基などである。ＸはＣｌである。ｎは０又は１である。）
で示される４級アミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物であることが好ましく、これは木材に処理した場合、木材に防菌性・防黴性を付与させる成分である。
【００５４】
上記式（３）の$R^7$は$-C_{11}H_{23}$基、$-C_{12}H_{25}$基、$-C_{16}H_{31}$基、$-C_{16}H_{33}$基、$-C_{18}H_{37}$基、$-C_{20}H_{41}$基、$-C_{22}H_{45}$基等が挙げられる。
【００５５】
このような上記式（３）の４級アミノ基含有アルコキシシランの具体例としては、
$[C_{12}H_{25}(CH_3)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$、
$[C_{14}H_{29}(CH_3)_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3]^+Cl^-$、
$[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$、
$[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3]^+Cl^-$、
$[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2]^+Cl^-$、
$[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_3]^+Cl^-$、
$[C_{18}H_{37}(CH_3)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$、
$[C_{18}H_{37}(CH_3)_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3]^+Cl^-$、

$[C_{18}H_{37}(CH_3)_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2]^+Cl^-$、
$[C_{18}H_{37}(CH_3)_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_3]^+Cl^-$
などが好適に用いられる。

【００５６】

上記（Ｃ）成分の添加により、防菌性、防黴性を付与することができ、その配合量は、水系撥水剤固形分（（Ａ）成分と（Ｂ）成分の共加水分解縮合物）１００重量部に対して０．０５～１０重量部、特に０．１～５重量部であることが好ましい。少なすぎると防菌性、防黴性が不十分の場合があり、多すぎると水系撥水剤の保存安定性が悪くなることがある。

【００５７】

一方、ホウ素を含む化合物としては、ホウ酸化合物が好ましく、具体的には、$InBO_3$、$Mg_3(BO_3)_2$などのオルトホウ酸塩；$Mg_2B_2O_5$、$Co_2B_2O_5$などの二ホウ酸塩；$NaBO_2$、$KBO_2$、$LiBO_2$、$Ca(BO_2)_2$などのメタホウ酸塩；$Na_2B_4O_7$などの四ホウ酸塩；$KB_5O_8$などの五ホウ酸塩等が挙げられる。また、オルトホウ酸（$H_3BO_3$）、メタホウ酸（$HBO_2$）、四ホウ酸（$H_2B_4O_7$）などのホウ酸；ホウ砂（$Na_2B_4O_7 10H_2O$）なども挙げられる。

【００５８】

上記（Ｄ）成分の添加により防蟻性を付与することができ、その配合量は、水系撥水剤固形分（（Ａ）成分と（Ｂ）成分の共加水分解縮合物）１００重量部に対して０．１～１０重量部、特に２～８重量部であることが好ましい。少なすぎると防蟻性が不十分となることがあり、多すぎると水系撥水剤の保存安定性が悪くなることがある。

【００６１】

本発明の水系撥水剤を基材に処理する際は、水にて０．５～５０重量％、好ましくは１～１０重量％に希釈して使用するのがよい。０．５重量％より薄く希釈されると本来の性能が発揮されないだけでなく、多量に塗布しなければならないので乾燥に時間を要する場合があり、また、５０重量％よりも濃度が高い場合は、希釈が十分に行われず、粘性が高くなって基材への含浸性が悪くなり、塗り斑や変色が生じる場合がある。

【００６２】

また、この水系撥水剤を水に希釈した場合、その水溶液のｐＨは７～３、好ましくは６～４であることが好ましい。ｐＨが７を超えてアルカリ性となった場合はセルロース系基材を壊してしまう危険性がある。またｐＨが３未満の強酸性下でも基材を痛めたり、処理基材を腐食させたりする問題が発生し好ましくない。本発明の方法で合成すれば、上記の範囲に入るものができる。よって当該発明のように中性～弱酸性レベルの処理液が基材を処理する場合、最も好ましい。

【００６３】

本発明の水系撥水剤を水で希釈する際には、防腐剤、防黴剤、防蟻剤、香料、着色剤あるいはカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、水溶性アクリル樹脂、ＳＢＲラテックス、コロイダルシリカなどを副次的に添加してもよい。なお、これら任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【００６４】

また、より基材内部まで深く水系撥水剤を浸透させたい場合、その水系撥水剤の浸透性をより高めるために界面活性剤を加えてもよい。

【００６５】

用いる界面活性剤に特に限定はないが、従来公知のノニオン系、カチオン系、アニオン系の各種界面活性剤が適用可能である。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコーンなどのノニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤、アルキル又はアルキルアリル硫酸塩、アルキル又はアルキルアリルスルフォン酸塩、ジアルキ

ルスルフォコハク酸塩などのアニオン系界面活性剤、アミノ酸型、ベタイン型などの両性イオン型界面活性剤などを挙げることができる。これらの中でも、特にポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤が好ましい。

【００６６】

界面活性剤の添加量は、水系撥水剤固形分に対して０．０１～５重量％加えることが好ましく、より好ましくは０．２～２．５重量％である。その量が０．０１重量％未満であると水系撥水剤単独処理と殆ど変化がなく、添加する意味がない。また５重量％を超える量を加えると吸水防止性や撥水性が弱くなる場合があるため好ましくない。

【００６７】

また、界面活性剤を予め水系撥水剤に添加するのでなく、水系撥水剤を処理する前に、基材に界面活性剤希釈溶液を前処理した後に、水系撥水剤を処理してもよい。その場合、例えば水あるいは有機溶剤に０．０１～５重量％、特に０．１～２重量％の濃度で界面活性剤を希釈した溶液を調製し、ローラー、刷毛、スプレー等を用い、場合によっては浸漬法によって前処理し、その後水系撥水剤を処理することにより、基材内部まで深く浸透させることができる。

【００６８】

本発明の水系撥水剤の水希釈液を上記基材に塗布するには、ローラー、刷毛、スプレー等を用い、場合によっては浸漬法によってもよいし、常圧下又は減圧下で処理してもよい。また乾燥方法としては、室温下に放置してもよいし、天日乾燥、加熱乾燥によってもよい。

【００６９】

このようにして基材に含浸された本発明の水系撥水剤は、加水分解反応、縮合反応により、強固にかつ優れた撥水層を形成する。そのため紙に塗布すると寸法安定性効果が発現する。また、繊維製品に塗布すれば撥水性のよいものができ、更に煉瓦、木材などの建築材料に塗布した場合、膨れ、腐食、黴など水に起因する種々の問題点の解決に役立つばかりでなく、種々の塗料や仕上材の下地防水プライマーとしても優れている。

【００７０】

この場合、本発明の水系撥水剤は、改質合板及び改質単板積層材の製造に好適に使用される。即ち、合板又は単板積層材の表裏面より水系撥水剤をそれぞれ含浸、処理するもので、これにより合板及び単板積層材の特徴である平面接着層のために、表裏面からの塗布では容易に接着層を超えて溶液が浸透していかないことを利用して、表裏面からそれぞれの最初の接着層までの範囲内（通常、厚さ方向０．５～１０ｍｍ）に選択的に含浸させることで、製品体積当たりの含浸量を抑え、目的とする性能を得るものである。この際、上記合板・単板積層材において、切断面及び／又は切削加工断面にも同じ溶液を塗布含浸することが好ましい。

【００７１】

更に、詳述すると、合板や単板積層材の原料となる木質原料の樹種としては、特に限定されず、それらから合板及び／又は単板積層材を製造するために用いる接着剤樹脂などの種類についても限定されない。

【００７２】

上記水系撥水剤を合板・単板積層材表裏面及び切断面、切削加工断面に塗布含浸させる場合は、合板及び／又は単板積層材の温度は常温でもかまわないが、浸透性を確保するために表面だけでなく、内部も含めて４０～８０℃程度の温度を保っていることが望ましい。逆に、合板及び／又は単板積層材を常温での温度とし、水系撥水剤の温度を４０～８０℃に加温して使用することもできる。含水率は、合板及び／又は単板積層材の場合は日本農林規格に定める１４％以下の基準を満たす範囲に収める必要があるため、その範囲内の塗布となる。

【００７３】

但し、これらの合板及び／又は単板積層材に、水系撥水剤を製造ラインで表裏面塗布する場合、熱による蒸散を考慮して、予め塗布溶液に上記（Ａ），（Ｂ）成分の共加水分解縮

合物１部に対して１０～１００部の水を混入する方法、もしくは塗布直前に予め合板・単板積層材表裏面に水を塗布する方法をとることが好ましい。その場合は、上記（Ａ），（Ｂ）成分の共加水分解縮合物１部に対して１０～１００部の水になるように、水の塗布量を調整することがよい。

【００７４】

次に、塗布量及び塗布方法について説明する。表面塗布の場合、塗布量は表面から最初の接着層までの距離１ｍｍあたり（Ａ），（Ｂ）成分の共加水分解縮合物重量０．１～２０ｇ、好ましくは１～５ｇを平方メートル表面積あたり塗布含浸させる。裏面塗布の場合も同様である。切断面、切削加工断面塗布の場合、塗布量は断面表面から１～５ｍｍの距離まで、１ｍｍあたり（Ａ），（Ｂ）成分の共加水分解縮合物重量０．１～２０ｇ、好ましくは１～５ｇを平方メートル断面積あたり塗布含浸させる。

【００７５】

塗布方法は、ロールコーターもしくはスポンジロールによる塗布が、塗布量を管理する意味でも望ましいが、スプレーによる塗布、バット浸漬による塗布方法を用いてもかまわない。また浸漬量を増加させるために、２回以上の複数回塗布を繰り返すこともできる。

【００７６】

図１は、合板・単板積層材の表裏含浸部分を示すもので、図中１は単板積層材であり、多数の単板２が接着剤層３を介して積層されているものである。４は、ロールコーター等の塗布装置であり、この塗布装置４により、表裏面側単板２ａ，２ｂに選択的に水系撥水剤が塗布、含浸されて、含浸層５が形成される。

【００７７】

また、図２は、合板・単板積層材の木口又は加工面に対する撥水剤含浸部分を示すもので、図２（Ａ），（Ｃ）に示すように、それぞれ木口面６又は加工面７に対しスプレー等の塗布装置８にて水系撥水剤が塗布され、図２（Ｂ），（Ｄ）に示すように、含浸部分９が形成されるものである。

【００７８】

熟成ゲル化について説明すると、本発明に係る熟成ゲル化には、通常、塗布後１２～２００時間必要となる。熟成は１０～３５℃の気温下で、十分な換気がなされている状態で行われることが望ましい。

【００７９】

上記の製造方法によれば、木材の持つ本来の風合いを損なうことなく、また堆積によるブロッキングを発生させることなく、主要構造部材又は建築内装材として使用できるように、防蟻性、防腐・防黴性、耐水性、耐湿性、寸法安定性に優れた合板・単板積層材を容易かつ確実に製造することができる。

【００８０】

更に、本発明の水系撥水剤は、木質繊維板の製造にも好適に用いられる。この場合、この木質繊維板の製造方法は、木質繊維に上記撥水剤を添加したのち、次に接着剤を加え、その後そのシート状物を熱圧成型して木質繊維板を製造するものであり、この際撥水剤の添加量を全乾木質繊維重量１００ｇに対して０．０４～１０ｇとすることが好ましい。あるいは、この撥水剤を添加した接着剤を用いて、木質繊維のシート状物を熱圧成型して木質繊維板を製造することもでき、この際全乾木質繊維重量１００ｇに対して撥水剤の添加量を０．０４～３０ｇとすることが好ましい。

【００８１】

更に詳述すると、この木質繊維板の製造方法は、木質繊維のシート状物を熱圧成型して木質繊維板を製造する木質繊維板の製造方法である。上記木質繊維のシート状物は、木材を繊維又は繊維束に解繊したものを、湿式法又は乾式法により抄造してシート状乃至板状にしたものであり、解繊の方法は、グラインダを用いる方法、ディスクリファイナーやアトリションミルを用いる方法、爆砕する方法等従来公知の各種の方法を用いることができる。次に、上記水系撥水剤を木質繊維に塗布する方法は、上記の各解繊機の中で塗布するか、各解繊機から木質繊維が出てきたところで実施する。塗布の方法は解繊機によって、使

用可能な場合はスプレー乃至は滴下装置により実施することができる。また、熱圧成型前に投入する接着剤中に上記水系撥水剤の必要添加量を加える方法を採用してもよい。なお、抄造の方法としては、ウエットフェルティング法、エアーフェルティング法のいずれであってもよい。

【００８２】

上記熱圧成型は、抄造により得られた上記木質繊維のシート状物を加熱圧締して板状体に成型する工程であり、該熱圧成型の方法としては、ウエットフェルティング法によるウエットシートを多段式ホットプレスで熱圧するウエットプレッシング法、ウエットシートを乾燥してから熱圧するウエットフォーミング・ドライプレッシング法、エアーフェルティング法によるドライシートを多段式ホットプレスで熱圧するドライプレッシング法やセミドライシートを熱圧するセミドライプレッシング法等がある。本発明の木質繊維板の製造方法において、木質繊維のシート状物を熱圧成型して木質繊維からなる板状体（以下、繊維板という）を得るまでの工程については、特に言及しない限り、従来の木質繊維板の製造方法と同様の方法を採用し得る。また、上記繊維板は、インシュレーションボード（ＩＢ）、ハードボード（ＨＢ）等、その種類に特に制限はないが、好ましくは中質繊維板（ＭＤＦ）である。

【００８３】

而して、本発明の木質繊維板の製造方法において、上記水系撥水剤の添加量としては、全乾木質繊維１００ｇに対して通常０．０４～１０ｇであり、好ましくは０．２～７ｇ、より好ましくは０．５～２ｇである。上記添加量が０．０４ｇ未満であると、熱圧成型後の木質繊維板の耐水性向上効果が不十分となり易く、また１０ｇを超えると木質繊維がカールし、その後の木質繊維に対する接着剤の均一な塗布に影響を与え、更には均一な密度分布を持つシート状物を得られず、耐水性の向上効果はもちろん、強度的性能の低下を起こす等の不都合が生じる場合がある。

【００８４】

一方、接着剤中に添加する撥水剤の添加量としては、全乾木質繊維１００ｇに対して通常０．０４～３０ｇであり、好ましくは５～２５ｇ、より好ましくは１５～２０ｇである。上記添加量が０．０４ｇ未満であると、熱圧成型後の木質繊維板の耐水性向上効果が不十分となり易く、また３０ｇを超えると木質繊維に対する接着剤を含めた重量割合が多くなりすぎ、接着剤そのものが持つ接着性に対して阻害の要因となり、上記で述べたように、均一な密度分布を持つシート状物を得ることが困難となり、耐水性の向上効果はもちろん強度的性能の低下を起こす等の不都合が生じる場合がある。また、コスト的にも割高となってくる。

【００８５】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において部は重量部を示す。

【００８６】

［合成例１］

冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた５００ｍｌの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー８５ｇ（ダイマー換算で０．３７モル）、メタノール１５４ｇ及び酢酸５．１ｇを入れ、撹拌しているところに水６．８ｇ（０．３７モル）を投入し、２５℃で２時間撹拌した。そこに、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８．９ｇ（０．０４モル）を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して１時間反応後、エステルアダプターにて、内温が１１０℃になるまでメタノールを留去し、粘度７１ｍｍ$^2$／ｓの薄黄色透明溶液８１ｇを得た（重量平均分子量１１００）。このものの系内のメタノール残存量は５重量％であった（撥水剤１）。

【００８７】

［合成例２］

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を１７．８ｇ（０

．０８モル）とした以外は実施例１と同様に反応を行い、粘度１１６ｍｍ$^2$／ｓの薄黄色透明溶液８６ｇを得た（重量平均分子量１２００）。このもののメタノール残存量は５重量％であった（撥水剤２）。

【００８８】

［合成例３］

冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた５００ｍｌの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシラン５０．３ｇ（０．３７モル）、メタノール１２４ｇ及び酢酸５．１ｇを入れ、撹拌しているところに水６．８ｇ（０．３７モル）を投入し、２５℃で２時間撹拌した。そこに、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８．９ｇ（０．０４モル）を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して１時間反応後、エステルアダプターにて、内温が１１０℃になるまでメタノールを留去し、粘度６５ｍｍ$^2$／ｓの薄黄色透明溶液４３ｇを得た（重量平均分子量１０００）。このもののメタノール残存量は６重量％であった（撥水剤３）。

【００８９】

［合成例４］

冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた５００ｍｌの四つ口フラスコにプロピルトリメトキシシラン６０．６ｇ（０．３７モル）、メタノール１４４ｇ及び酢酸５．１ｇを入れ、撹拌しているところに水６．８ｇ（０．３７モル）を投入し、２５℃で２時間撹拌した。そこに、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８．９ｇ（０．０４モル）を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して１時間反応後、エステルアダプターにて、内温が１１０℃になるまでメタノールを留去し、粘度６５ｍｍ$^2$／ｓの薄黄色透明溶液５１ｇを得た（重量平均分子量８００）。このもののメタノール残存量は７重量％であった（撥水剤４）。

【００９０】

［合成例５］

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を３－アミノプロピルトリエトキシシラン１７．７ｇ（０．０８モル）とした以外は、実施例１と同様に反応を行い、粘度２２０ｍｍ$^2$／ｓの薄黄色透明溶液９０ｇを得た（重量平均分子量１３００）。このもののメタノール残存量は５重量％であった（撥水剤５）。

【００９１】

［比較合成例１］

アスピレーター、温度計を備えた５００ｍｌの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシラン１３６ｇ（１．０モル）、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２２２．０ｇ（１．０モル）及び水４３．２ｇ（２．４モル）を入れ、加熱撹拌しながらアスピレーターでストリップして６０℃にし、薄黄色透明溶液を得た（重量平均分子量９００）。このもののメタノール残存量は１重量％であった（撥水剤６）。

【００９２】

［比較合成例２］

デシルトリメトキシシラン１０．５ｇ（０．０４モル）、メタノール８．８ｇ、酢酸０．８ｇ及び水２．２ｇ（０．１２モル）を混合し、２５℃で１時間撹拌し、透明溶液を得た。

【００９３】

冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた５００ｍｌの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー８５ｇ（ダイマー換算で０．３７モル）及びメタノール１７０ｇを入れ、撹拌しているところに上記デシルトリメトキシシラン加水分解物を滴下し、２５℃で１時間撹拌した。その後、酢酸５．１ｇ及び水６．７ｇ（０．３７モル）を投入し、２５℃で１時間更に撹拌した。そこに、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１７．８ｇ（０．０８モル）を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して１時間反応後、エステルアダプターにて、内温が１１０℃になるまでメタノールを留去し、薄黄色透明溶液を得た（重量平均分子量１３００）。このもののメタノー

ル残存量は８重量％であった（撥水剤７）。

【００９４】

［比較合成例３］

冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた５００ｍｌの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー８５ｇ（ダイマー換算で０．３７モル）、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８．９ｇ（０．０４モル）を入れ、混合撹拌しているところに酢酸５．１ｇを投入し、２５℃で１時間撹拌し、薄黄色透明溶液９８ｇを得た。しかし、この組成物１０部を水９０部に希釈しようとしたが、希釈した途端にゲル化した。

【００９５】

［比較合成例４］

冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた５００ｍｌの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー８５ｇ（ダイマー換算で０．３７モル）及び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８．９ｇ（０．０４モル）を入れ、撹拌しているところに水６．８ｇ（０．３７モル）を投入し、６０℃で３時間撹拌反応させようとしたが、１時間反応後、反応液がゲル化した。

【００９６】

［比較合成例５］

冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた１Ｌの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシラン１５０ｇ（１．１モル）と、３，４－エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン１００ｇ（０．４１モル）及び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２０ｇ（０．０９モル）を入れ、撹拌しているところに水１００ｇ（５．５５モル）とメタノール２００ｇの混合液を３０分間で滴下した。更に６０℃で１時間撹拌反応させ、薄黄色透明溶液５６７ｇを得た。しかし、この組成物１０部を水９０部に希釈しようとしたが、希釈した途端にゲル化した。

【００９７】

［合成例６］

合成例１で合成した撥水剤１を１０部、３－（トリメトキシシリル）プロピルオクタデシルジメチルアンモニウムを０．５部及び水を８９．５部混合溶解させたものを撥水剤８とした。

【００９８】

［合成例７］

合成例１で合成した撥水剤１を１０部、ホウ酸を２部及び水を８８部混合溶解させたものを撥水剤９とした。

【００９９】

保存安定性評価

合成例１～５、比較合成例１，２で合成した撥水剤１～７各１０部に水９０部で希釈したもの、及び、合成例６，７で得られた撥水剤８，９をプラスチック容器に入れ、室温下及び４０℃下での保存安定性を評価した。その結果を表１に示す。

【０１００】

【表１】

| 撥水剤 | 調製後外観 | 室温保存 | ４０℃保存 |
|---|---|---|---|
| １ | 微濁透明 | １８０日以上 | １２０日以上 |
| ２ | 微濁透明 | １８０日以上 | １２０日以上 |
| ３ | 微濁透明 | １８０日以上 | １２０日以上 |
| ４ | 微濁透明 | １８０日以上 | １２０日以上 |
| ８ | 微濁透明 | １８０日以上 | １２０日以上 |
| ９ | 微濁透明 | １８０日以上 | １２０日以上 |
| ５ | 黄色透明 | １８０日以上 | １２０日以上 |
| ６ | 微濁透明 | １２０日でゲル化 | ８０日でゲル化 |
| ７ | 白濁 | １４日でゲル化 | ５日でゲル化 |

【０１０１】

［使用例１］

坪量７０ｇ／$m^2$の普通紙に合成例１～５、比較合成例１，２で得られた撥水剤１～７の１０部を水９０部で希釈したものをスプレーにより塗布し、一対の加熱ロール間を通すことにより乾燥させた。撥水剤は普通紙の内部まで含浸していた。得られた処理用紙（サンプルＮｏ．１～６）はいずれも平滑であり、その中のシロキサン量は４．０ｇ／$m^2$（固形分基準）であった。

【０１０２】

各処理用紙に対して、セイコーエプソン（株）製のインクジェットプリンター（ＰＭ－７５０Ｃ）によりカラー印刷を行い、インクが乾燥した後の印刷用紙の変形及び印刷の鮮明度を肉眼により観察した。変形及び鮮明度の評価基準は以下の通りである。結果を表２に示す。

（１）処理用紙変色性

○：変色なし

△：やや変色あり

×：変色

（２）処理用紙の変形

○：凹凸等の変形が全くなかった。

△：若干凹凸が生じた。

×：著しい凹凸が認められた。

（３）印刷の鮮明度

○：非常に鮮明で、滲み等が全くなかった。

△：若干滲みが認められた。

×：著しい滲みが認められた。

【０１０３】

【表２】

| 撥水剤 | 変色性 | 変形 | 鮮明度 |
|---|---|---|---|
| 1 | ○ | ○ | ○ |
| 2 | ○ | ○ | ○ |
| 3 | ○ | ○ | ○ |
| 4 | ○ | ○ | ○ |
| 5 | ○ | ○ | ○ |
| 6 | △ | △ | △ |
| 7 | × | ○ | × |

【０１０４】

［使用例２］
合成例１～５、比較合成例１，２で得られた撥水剤１～７の５部を水９５部で希釈し（吸水防止剤１～７）、レンガに浸漬養生後、室温で１週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについての表面状態、吸水防止性、浸透深さ及び撥水性について各性能試験を下記方法で行った。結果を表３に示す。
【０１０５】
また、合成例１～５、比較合成例１，２で得られた撥水剤１～７の５部とポリエーテル変性シリコーン界面活性剤である信越化学工業（株）製ＫＦ６４０　０．５部を水９５部で希釈し（吸水防止剤１’～７’）、レンガに浸漬養生後、室温で１週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについても、表面状態、吸水防止性、浸透深さ及び撥水性について各性能試験を下記方法で行った。結果を表４に示す。
【０１０６】
更に、吸水防止剤１～７を用いて、前処理としてポリエーテル変性シリコーン界面活性剤である信越化学工業（株）製ＫＦ６４０　０．５部を水９９．５部で希釈した水溶液にレンガを５分間浸漬処理後、吸水防止剤に浸漬養生し、室温で１週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについても表面状態、吸水防止性、浸透深さ及び撥水性について各性能試験を下記方法で行った。結果を表５に示す。
【０１０７】
（ａ）表面状態、吸水防止性能
レンガ（５０×５０×２５ｍｍ）の全面に撥水剤水溶液が１００ｇ／$m^2$になるように３０秒間浸漬し、５０％ＲＨの雰囲気下で７日間養生させた。その後、目視にてこのものの表面状態を観察した。評価基準は下記の通りである。引き続き、この供試体を水道水中に２８日間浸漬させ、次式にて吸水率を算出した。
表面状態評価基準
○：濡れ色なし
×：濡れ色あり
吸水率（％）＝［｛（吸水後のレンガ重量）－（吸水前のレンガ重量）｝／（吸水前のレンガ重量）］×１００
（ｂ）浸透深さ
上記（ａ）試験と同様に浸漬養生した供試体を２つに切断（縦断）し、切断面に水をかけて硬化層を見易くし、表面からの浸透深さを測定した。
（ｃ）撥水性
上記（ａ）試験と同様に浸漬養生した供試体の表面に０．５ｃｃの水滴を落し、状態観察を行った。評価基準は下記の通りである。
評価基準
○：接触角大（撥水性良好）
△：接触角中
×：吸水される
【０１０８】
【表３】

| サンプル | 表面状態 | 吸水率（重量％） | 浸透深さ（ｍｍ） | 撥水性 |
|---|---|---|---|---|
| 吸水防止剤１ | ○ | ０．５ | １０．０ | ○ |
| 吸水防止剤２ | ○ | ０．８ | ９．０ | ○ |
| 吸水防止剤３ | ○ | １．０ | ８．０ | ○ |
| 吸水防止剤４ | ○ | １．２ | ７．０ | ○ |
| 吸水防止剤５ | ○ | ０．５ | １１．０ | ○ |
| 吸水防止剤６ | × | １２．０ | ０．２ | × |
| 吸水防止剤７ | ○ | ４．０ | ２．０ | △ |

【０１０９】
【表４】

| サンプル | 表面状態 | 吸水率（重量％） | 浸透深さ（ｍｍ） | 撥水性 |
|---|---|---|---|---|
| 吸水防止剤１’ | ○ | ０．４ | ２５．０ | ○ |
| 吸水防止剤２’ | ○ | ０．５ | １７．０ | ○ |
| 吸水防止剤３’ | ○ | ０．８ | １８．０ | ○ |
| 吸水防止剤４’ | ○ | ０．９ | １５．０ | ○ |
| 吸水防止剤５’ | ○ | ０．４ | ３０．０ | ○ |
| 吸水防止剤６’ | × | １０．０ | ３．０ | × |
| 吸水防止剤７’ | ○ | ３．５ | ２．０ | △ |

【０１１０】
【表５】

| サンプル | 表面状態 | 吸水率（重量％） | 浸透深さ（ｍｍ） | 撥水性 |
|---|---|---|---|---|
| 吸水防止剤１ | ○ | ０．４ | ２６．０ | ○ |
| 吸水防止剤２ | ○ | ０．６ | １７．０ | ○ |
| 吸水防止剤３ | ○ | ０．７ | １７．０ | ○ |
| 吸水防止剤４ | ○ | ０．９ | １４．０ | ○ |
| 吸水防止剤５ | ○ | ０．４ | ２９．０ | ○ |
| 吸水防止剤６ | × | １０．０ | ２．０ | × |
| 吸水防止剤７ | ○ | ４．０ | ２．０ | △ |

【０１１１】
［使用例３］
合成例１～５、比較合成例１，２で得られた撥水剤１～７の２．５部を水９７．５部で希釈し（吸収防止剤８～１４）、また合成例６，７で得られた撥水剤８，９の２５部を水７５部で希釈し（吸収防止剤１５，１６）、これらを木材に浸漬養生後、室温で１週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについての表面変色、吸水防止性についての試験を下記方法で行った。結果を表６に示す。
【０１１２】
また、合成例１～５、比較合成例１，２で得られた撥水剤１～７の２．５部とポリエーテル変性シリコーン界面活性剤である信越化学工業（株）製ＫＦ６４０　０．５部を水９

７．５部で希釈し（吸水防止剤８’～１４’）、木材に浸漬養生後、室温で１週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについても、表面変色、吸水防止性についての試験を下記方法で行った。結果を表７に示す。

【０１１３】

更に、吸水防止剤８～１４を用いて、前処理としてポリエーテル変性シリコーン界面活性剤である信越化学工業（株）製ＫＦ６４０　０．５部を水９９．５部で希釈した水溶液に木材を５分間浸漬処理後、吸水防止剤に浸漬養生し、室温で１週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについても、表面変色、吸水防止性についての試験を下記方法で行った。結果を表８に示す。

【０１１４】

（ａ）表面変色、吸水防止性能

スギ材（２１×５０×５０ｍｍ）及びラワン材（２１×５０×５０ｍｍ）の全面に処理液を常温常圧で２４時間浸漬処理し、その後室温で７日間養生後、目視にて表面の変色（黄変）を観察した。評価基準は下記の通りである。引き続き、この供試体を水道水中に２４時間全面浸漬させ、次式にて吸水率を算出した。

表面変色性

○：変色なし

△：やや変色あり

×：変色

吸水防止性能（吸水率）

吸水率（％）＝［｛（吸水後の木片重量）－（吸水前の木片重量）｝／（吸水前の木片重量）］×１００

【０１１５】

【表６】

| サンプル | 表面変色性 | | 吸水率（重量％） | |
|---|---|---|---|---|
| | スギ材 | ラワン材 | スギ材 | ラワン材 |
| 吸水防止剤８ | ○ | ○ | １０ | ８ |
| 吸水防止剤９ | ○ | ○ | １５ | １２ |
| 吸水防止剤１０ | ○ | ○ | １１ | ９ |
| 吸水防止剤１１ | ○ | ○ | １３ | １０ |
| 吸水防止剤１２ | ○ | ○ | １０ | ９ |
| 吸水防止剤１５ | ○ | ○ | １１ | ９ |
| 吸水防止剤１６ | ○ | ○ | １１ | １０ |
| 吸水防止剤１３ | × | × | ４７ | ４５ |
| 吸水防止剤１４ | △ | △ | ３３ | ２６ |
| －（水道水使用） | ○ | ○ | ６７ | ５５ |

【０１１６】

【表７】

| サンプル | 表面変色性 | | 吸水率（重量％） | |
|---|---|---|---|---|
| | スギ材 | ラワン材 | スギ材 | ラワン材 |
| 吸水防止剤８’ | ○ | ○ | ８ | ６ |
| 吸水防止剤９’ | ○ | ○ | １０ | ８ |
| 吸水防止剤１０’ | ○ | ○ | ７ | ７ |
| 吸水防止剤１１’ | ○ | ○ | １１ | ９ |
| 吸水防止剤１２’ | ○ | ○ | ８ | ５ |
| 吸水防止剤１３’ | × | × | ３７ | ３３ |
| 吸水防止剤１４’ | △ | △ | ２３ | １９ |

【０１１７】
【表８】

| サンプル | 表面変色性 | | 吸水率（重量％） | |
|---|---|---|---|---|
| | スギ材 | ラワン材 | スギ材 | ラワン材 |
| 吸水防止剤８ | ○ | ○ | ８ | ６ |
| 吸水防止剤９ | ○ | ○ | ９ | ７ |
| 吸水防止剤１０ | ○ | ○ | ８ | ８ |
| 吸水防止剤１１ | ○ | ○ | １０ | ９ |
| 吸水防止剤１２ | ○ | ○ | ７ | ５ |
| 吸水防止剤１３ | × | × | ３５ | ３１ |
| 吸水防止剤１４ | △ | △ | ２４ | ２０ |

【０１１８】
［使用例４］
合成例６，７で得られた撥水剤８，９の２５部を水７５部で希釈したものを木材に浸漬養生後、室温で１週間風乾し、評価用サンプルを作製し、木材腐朽試験、イエシロアリ死虫率試験についての試験を下記方法で行った。その結果を表９に示す。
【０１１９】
（ａ）白色腐朽菌及び褐色腐朽菌による木材腐朽試験
防菌・防黴性能の評価のため、日本木材保存協会（ＪＷＰＡ）規格第３号－１９９２「木質材料の耐久性試験方法」に準拠して無機質複合化木材の腐朽試験を行った。６０℃で４８時間の乾燥、滅菌の後、ガラス瓶中の培養器で十分生育させた白色腐朽菌カワラタケ［Ｃｏｒｉｏｌｕｓ ｖｅｒｓｉｃｏｌｏｒ（Ｌ．ｅｘ Ｆｒ．）Ｑｕｅｌ］（ＩＦＯ ３０３４０）及び褐色腐朽菌オオウズラタケ［Ｔｙｒｏｍｙｃｅｓ ｐａｌｕｓｔｒｉｓ（Ｂｅｒｋ．ｅｔ Ｃｕｒｋ．Ｍｕｒｒ．）］（ＩＦＯ ３０３３９０）の菌叢上に調製した試験片を置いた。８週間、室温２６℃，相対湿度５５～６５％の恒湿室で培養後、試験片を取り出し、試験片表面についた菌を取り除き、試験片の絶乾重量を求めた。予め計っておいた処理前の絶乾重量から腐朽菌による重量減少率（％）を求めた。
（ｂ）埋没試験による腐朽試験
アセトン及び水により、それぞれ２４時間ソックスレー抽出した未処理の木材試験片及び撥水剤処理した木材試験片について、無殺菌土壌中（地上より１７ｃｍ）での９ケ月の埋没試験を行い、試験前の絶乾重量と試験後の絶乾重量から重量減少率を算出して、腐朽の度合いの進行を推定した。
（ｃ）イエシロアリ死虫率試験
イエシロアリ２００匹を未処理木材片、撥水剤処理木材片を入れた容器に入れ、２０日間放置後のイエシロアリの死虫率を測定した。

【０１２０】
【表９】

| サンプル | 腐朽菌による木材腐朽性（％） | | | | 埋没試験による木材腐朽性（％） | | イエシロアリ死虫率（％） | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | スギ材 | | ラワン材 | | | | | |
| | 白色腐朽菌 | 褐色腐朽菌 | 白色腐朽菌 | 褐色腐朽菌 | スギ材 | ラワン材 | スギ材 | ラワン材 |
| 撥水剤８ | 0.7 | 0.4 | 0.8 | 0.3 | 2.1 | 2.8 | 35 | 33 |
| 撥水剤９ | 2.2 | 1.5 | 3.1 | 2.0 | 8.9 | 7.5 | 100 | 100 |
| －（水道水使用） | 3.0 | 3.1 | 4.1 | 4.3 | 25.0 | 29.3 | 23 | 25 |

【０１２１】
［実施例１］
試験片にニュージーランド産ラジアータパインを原料として製造された、単板積層材に下記方法で撥水剤を塗布含浸し、吸水防止性、寸法安定性について測定した。
単板積層材の製造方法、塗布含浸方法、吸水防止性及び寸法安定性の測定は、下記の方法で行った。
【０１２２】
ラジアータパイン単板（３mm厚）を用い、常法により９ｐｌｙ、２７mm厚、幅３００mm、繊維方向３００mmの単板積層材を製造した。７日間養生した後、この試験体１枚から幅１００mm×繊維方向３００mmの３片にカットした。本試験片を１０５℃で２時間熱風乾燥した後、撥水剤１を２％含有する水溶液を試験片の全ての面（６面）に刷毛にて塗布含浸させた。その際の含浸量は２００ｇ／$m^2$であった。次に、この試験片を更に１０日間養生した後、試験例１及び試験例２に示す試験に供した。
【０１２３】
［比較例１］
ラジアータパイン単板（３mm厚）を用い、常法により９ｐｌｙ、２７mm厚、幅３００mm、繊維方向３００mmの単板積層材を製造した。７日間養生した後、この試験体１枚から幅１００mm×繊維方向３００mmの３片にカットした。本試験片を１０５℃で２時間熱風乾燥し、更に１０日間養生した後、試験例１及び試験例２に示す試験に供した。
【０１２４】
［試験例１］
実施例１及び比較例１により製造された単板積層材について、室温水中に３２時間浸漬した後、取り出し、４０℃で１６時間熱風乾燥した。更に２４時間室温水中に浸漬した。この間、適時、試験体の重量、厚さ及び幅を測定した後、吸水率、厚さ膨張率及び幅膨張率を各々算出し、図３～図５の結果を得た。なお、吸水率、厚さ膨張率及び幅膨張率については各々下記の式により求めた。
吸水率（％）＝［（Ｗｔ－Ｗｏ）／Ｗｏ］×１００
Ｗｔ；ｔ時間経過時の試験片の重量（ｇ）
Ｗｏ；試験開始前の試験片の重量（ｇ）
厚さ膨張率（％）＝［（Ｔｔ－Ｔｏ）／Ｔｏ］×１００
Ｔｔ；ｔ時間経過時の試験片の厚さ（mm）
Ｔｏ；試験開始前の試験片の厚さ（mm）
幅膨張率（％）＝［（ＷＩｔ－ＷＩｏ）／ＷＩｏ］×１００

Ｗｔ；ｔ時間経過時の試験片の幅（ｍｍ）
Ｗｏ；試験開始前の試験片の幅（ｍｍ）

【０１２５】

［試験例２］

実施例１及び比較例１により製造された単板積層材について、室温水中に３０分間浸漬した後、取り出し、８時間試験片中の水分が蒸発しないようにしながら室温中に放置した。更に室温水中に３０分間浸漬した後、取り出し、１６時間室温中に放置した。この間、適時、試験体の重量、厚さ及び幅を測定した後、吸水率、厚さ膨張率及び幅膨張率を各々算出し、図６～図８の結果を得た。なお、算出に要する計算式については試験例１中のものと同一である。

【０１２６】

［実施例２］

試験片には全層ラジアータパイン合板５ｐｌｙ、１２ｍｍ厚（単板構成１．８＋３．３＋１．８＋３．３＋１．８ｍｍ）幅５０ｍｍ、長さ５０ｍｍを用いた。本試験片を予め１２０℃で２時間熱風乾燥し、乾燥終了直後に重量を測定することによって試験開始前重量とした。またその際に撥水剤１の２％水溶液を塗布量２００ｇ／$m^2$で試験片全面に塗布した。１０日間養生後、室温水中に３２時間浸漬し、その間適時、試験片の重量を測定した。なお、吸水率の算出には以下の計算式を使用した。結果を図９に示す。

吸水率（％）＝［（Ｗｔ－Ｗｏ）／Ｗｏ］×１００

Ｗｔ；ｔ時間経過時の試験片の重量（ｇ）
Ｗｏ；試験開始前の試験片の重量（ｇ）

【０１２７】

［比較例２］

実施例２で使用したものと同様の合板を用い、室温水中に３２時間浸漬し、その間適時、試験片の重量を測定した。吸水率については実施例２と同一の式を用いて算出した。結果を図９に示す。

【０１３５】

【発明の効果】

本発明に係る水系撥水剤は、優れた水溶性と保存安定性を有し、水に希釈するだけで中性基材に対する撥水剤として使用でき、この中性基材に塗布又は含浸して優れた撥水性、寸法安定性効果を与える。

【０１３６】

また、本発明に係る改質合板・単板積層材の製造方法によれば、上記水系撥水剤を用いて、木質パネル固有の多孔性、低比重、易加工性（切削性、保釘力、接着性、塗装性等）を阻害することなく、使用する箇所の要求性能に応じて、適宜防蟻性、防菌・防黴性、耐水性、耐湿性、寸法安定性を付与することができる。

【０１３７】

また、本発明に係る改質合板・単板積層材の製造方法によれば、製造工場で工程管理することにより、確実にかつ、生産コストを抑えながら効率的に含浸作業を進めることが可能となる。

【０１３８】

しかも、本発明によれば、新建築基準法に適合した建築構造部材として、あるいは建築内装材や外装材としても使用し得て、廃棄による環境負荷の小さい改質合板・単板積層材を大量生産することができる。

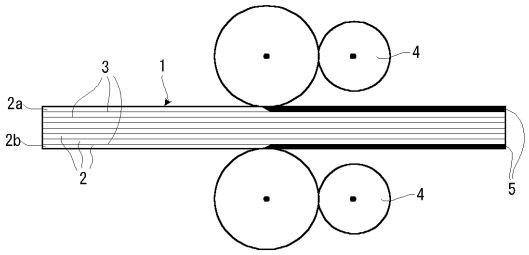
【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明における合板・単板積層材表裏面に対する水系撥水剤含浸状態を説明する断面図である。

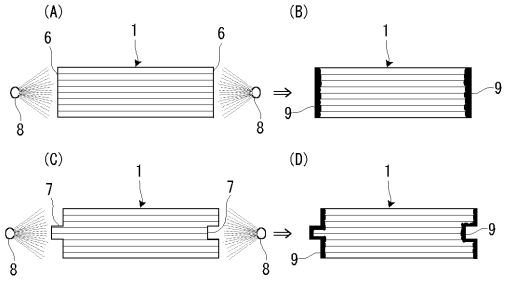
【図２】　本発明における合板・単板積層材の切断面、切削加工断面に対する水系撥水剤の塗布態様を説明する断面図で、（Ａ）は木口面に対する撥水剤の塗布状態、（Ｂ）は同木口面における撥水剤含浸状態、（Ｃ）は加工面に対する撥水剤の塗布状態、（Ｄ）は同

木口面における撥水剤含浸状態の説明図である。
【図３】　試験例１での実施例１、比較例１における吸水率の経時変化を示すグラフである。
【図４】　試験例１での実施例１、比較例１における厚さ膨張率の経時変化を示すグラフである。
【図５】　試験例１での実施例１、比較例１における幅膨張率の経時変化を示すグラフである。
【図６】　試験例２での実施例１、比較例１における吸水率の経時変化を示すグラフである。
【図７】　試験例２での実施例１、比較例１における厚さ膨張率の経時変化を示すグラフである。
【図８】　試験例２での実施例１、比較例１における幅膨張率の経時変化を示すグラフである。
【図９】　実施例２、比較例２における吸水率の経時変化を示すグラフである。
【符号の説明】
１　単板積層材
２　単板
２ａ　表面側単板
２ｂ　裏面側単板
３　接着剤層
４　塗布装置
５　含浸層
６　木口面
７　加工面
８　塗布装置
９　含浸部分

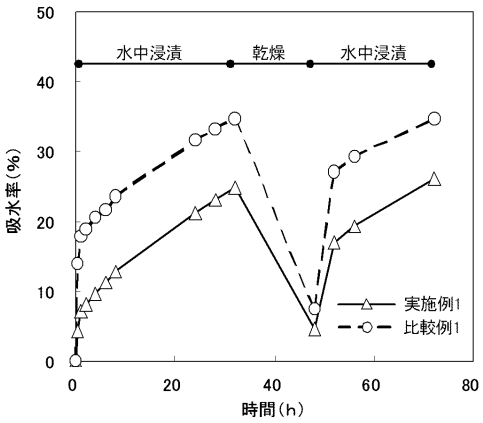
【図１】


4
3
1
2a
2b
2
5
4

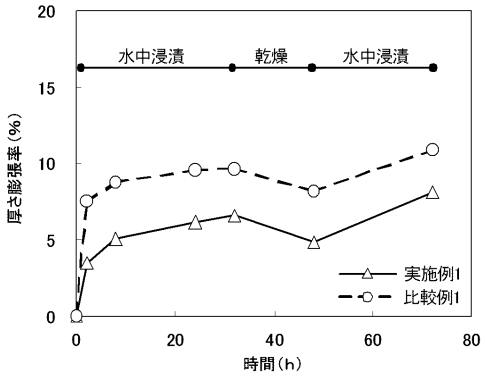
【図２】


(A)
6
1
6
8
8
(B)
1
9
9
(C)
7
1
7
8
8
(D)
1
9
9

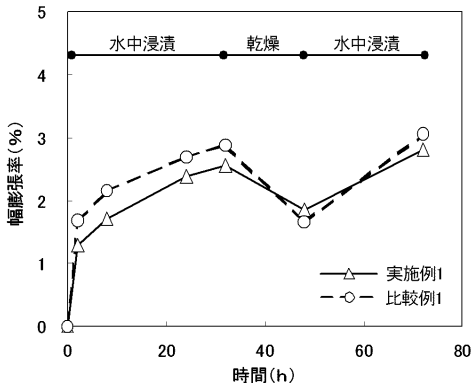
【図３】


水中浸漬
乾燥
水中浸漬
吸水率(%)
時間(h)
実施例1
比較例1
0
10
20
30
40
50
0
20
40
60
80

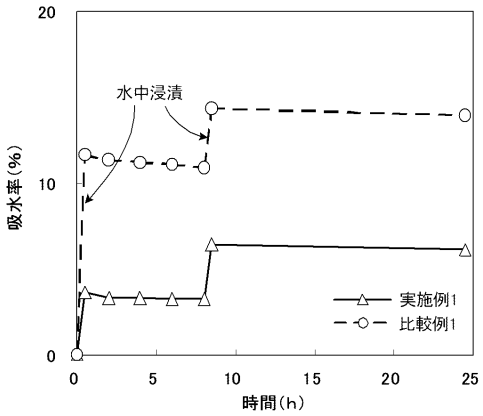
【図４】


水中浸漬
乾燥
水中浸漬
厚さ膨張率(%)
時間(h)
実施例1
比較例1
0
5
10
15
20
0
20
40
60
80

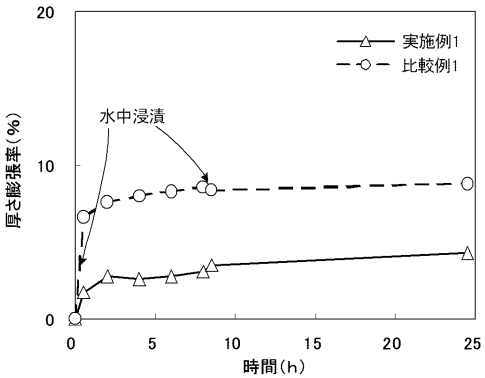
【図５】


水中浸漬
乾燥
水中浸漬
幅膨張率(%)
時間(h)
実施例1
比較例1
0
1
2
3
4
5
0
20
40
60
80

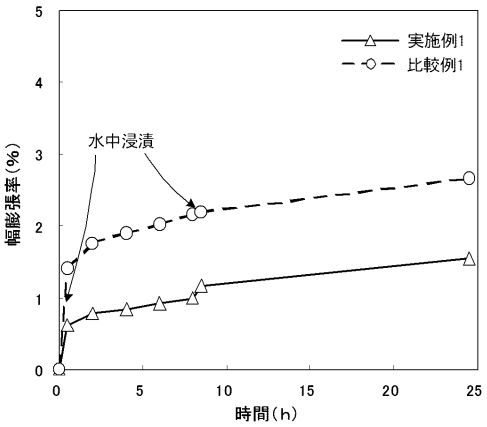
【図６】


吸水率(%)
時間(h)
水中浸漬
実施例1
比較例1

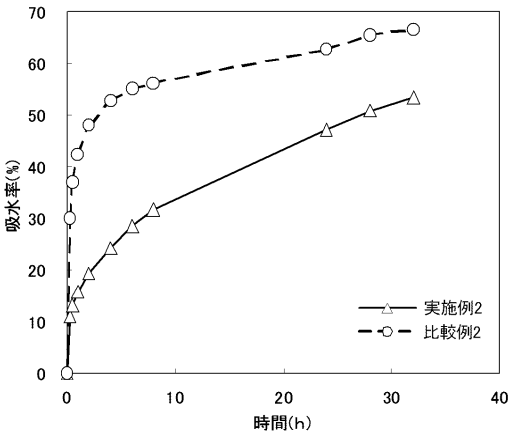
【図７】


厚さ膨張率(%)
時間(h)
水中浸漬
実施例1
比較例1

【図８】


幅膨張率(%)
時間(h)
水中浸漬
実施例1
比較例1

【図９】


吸水率(%)
時間(h)
実施例2
比較例2

フロントページの続き

(72)発明者 山本 昭
群馬県碓氷郡松井田町大字人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
(72)発明者 須田 久美
大阪府大阪市中央区北浜４丁目７番２８号 住友林業株式会社内
(72)発明者 門田 賢一
大阪府大阪市中央区北浜４丁目７番２８号 住友林業株式会社内

審査官 滝口 尚良

(56)参考文献 特開平０６－２７９６８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１５０１３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０５９１１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１６４８７７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１６５３０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２３７８１３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２２６９１８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０９５８６８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09K 3/18
B27K 3/34
B27N 3/04