

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145900 A1

(51) 国際特許分類:

B27K 3/15 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002710

(22) 国際出願日: 2023年1月27日(27.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-012120 2022年1月28日(28.01.2022) JP

(71) 出願人: 富士岡山運搬機株式会社(FUJI OKAYAMA UNPANKI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7080884 岡山県津山市津山口111番地の1 Okayama (JP). 京都府公立大学法人(KYOTO PREFECTURAL PUBLIC UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒6028566 京都府京都市上京区河原町通広小路の梶井町465 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 伊藤 貴文(ITO, Takafumi); 〒6068522 京都府京都市左京区下鴨半木町1-5 京都府公立大学法人京都府立大学内 Kyoto (JP). 宮藤 久士(MIYAFUJI, Hisashi); 〒6068522 京都府京都市左京区下鴨半木町1-5 京都府公立大学法人京都府立大学内 Kyoto (JP). 古田 裕三(FURUTA, Yuzo); 〒6068522 京都府京都市左京区下鴨半木町1-5 京都府公立大学法人京都府立大学内 Kyoto (JP). 神代 圭輔(KOJIRO, Keisuke); 〒6068522 京都府京都市左京区下鴨半木町1-5 京都府公立大学法人京都府立大学内 Kyoto (JP). 堀山 彰亮(HORIYAMA,

Hiroaki); 〒6068522 京都府京都市左京区下鴨半木町1-5 京都府公立大学法人京都府立大学内 Kyoto (JP). 大塚 友加里(OTSUKA, Yukari); 〒6068522 京都府京都市左京区下鴨半木町1-5 京都府公立大学法人京都府立大学内 Kyoto (JP). 小原 富治雄(OHARA, Fujio); 〒7080884 岡山県津山市津山口111-1 Okayama (JP). 伊藤 宏樹(ITO, Hiroki); 〒7080884 岡山県津山市津山口111-1 Okayama (JP). 山▲崎▼佳子(YAMAZAKI, Yoshiko); 〒7080884 岡山県津山市津山口111-1 Okayama (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAOKI, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED WOODEN MATERIAL, FURAN DERIVATIVE RESINIFICATION SOLUTION CONTAINING POLYALCOHOL, AND MODIFIED WOODEN MATERIAL

(54) 発明の名称: 改質された木質材料の製造方法、多価アルコールを含むフラン誘導体樹脂化溶液、および改質木質材料

(57) Abstract: The present invention discloses a method for producing a modified wooden material. Specifically disclosed is a method for producing a modified wooden material, the method including: 1) a step for causing permeation, into a wooden material, of a furan derivative resinification solution containing a furan derivative, a polyalcohol, and an inorganic salt that promotes polymerization of the furan derivative; and 2) a step for polymerizing the furan derivative of the permeated furan derivative resinification solution in the wooden material by means of heating.

(57) 要約: 改質された木質材料の製造方法を開示する。具体的には、改質された木質材料の製造方法であって、1) 木質材料に、フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含有するフラン誘導体樹脂化溶液を浸透させる工程、ならびに2) 加熱により、浸透したフラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体を木質材料中で重合させる工程を含んで成る、製造方法を開示する。



WO 2023/145900 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

改質された木質材料の製造方法、多価アルコールを含むフラン誘導体樹脂化溶液、および改質木質材料

技術分野

[0001] 本発明は、木質材料の改質方法、すなわち、改質された木質材料（改質木質材料）の製造方法に関する。また、本発明は、かかる製造方法のための溶液、および、当該溶液を用いた処理で改質された木質材料にも関する。

背景技術

[0002] 木質材料としては、例えば広葉樹材や針葉樹材がある。例えば熱帯産の広葉樹材は一般に硬くて腐朽にも強い樹種があるため、家具のほかフローリング等の内装材、ウッドデッキ等の外構材等に使われている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2005-533688号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 木質材料をより使用に適したものとすべく、木質材料を改質することが考えられる。

[0005] 本発明は、木質材料を改質することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題のもとに鋭意検討をした結果、木質材料を改質するための溶液として、フラン誘導体と、多価アルコールと、フラン誘導体の重合を促進する無機塩とを組み合わせたフラン誘導体樹脂化溶液を用いることによって、所望の特性を木質材料に付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明では、改質された木質材料の製造方法であって、

1) 木質材料に、フルフリルアルコールに代表されるフラン誘導体、ポリエチレングリコールに代表される多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含有するフラン誘導体樹脂化溶液を浸透させる工程、ならびに

2) 加熱により、浸透したフラン誘導体樹脂化溶液中のフラン誘導体を木質材料中で重合させる工程

を含んで成る、製造方法が提供される。

[0008] また、本発明では、上記製造方法に好適に使用される、ポリエチレングリコールなどの多価アルコールを含む、フルフリルアルコール樹脂化溶液などのフラン誘導体樹脂化溶液も提供される。具体的には、本発明では、木質材料を改質するためのフラン誘導体樹脂化溶液であって、

フルフリルアルコールに代表されるフラン誘導体、ポリエチレングリコールに代表される多価アルコール、および特定の無機塩に代表されるフラン誘導体の重合を促進する剤を含んで成る、フラン誘導体樹脂化溶液が提供される。

[0009] また、本発明は、上記製造方法によって得られる、改質された木質材料も提供される。具体的には、本発明では、上記製造方法によって改質された木質材料であって、重合したフルフリルアルコールなどのフラン誘導体、およびポリエチレングリコールなどの多価アルコールを少なくとも含んで成る改質木質材料が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明では、木質材料を改質することができる。

[0011] より具体的には、改質に使用されるフルフリルアルコール樹脂化溶液などのフラン誘導体樹脂化溶液は、当該溶液を用いた木質材料の改質により、少なくとも、より優れた抗膨潤能（ASE）などの特性を木質材料に付与し得る。また、改質に使用されるフルフリルアルコール樹脂化溶液などのフラン誘導体樹脂化溶液は、改質された木質材料の製造方法に使用された場合に高

い歩留まりを示し得る。

発明を実施するための形態

[0012] 以下では、本発明のある一実施形態に関してより詳細に説明する。

[0013] 本明細書で言及する各種の数値およびその範囲は、「未満」や「より多い／より大きい」などの特段の用語が付されない限り、下限または上限の数値それ自体も含むことを意図している。つまり、例えば1～10といった数値範囲を例にとれば、下限値の“1”を含むと共に、上限値の“10”も含むものとして解釈され得る。

[0014] [本開示の基礎となった知見等]

近年、樹木、例えば熱帯産の広葉樹などは過伐がすすみ、その枯渇が問題視されている。

[0015] 一方、国産の針葉樹はその蓄積量が増加してきており、国産針葉樹材の新規な用途の開発や付加価値の探索が求められている。しかしながら、国産の針葉樹材を熱帯産の広葉樹材の代替品として使用しようとする際には、以下で述べる事項の少なくとも1つの点で好適なケアが求められる。例えば、針葉樹材を広葉樹材の代替品として使用する場合、耐久性（例えば木材腐朽菌などに対する抵抗性）や硬度を改善する必要がある。

また、耐久性が高く、かつ硬い広葉樹材をウッドデッキ等の外構材として用いる際には課題もある。それは木材、特に密度が高く硬い木材は含水率の変化に伴う寸法変化が大きく、結果として反りや割れが多発するため、それを抑制するのに、太いボルトで強く締結する等の対策を講じることが必須で、施工に多大な手間がかかる。しかも、そのような太いボルトは、木材が変形しようとする力で引き抜かれることも度々生じる。ウッドデッキ等の外構材等として使う木質材料には、好適な耐久性とともに、含水率の変動に伴う寸法変化が小さい（即ち、寸法安定性が高い）ことが求められる。また、割れや傷つきにくいといった点でいえば硬さも求められる。

[0016] 特表2005-533688号公報（特許文献1）に記載の技術は、補助溶剤としてアセトンなどが使用されている。このような補助溶剤を加えたフ

ラン誘導体モノマー溶液では、少なくとも、室温での保存期間中にフラン誘導体の重合を十分に抑制できるとはいえない。保存期間中、すなわち木質材料に浸透させる前にフラン誘導体が重合して高分子化すると、木質材料により均一に浸透させ難くなる。そのため、このような技術では、フラン誘導体を木質材料（例えばスギやヒノキなどの国産針葉樹の木質材料）に十分に浸透させることが難しいといえる。また、仮に浸透させたとしても満足のいく木質材料の改質は達成され難い。

[0017] 本出願人らは、上述したような背景に鑑みて、フラン誘導体を用いて改質された木質材料の製造方法に係る発明を出願している（国際特許出願 PCT/JP2021/027813）。

先の出願に係る発明では、フラン誘導体を重合させる加熱工程で低沸点のフラン誘導体モノマーが木材から蒸発離散して収率が低下するために、まず木質材料に浸透させたフラン誘導体モノマーを比較的低温で加熱して、その蒸発を抑制しつつある程度まで部分的に重合を進行させ、ついで高温で加熱して重合を完結させるという加熱工程を経る必要があった。

ここで、フラン誘導体の部分的な重合をより高温で進行させる場合は、使用する原料成分の歩留まりを高くすることができるが、改質木質材料の寸法安定性が低下するという問題があった。

[0018] 本開示は、改質された木質材料の製造方法における使用成分の歩留まりの問題と、例えば外構材として求められる高い寸法安定性の問題とを、フラン誘導体と多価アルコールとを用いた木質材料の樹脂化を通じた改質により解決を試みた経緯を有する。

[0019] [本発明の製造方法]

本発明は、改質された木質材料の製造が提供される。つまり、本発明は、木質材料の改質方法として、改質された木質材料の製造方法を供する。

[0020] かかる本発明の製造方法は、

改質された木質材料の製造方法であって、

1) 木質材料に、フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の

重合を促進する無機塩を含有するフラン誘導体樹脂化溶液を浸透させる工程、ならびに

2) 浸透したフラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体を木質材料中にて加熱により重合させる工程を含んで成る。

[0021] 本開示において「フラン誘導体樹脂化溶液」は、主にフラン誘導体の重合を通じて木質材料の少なくとも一部の領域に樹脂を含有させる処理に用いられる液体のことを指している。つまり、本明細書でいう“樹脂化”とは、実質的には当該溶液のフラン誘導体が重合することで形成される樹脂成分が木質材料に含まれる態様を指している。なお、以下では「フラン誘導体樹脂化溶液」のことを単に「溶液」とも称して説明する。

[0022] 本開示における「常温」とは当業者が加熱や冷却等、人為的に温度を変化させない環境の温度（例えば周囲温度）のことを指しており、典型的には15～35℃、例えば20～30℃または23～27℃の温度を意味している。

[0023] また、本開示における「加熱」とは、フラン誘導体の重合を好適に促すため人為的に温度を上げる態様を指しており、例えば65～160℃、65～150℃、65～130℃もしくは65～105℃の温度条件、例えば75～150℃、75～130℃もしくは75～105℃などの温度条件80～160℃、または、例えば80～150℃、80～130℃もしくは80～105℃の温度条件となるように、フラン誘導体樹脂化溶液を浸透させた木質材料またはその周囲環境を加熱することを意味している。なお、本開示における「温度」は、そのような木質材料またはその周囲環境の温度を指しているものの、簡易的または便宜的には、製造に用いる装置の設定温度（例えば、チャンバーの加熱・加温手段において設定される温度）とみなしてもよい。なお、本開示において、そのような加熱は、2～240時間、例えば4～168時間、10～96時間、10～80時間、10～48時間継続されてよい。ある好適な態様では、かかる加熱によって、木質材料に浸透したフ

ラン誘導体の重合がより好適に促進されると共に、フラン誘導体樹脂化溶液で湿った木質材料が乾燥に付される。

[0024] 本開示におけるフラン誘導体樹脂化溶液は、多価アルコールを含む。多価アルコールは、フラン誘導体との組合せにおいて、改質された木質材料の製造方法におけるフラン誘導体を部分的に重合させる加熱温度を高くし、使用成分の歩留まりを高くすることができるとともに、改質された木質材料によりひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性（ASE）の低下の抑制などの特性の付与に資する。特に、本開示における多価アルコールは、フラン誘導体との組合せにおいて、改質された木質材料の製造方法におけるフラン誘導体を部分的に重合させる加熱温度を高くし、改質された木質材料により寸法安定性（ASE）の低下の抑制などの特性の付与に資する。ここでいう「ひび／割れ」とは、改質された木質材料に生じるひび／割れをいい、例えば木質材料に浸透させたフラン誘導体を加熱により重合させる間に生じるひび／割れならびに／またはフラン誘導体を加熱により重合させた後に生じるひび／割れをいう。また、「変形／落ち込み」とは、改質された木質材料に生じる歪み、ひしゃげおよび／またはゆがみなどの変形／落ち込みをいい、例えば木質材料に浸透させたフラン誘導体を加熱により重合させる間に生じる歪み、ひしゃげおよび／またはゆがみなどの変形／落ち込み、ならびに／またはフラン誘導体を加熱により重合させた後に生じる歪み、ひしゃげおよび／またはゆがみなどの変形／落ち込みをいう。

[0025] 本開示における「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」は、例えば加熱を伴った木質材料の樹脂化に際してフラン誘導体の重合を促進するように作用する。よって、以下の本明細書では「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」を単に「促進剤」とも称して説明している箇所がある。

[0026] 本開示におけるフラン誘導体樹脂化溶液は、「常温でフラン誘導体の重合を促進する無機塩」に加えて、所望により、「フラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」を含ませることができる。すなわち、所望により、本開示におけるフラン誘導体樹脂化溶液は、「常温でフラン誘導体の重合を

促進する無機塩」と「フラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」とを含み得る。

[0027] 本開示におけるフラン誘導体樹脂化溶液は、使用するフラン誘導体の種類によって、所望により「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」を含み得る。「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、常温におけるフラン誘導体樹脂化溶液の安定化に資する。よって、以下の本明細書では「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」を「安定剤」とも称して説明している箇所がある。例えば、フラン誘導体としてフルフリルアルコールを使用する場合には、フラン誘導体樹脂化溶液に「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」を含ませて、フラン誘導体樹脂化溶液中でのフルフリルアルコールの安定化を図り、それを使用した改質処理によって改質木質材料の特性向上に寄与し得る。また、改質した木質材料の仕上がり具合のバラツキもより少なくでき、改質木質材料が用いられる最終製品における品質の画一化も図り易くなる。

一方で、常温で溶媒中で安定に存在し得るフラン誘導体、例えば5-ヒドロキシメチルフルフラール（5-HMF）などをフラン誘導体樹脂化溶液に含ませる場合は、フラン誘導体樹脂化溶液に「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」を含ませる必要はない場合がある。

[0028] 本開示において「木質材料」は、典型的には、いわゆる木材のことを指している。「木質材料」は、例えば木材製品の使用に供する木材原料であってよい。すなわち、本発明の製造方法で用いる木質材料は、ある所定の形状を有するように原木から一旦加工または製材された木材であってよい。

[0029] 本発明の製造方法に用いるフラン誘導体は、特に制限するわけではないが、例えば、フラン骨格に炭化水素基（例えば、炭素数が1~40、1~30、1~20、1~10、1~8、1~6、1~4、1~3または1~2となった炭化水素基）が直接的に結合したものの、すなわち、そのような炭化水素基で置換された誘導体であってよい。例えば、フラン誘導体としては、アルキル基、ホルミル基、ヒドロキシル基およびヒドロキシアルキル基から成る

群から選択される少なくとも1種の官能基で置換されたフランを挙げることができる。アルキル基、ホルミル基、ヒドロキシル基およびヒドロキシアルキル基の各官能基の炭素数は1~20であってよく、例えば1~10、1~8、1~6、1~4、1~3、1~2、または1であってよい。また、置換に供する官能基の数は、フラン誘導体の1分子あたり1~4つであってよく、例えば、1~3つ、1~2つ、または1つであってよい。

[0030] 本発明の製造方法に用いるフラン誘導体は、例えば、フルフリルアルコール、フルフラールおよび5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)等から成る群から選択される少なくとも1種の重合性モノマーであってよい。例えば、フラン誘導体は、市販のものであってよい。あくまでも一例であるが、フルフリルアルコールは、富士フィルム和光純薬株式会社から市販されている商品名「フルフリルアルコール」など、5-HMFはCombi-Blocks社から市販されている商品名「5-HMF」などを用いてよい。

これらの重合性モノマーは、溶媒(溶液中の溶媒として水が100重量%の溶媒)が用いられた溶液で、所望により含ませてよい安定剤の作用により常温での重合がより効果的に抑えられて安定に存在し易くなり、木質材料に浸透させた後、加熱下で促進剤の作用により縮重合が促進されて木質材料の樹脂化がより好適になり易い。

[0031] フラン誘導体の中でも、例えばフルフリルアルコールおよび5-HMFを用いた場合、改質木材の抗膨潤能(ASE)はより高くなり易い。ある好適な態様では、ASEは50%以上となり得、例えば、50~95、または、50~90%などとなり得る。

[0032] 本発明の製造方法に用いる多価アルコールは、特に制限するわけではないが、例えば、多価アルコールは炭素数2~10のアルキレングリコールまたは炭素数2~10のアルキレングリコールが重合したポリアルキレングリコール、あるいは、例えば、多価アルコールは炭素数2~6のアルキレングリコールまたは炭素数2~6のアルキレングリコールが重合したポリアルキレ

ングリコールであってよい。ここで、ポリアルキレングリコールは、炭素数 2～10 のアルキレングリコールが 2 個以上重合した重合物であってよい。ある好適な態様において、多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールもしくはグリセリン、またはそれらの重合物であるジエチレングリコール、ジプロピレングリコールもしくはジブチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールもしくはトリブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールもしくはポリグリセリンなどからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の組合せのポリアルキレングリコールであってよい。ある好適な態様において、多価アルコールは、分子量 100～10000、例えば、分子量 100～5000、100～1000、分子量 150～700 および／または分子量 150～500 のものであってよい。例えば、多価アルコールは、市販のものであってよい。あくまでも一例であるが、エチレングリコールは、三菱ケミカル株式会社から市販されている商品名「エチレングリコール」など、プロピレングリコールは A G C 株式会社から市販されている一般工業用の商品など、ブチレングリコールは株式会社ダイセルから市販されている商品名「1, 3-B G」など、グリセリンは日油株式会社から市販されている商品名「グリセリン」など、ジエチレングリコールは三菱ケミカル株式会社から市販されている商品名「ジエチレングリコール」など、ジプロピレングリコールは株式会社 A D E K A から市販されている商品名「ジプロピレングリコール」など、ジブチレングリコールは K H ネオケム株式会社から市販されている商品名「1, 3-ブチレングリコール-P」など、トリエチレングリコールは三菱ケミカル株式会社から市販されている商品名「トリエチレングリコール」など、トリプロピレングリコールは株式会社 A D E K A 社から市販されている商品名「トリプロピレングリコール」など、ポリエチレングリコールは三洋化成工業株式会社から市販されている一連の P E G シリーズ、例えば分子量 200 のものは「P E G - 200」など、ポリプロピレングリコールは富士フィルム和光純薬株式会社

から市販されているジオール型400などを用いてよい。

[0033] フラン誘導体、例えばフルフリルアルコールと多価アルコールと、例えばポリエチレングリコールとを用いた場合、改質された木質材料の製造方法における、後述する初期設定温度を高く設定して使用成分の歩留まりを高くすることができるとともに、改質された木質材料にひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などを付与することができる。

[0034] ある好適な態様では、改質された木質材料のひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制は、非改質の木質材料の発生率の40%以下となり得、例えば、30%以下、20%以下、15%以下または10%以下などとなり得る。

ある好適な態様では、改質された木質材料の抗膨潤能（ASE）は、50%以上となり得、例えば、50～95%または55～90%などとなり、寸法安定性の低下の抑制に寄与し得る。

[0035] 本発明の製造方法に用いるフラン誘導体樹脂化溶液におけるフラン誘導体の濃度は、フラン誘導体樹脂化溶液の全体基準で通常5～50重量%（50重量%含まず）であってよく、例えば、5～45重量%、10～45重量%、20～45重量%、20～40重量%または25～35重量%などであってよい。このようなフラン誘導体の濃度であると、より好適な木質材料の改質が助力され得る。例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与し易くなる。また、改質された木質材料の製造方法における高い歩留まりを示し得る。

[0036] 本発明の製造方法に用いるフラン誘導体樹脂化溶液における多価アルコールの濃度または量は、フラン誘導体樹脂化溶液に含まれるフラン誘導体1molに対して通常0.01～1molの割合であってよく、例えば、0.01～0.5molまたは0.03～0.3molなどであってよい。このような多価アルコールであると、上記のフラン誘導体との組合せにより好適な

木質材料の改質が助力され得る。フラン誘導体樹脂化溶液における多価アルコールがこのような濃度または量であると、より好適な木質材料の改質が助力され得る。例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、使用成分の歩留まりの低下を抑制し易くなる。また、例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、製造工程においてより高温の温度に付して重合を進行させても、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与し易くなる。

[0037] 本発明の製造方法で用いるフラン誘導体樹脂化溶液には「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」が含まれている。かかる無機塩がフラン誘導体樹脂化溶液に配合されていることで、改質処理のための加熱に際して溶液中のフラン誘導体の重合がより好適に促進される。

[0038] 「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」は、好ましくは加熱、特に工程2)の加熱によってフラン誘導体の重合を促進する無機塩であってよい。ここでいう「重合を促進する」とは、このような無機塩が存在することにより、それが存在しない場合（例えば重合性モノマーが単独で存在する場合など）よりも重合反応の速度が増すことをいう。このような無機塩は、水溶液（例えば常温の水溶液）中で酸性、例えば弱酸性を呈する無機塩であってよく、例えば、フラン誘導体樹脂水溶液中にて当該溶液を酸性側へとpHを変える（即ち、よりpHを下げる）無機塩であってよい。例えば、かかる無機塩は、水溶液として常温で中性から弱酸性、典型的にはpH3～7（“7”を含まず）であってよく、例えばpH4～6.5またはpH5～6などを呈するものであってよい。

[0039] なお、本開示において「pH」とは、水素イオン指数を指しているところ、例えば「JIS Z 8802 pH測定方法」に準拠して測定されたpH値であってよい。

[0040] 本発明の製造方法において「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」は、塩素イオンおよび／または硫酸イオンのアニオンと、アンモニウムイオンお

よび／またはマグネシウムイオンおよび／または水素イオンのカチオンとからなる無機塩であってよい。このような無機塩であると、より好適な木質材料の改質が助力され得る。例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、より高温で重合に付した場合でもひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制およびより好適な寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与し易くなる。

[0041] ある好適な態様では、「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」は、塩素イオンおよび硫酸イオンのうちのいずれか一方と、アンモニウムイオン、マグネシウムイオンおよび水素イオンから成る群から選択される1つ又は2つとから成る組合せを構成要素として有する無機塩であってよい。

[0042] 例えば、「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」は、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸マグネシウムおよび硫酸水素マグネシウム等から成る群から選択される少なくとも1種の無機塩であってよい。

[0043] フラン誘導体樹脂化溶液において「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」の濃度または量は、溶液中のフラン誘導体1molに対して0.1mol以下、0.09mol以下、0.08mol以下、0.07mol以下、0.06mol以下、0.05mol以下、0.04mol以下、0.03mol以下、0.02mol以下などであってよい。かかる場合の下限值は0molより大きい値であってよい。例えば上限値0.1molについて例示すると、フラン誘導体樹脂化溶液に含まれる「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」の濃度または量は、フラン誘導体1molに対して0.001~0.1molであってよく、0.002~0.1mol、0.003~0.1mol、0.004~0.1mol、0.005~0.1mol、0.006~0.1mol、0.007~0.1mol、0.008~0.08mol、0.009~0.07molなどであってよい。「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」がこのような濃度または量であると、より好適な木質材料の改質が助力され得る。例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、歩

留まりの低下を抑制し易くなる。また、例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、より高温で重合させた場合でもひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与し易くなる。

[0044] ある種の態様では、本発明の製造方法で用いるフラン誘導体樹脂化溶液には「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」が含まれていてよい。かかる無機塩がフラン誘導体樹脂化溶液に配合されていることで、例えば常温における溶液中でフラン誘導体が安定化する。つまり、溶液として比較的長期に保存した場合であっても（例えば、常温で長く置かれた場合であっても）フラン誘導体の不都合な重合（例えば、溶液において濁り、不溶化および／または分離現象などとして把握され得る不都合な重合）が抑制され易くなり、改質処理に際してより好適な状態でフラン誘導体樹脂化溶液を使用できる。なお、そのような「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、フラン誘導体の不都合な重合の抑制に起因して木質材料中へ浸透させる前の溶液の品質安定性がより好適に図られ、処理により木質材料に付与される特性のバラツキをより好適に抑え得る。例えば、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの特性に関するバラツキがより好適に抑制され得る。

[0045] 「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、例えばアンモニアまたは無機炭酸塩であってよい。それに加えて又はそれに代えて、「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、例えばアンモニウム塩の形態を有していてもよい。

[0046] 「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、例えばアンモニア、炭酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウム等から選択される少なくとも1種の無機塩を含む無機物であってよい。端的にいえば、「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、例えばアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、または、アンモニア、炭

酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウムからなる群から選択される2種または3種の組合せであってよい。常温で溶液中のフラン誘導体の不都合な重合を抑制して木質材料へ浸透させる前の溶液の品質安定性をより好適に保つことができ、また、浸透後の加熱においてフラン誘導体の重合を阻害しない無機塩を含む無機物となり得るからである。なお、ここでいう「重合を抑制する」とは、このような無機塩を含む無機物が存在することにより、それが存在しない場合（例えば重合性モノマーが単独で存在する場合など）よりも重合反応の速度が低下ないし停止することをいう。

[0047] 「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、水溶液（例えば常温の水溶液）中で塩基性を呈する無機塩を含む無機物であってよく、例えば、フラン誘導体樹脂化溶液中にて当該溶液を塩基性にする又はより塩基性側へとpHを変える（即ち、よりpHを上げる）無機塩を含む無機物であってよい。ちなみに、水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムのような塩を、フラン誘導体、常温で中性から弱酸性を示すフラン誘導体の重合を促進する無機塩、および水から成るフラン誘導体樹脂化溶液に添加し、フラン誘導体樹脂水溶液を塩基性に保つことによっても、フラン誘導体の重合を阻害して溶液の安定性を保つことはでき得ると考えられるが、そのような塩では、その後の加熱においてフラン誘導体の重合を不都合に阻害してしまう。つまり、木質材料の改質処理時における所望の重合が阻害され得る。

常温においてフラン誘導体の重合を抑制する一方で、フラン誘導体樹脂化溶液を木質材料に浸透した後においてフラン誘導体の重合を不都合に抑制しない無機物は、ある程度限られているところ、例えば加熱により分解してガス化され、反応系の系外に除去される無機物を用いてよい。その典型的なものとしては、炭酸アンモニウムおよび／または炭酸水素アンモニウム等の無機塩やアンモニアなどの無機物を挙げることができる。

[0048] 上記観点でいえば、本発明の製造方法で用いるフラン誘導体樹脂化溶液中の上記無機塩を含む無機物は、好ましくは、加熱により分解してガス化する

無機塩を含む無機物であるといえる。つまり、フラン誘導体樹脂化溶液に含まれる「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、フラン誘導体樹脂化溶液を木質材料に浸透させた後の加熱により分解する（より具体的には加熱により分解してガス化する）無機塩を含む無機物であってよい。同様の観点でいえば、本発明の製造方法で用いるフラン誘導体樹脂化溶液中の無機塩としては、好ましくは水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが除かれる。換言すれば、フラン誘導体樹脂化溶液に含まれる「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は、好ましくは水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを除く無機塩を含む無機物である。

[0049] これらの無機塩は、その含有量を適宜調整してよい。含有量の調整によって、フラン誘導体樹脂化溶液を木質材料に浸透させた後の加熱によってもたらされるフラン誘導体の重合の程度をコントロールし易くなり、ひいては、フラン樹脂が生成する木質材料細胞の部位をコントロールし易くなる。例えば、溶液中の「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」の含有量をより高めると、フラン誘導体の重合度を低くコントロールし易くなり、低分子量のフラン誘導体樹脂が細胞壁中で生成し易くなる。一方、例えば、「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」の含有量をより減じると、フラン誘導体の重合度を高くコントロールし易くなり、高分子量のフラン樹脂が細胞内腔で生成して蓄積し易くなる。

[0050] なお、上述したように、これら安定剤としての無機塩を含む無機物は、常温時におけるフラン誘導体の重合を抑制することで木材に浸透させる前のフラン誘導体樹脂化溶液の状態をより好適に安定化させ得るので、それを使用した改質処理によって改質木質材料の特性向上に寄与し得る。また、改質した木質材料の仕上がり具合のバラツキもより少なくでき、改質木質材料が用いられる最終製品における品質の画一化も図り易くなる。本開示において、「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」または「常温で5-HMFおよび／またはその誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」は安定剤という場合がある。

- [0051] 本発明では、木質材料に対して所望の特性を付与し易くするために、溶液中の重合が適宜考慮されてよい。あくまでも1つの例示態様であるが、例えばフラン誘導体の初期重合において生成する重合体（樹脂）の分子量と反応性を制御することと、常温におけるフラン誘導体樹脂化溶液中でのフラン誘導体の重合を抑制しつつ、木質材料に浸透させた後に加熱によって木質材料中で重合反応を好適に促進させてよい。
- [0052] フラン誘導体樹脂化溶液において「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」の濃度は、溶液中のフラン誘導体1molに対して0.01mol以下、0.005mol以下、0.004mol以下、0.003mol以下、0.002mol以下、または0.001mol以下であってよい（この場合の下限値は0molより大きい値であってよい）。例えば、フラン誘導体樹脂化溶液において「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」の濃度または量は、溶液中のフラン誘導体1molに対して0.0001~0.004molであってよく、例えば0.0003~0.0003mol、0.0005~0.001mol、0.0006~0.001mol、または0.0007~0.0009molなどであってよい。「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」がこのような濃度または量であると、より好適な木質材料の改質が助力され得る。例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、使用成分の歩留まりを高くしつつ、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの特性を木質材料に付与し易くなる。
- [0053] 本発明で用いるフラン誘導体樹脂化溶液は水系であってよい。つまり、本発明の製造方法に用いるフラン誘導体樹脂化溶液は、上記のフラン誘導体、フラン誘導体の重合を促進する無機塩、および溶媒として水を含んで成る溶液であってよい。特に、フラン誘導体樹脂化溶液における溶媒は水媒体であってよい。これは、溶液に含まれる溶媒が実質的に水のみから成ることを意味している。本発明につき「フラン誘導体樹脂化溶液における溶媒は水媒体である」とは、このように溶液に含まれる溶媒が水のみから成る溶媒である

ことを指している。つまり、好ましくはフラン誘導体樹脂化溶液は溶媒としては水のみを含んでよく、アセトンなどの有機溶媒・有機溶剤を含まないものとし得る。端的な好適態様でいえば、本発明で用いるフラン誘導体樹脂化溶液は、アセトンなどを含まないものとし得る。

[0054] より具体的に説明すると、フラン誘導体樹脂化溶液における溶媒は、混合物から成る溶媒ではなく、水のみから成る単体溶媒であってよい。なお、この例における本発明で用いるフラン誘導体樹脂化溶液の溶媒は、有機溶剤を含まないので、非有機溶剤系の溶媒（特に、非有機溶剤系の溶媒として水100重量%または100体積%の水媒体）などと称することもできる。

[0055] フラン誘導体樹脂化溶液の溶媒が水のみから構成される水溶媒の場合、木質材料の改質がより好適に行われ得ることになり、本発明の効果がより顕著となり得る。特定の理論に拘束されるわけではないが、アセトンなどが溶媒として含まれている場合と比較して、フラン誘導体樹脂化溶液中のフラン誘導体が木質材料のより内部にまで達し易くなることが関係しているものと考えられる。これは、同様に特定の理論に拘束されるわけではないが、水溶媒として用いられる水はアセトンなどよりも極性が高くおよび／または分子量が小さく、それゆえ水100%の水溶媒は、アセトンなどが溶媒に含まれる場合よりも木材の細胞壁中により浸透し易いこと等が要因の1つとして考えられる。なお、水溶媒は、本発明の製造方法の実施に際してコストをより低く抑えることができ、また、有機溶媒を用いる場合と比べて安全性や環境保全などの点でも相対的に有利になり易い。

[0056] 本発明において、水溶媒として用いる水（即ち、溶媒として水のみから成る水溶媒）は、その種類には特に制限はなく、一般に水として認識されるものであれば使用できる。あくまでも例示であるが、水溶媒として用いる水は、水道水、精製水、地下水、河川水、雨水、脱イオン水および蒸留水等から成る群から選択される少なくとも1種であってよい。

[0057] ある種の態様において、必要に応じて、本発明で用いるフラン誘導体樹脂化溶液は少量の一価アルコールなどの有機溶媒を含ませて、フラン誘導体の

溶解性を高めてもよい。

- [0058] 本発明の製造方法の対象となる木質材料は、特に制限はなく、いわゆる木材に相当するものであれば用いることができる。例えば、本発明の製造方法の対象となる木質材料としては、スギ、ヒノキ、マツ、カラマツ、エゾマツ、トドマツ、ツガおよびモミ等から成る群から選択される少なくとも1種の国産針葉樹材が挙げられる。また、木質材料として、サザンイエローパイン、ラジアータパイン、オウシュウアカマツ、コウヨウザンおよびダグラスファー等から成る群から選択される少なくとも1種の外国産針葉樹材も挙げられる。さらにいえば、木質材料として、生長が速いが軟質のポプラおよび／またはセンダン等の広葉樹の無垢材のほか、集成材、合板、単板、パーティクルボードおよび／またはファイバーボード等のある程度の加工がされた木質材料、および、それを構成するラミナ（挽き板）、単板、木チップ、木粉および／または木繊維（パルプ）、さらには竹材等の非木質系のリグノセルロース材料も用いることが可能である。
- [0059] 本発明の製造方法で改質された木質材料は、種々の屋内用途品および／または屋外用途品に使用されてよい。例えば、本発明の製造方法で改質された木質材料は、家具、フローリング、ウッドデッキ、外壁、ルーバー、トラックボディ、楽器、内装材、外構材などに使用されてよい。
- [0060] ある好適な態様では、木質材料が針葉樹材である。かかる場合、本発明の効果がより顕著となり得る。本来、これらの木質材料は、寸法安定性の低さなどのために用途が限られていたものの、本発明の製造方法によってそのような特性が改善され、より広い用途への適用が可能となり得るからである。かかる針葉樹材は、例えば、スギ材および／またはヒノキ材であってよい。スギ材および／またはヒノキ材は、国産針葉樹材に相当するものであってよく、これにより国産針葉樹の新たな用途開発や付加価値の需要に好適に資することになる。
- [0061] あくまでも例示にすぎないが、改質処理に付される木質材料（即ち、改質前または非改質の木質材料）は、その木質材料の全体重量基準で含水率が3

0重量%以下、例えば25重量%以下、20重量%以下または15重量%以下などに調整されたものであってよい（この場合の下限値は0重量%以上の値であってよい）。

[0062] 上述の如く、本発明の製造方法に用いられるフラン誘導体樹脂化溶液は、フラン誘導体以外の溶質成分として2種の塩を好適に含んでいてよい。つまり、工程1)で用いるフラン誘導体樹脂化溶液は、所望により「常温でフラン誘導体の重合を抑制する塩」と「フラン誘導体の重合を促進する塩」と2種の塩の組合せを含んでよい。特に、本発明の製造方法に用いられるフラン誘導体樹脂化溶液は、“安定剤”として作用し得る第1無機塩と“促進剤”として作用し得る第2無機塩との組み合わせを含んだ溶液とし得る。このような溶液ゆえ、木質材料のより好適な改質が助力され得るといえ、例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、使用成分の歩留まりを高くしつつ、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの特性を木質材料に付与し易くなる。ある好適な態様では、安定剤は、常温ではフラン誘導体の重合を抑制するものの、工程2)の加熱および／または加温（例えば、後述する「初期設定温度」での加温）で分解する無機塩（例えば、分解してガス化する無機塩）を含む無機物であってよい。

[0063] 好ましくは、第1無機塩（常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物）と第2無機塩（フラン誘導体の重合を促進する無機塩）との組合せが、フラン誘導体および水溶媒（溶媒として水のみを含み、有機溶媒を含まない溶媒）とともに溶液を構成し得る。特に、第1無機塩と第2無機塩との組合せと、水のみから成る単体溶媒とを含んで成るフラン誘導体樹脂化溶液は、上述の通り、木質材料の改質処理の効果がより顕著になり得る。

[0064] 本発明の製造方法では、工程1)として、フラン誘導体樹脂化溶液を木質材料に浸透させる処理を行なう。浸透に資するのであれば、その手段に特に制限はない。例えば、木質材料およびフラン誘導体樹脂化溶液を仕込むこと

ができるチャンバーを用いてよい。なお、工程1)では、木質材料をフラン誘導体樹脂化溶液に浸漬させたり、および／もしくは、フラン誘導体樹脂化溶液を木質材料に噴霧または塗布する手法を用いたり、ならびに／または木質材料に対してフラン誘導体樹脂化溶液を減圧および／または加圧条件下で含浸させるなどの手法を用いてよい。

[0065] 単板、木チップ、木粉および／または木繊維（パルプ）等、木質材料の形状寸法が薄い場合あるいは小さい木質材料の場合は浸漬や塗布、噴霧等の処理を通じて所望の浸透が達成され易い。一方、無垢材やラミナ等のようにある程度以上の断面寸法を有する木質材料の場合、減圧および／または加圧環境下の含浸処理、いわゆる減圧／加圧含浸法を採用すると所望の浸透が達成され易い。

[0066] 換言すれば、工程1)は大気圧未満の減圧下で行ってよい。このような減圧の条件は、改質処理に供される木質材料の形状および／または大きさなどにも依存し得るが、例えば室温以下の温度域において、大気圧未満から10 hPaまでの間の減圧条件であってよい。かかる減圧条件では、木質材料への溶液の浸透がより好適に助力され得ることになり、例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、使用成分の歩留まりを高くしつつ、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与し易くなる。工程1)の減圧条件（例えばチャンバー内の圧力）は、例えば700～10 hPa、500～10 hPa、100～10 hPa、75～10 hPa、50～10 hPa、40～10 hPa、または40～20 hPaなどの減圧条件であってもよい。減圧条件下で木質材料を溶液に付す時間は、典型的には5分間～16時間、例えば30分間～16時間、1時間～16時間、1時間～8時間、1時間～4時間、または1時間～3時間などであってよい。

[0067] 本発明の製造方法では大気圧条件または加圧条件を適宜採用してもよい。例えば、上記の減圧処理後に加圧処理を行ってもよい。このような処理では、大気圧またはそれよりも高い雰囲気圧力を採用してよい。例えば、0.

1～3 MPa または 0.3～2 MPa などの圧力条件（例えばチャンバー内の圧力）を採用してよい。このような圧力・加圧条件下で木質材料を付す時間は、典型的には15分間～72時間であってよく、例えば30分間～36時間、または1時間～12時間などであってよい。

[0068] 本発明の製造方法では、工程2)として、加熱処理を行ない、木質材料に浸透したフラン誘導体を木質材料中で重合させる。加熱によって、木質材料にてフラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体の重合が促進され、それによって生じる樹脂成分に起因して木質材料の改質がなされ得る。

[0069] 工程2)の加熱は、溶液が浸透した木質材料を昇温できるのであれば、その手段に特に制限はない。例えば、かかる木質材料が仕込まれたチャンバーの温度（例えばチャンバー内の雰囲気温度）を上げることで、工程2)の加熱を行ってよい。

[0070] このような加熱は、65～160℃、65～150℃、65～130℃、75～160℃、75～150℃、75～130℃もしくは105～105℃などの温度条件であってよい。つまり、本発明の製造方法に係る工程2)を75～160℃の温度条件下で行ってよい。このような加熱条件では、木質材料のより好適な改質が助力され得ることになり、例えば、当該溶液を用いた木質材料の改質処理によって、使用成分の歩留まりを高くしつつ、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制やより好適な寸法安定性などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与し易くなる。

[0071] 工程2)の加熱処理に木質材料が付される時間は、典型的には2～240時間であってよく、例えば4～168時間、10～96時間、10～80時間もしくは10～48時間であってよく、あるいは、4～48時間、4～30時間もしくは10～30時間であってよく、さらにいえば、4～24時間、4～10時間、もしくは4～8時間などであってもよい。

[0072] 工程2)の加熱は、空気雰囲気下で行ってよい。但し、それに限定されず、比較的高温となる加熱（例えば、90℃を超える加熱など）では、水蒸気および／または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0073] 工程2)の加熱では、溶液が浸透した木質材料を乾燥に付してよい。例えば、工程2)の加熱によって、浸透したフラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体を木質材料中で重合させつつ、かかる木質材料を乾燥させてよい。換言すれば、例えばフラン誘導体樹脂化溶液が浸透した木質材料が仕込まれたチャンバーの温度条件が65～160℃（例えば、65～150℃、65～130℃および／または65～105℃、75～150℃、75～130℃および／または75～105℃、80～150℃（例えば、80～130℃および／または80～105℃などのプロセス温度条件）となる加熱処理を2～240時間（例えば、3～192時間、3～168時間、4～168時間、4～96時間、10～96時間、10～80時間もしくは10～48時間、あるいは、4～48時間、4～30時間もしくは10～30時間、あるいは、4～24時間、4～10時間、もしくは4～8時間など）行うことによって、木質材料中に浸透したフラン誘導体の重合を進行させ、それと並行して又はそれに引き続いて木質材料（溶液の浸透に起因して湿った木質材料）を乾燥させてよい。

[0074] 所望により、常温での長期保存や低温などの過酷環境下での保存において溶媒中のフラン誘導体を安定化させる目的で安定剤をフラン誘導体樹脂化溶液に含ませる場合は、工程2)の加熱に先立って、当該加熱の温度よりも低い加熱温度条件の加温処理に木質材料を付してよい。換言すれば、加熱処理に際しては、ある“初期設定温度”の条件に「溶液が浸透した木質材料」を一旦付してよい。このような“初期設定温度”（すなわち、そのような初期設定温度の加温処理）に付すことで、溶液を浸透させた木質材料において、フラン誘導体樹脂化溶液の安定剤の少なくとも一部を分解させてよい。例えば、“初期設定温度”に付すことで、溶液を浸透させた木質材料につき、その溶液がなるべく蒸発しないようにさせつつもフラン誘導体樹脂化溶液中の安定剤の少なくとも一部を分解させることができ、より好適な木質材料の改質が助力され得る。

本発明の製造方法においては、初期設定温度をより高温に設定してフラン

誘導体を重合させることにより、使用成分の歩留まりを高くすることができつつ、改質した木質材料におけるひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与し易くなる。

- [0075] 「初期設定温度」による加温処理としては、溶液を浸透させた木質材料を、例えば、フラン誘導体樹脂化溶液中で加温するなど、含浸した溶液がなるべく蒸発しないような処理を行ってよい。例えば、初期設定温度の処理として、工程2)の所望の加熱温度に直接的に昇温させるのではなく、一旦それよりも低い温度（後述でも触れる温度）にある期間維持するような処理を行ってよい（温度の経時変化としてステップ状になっているともいえる）。あくまでも一例であるが、「初期設定温度」による加温処理では、溶液を浸透させた木質材料を、例えば、フラン誘導体樹脂化溶液中で加温するなど、含浸した溶液がなるべく蒸発しないようにして、所望により含ませることができるフラン誘導体樹脂化溶液中の安定剤（即ち、常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物）の少なくとも一部または全てを分解させてよい。
- [0076] 初期設定温度は、工程2)の加熱の温度よりも低くてよい。例えば、初期設定温度は、工程2)の加熱温度の8割に相当する低い温度またはそれよりも低い温度であってよく（即ち、初期設定温度の上限値が加熱温度の8割に相当する温度であってよく）、その下限値は、例えば工程2)の加熱温度の2割に相当する低い温度であってよい。換言すれば、初期設定温度を T_i とし、工程2)の加熱温度 T_{ii} とすると、 $T_i = 0.2 T_{ii} \sim 0.9 T_{ii}$ であってよく、例えば $T_i = 0.3 T_{ii} \sim 0.9 T_{ii}$ 、 $0.4 T_{ii} \sim 0.8 T_{ii}$ 、 $0.35 T_{ii} \sim 0.7 T_{ii}$ 、または $0.4 T_{ii} \sim 0.7 T_{ii}$ などであってよい。あるいは、 $T_i = 0.2 T_{ii} \sim 0.6 T_{ii}$ 、 $T_i = 0.3 T_{ii} \sim 0.6 T_{ii}$ 、 $T_i = 0.3 T_{ii} \sim 0.5 T_{ii}$ などであってもよい。
- [0077] あくまでも一例であるが、初期設定温度（例えば、初期設定温度として設定するチャンバー温度条件）は、50～90℃であってよく、例えば50～

85℃、50～80℃、60～85℃、70～80℃、75～85℃、または75～80℃などであってよい。また、このような初期設定温度の処理に木質材料を付す時間は、典型的には1～120時間であってよく、例えば4～72時間、6～60時間、10～60時間、20～60時間、35～60時間、または、40～60時間などであってよい。

[0078] 初期設定温度の処理に関してある一態様を例示すれば、本発明の製造方法は、工程1)と工程2)との間において、例えばフラン誘導体樹脂化溶液が浸透した木質材料を60～100℃、70～90℃、70～85℃、60～85℃または60～80℃、あるいは65～75℃に一旦加温することを更に含んでいてよい。

[0079] ある好適な態様では、フラン誘導体として5-HMFなどの溶液中で安定なフラン誘導体を含むフラン誘導体樹脂化溶液が用いられる製造方法は、「溶液が浸透した木質材料」を上記の“初期設定温度”に付さなくてよい。例えば、5-HMF樹脂化溶液等のフラン誘導体樹脂化溶液を用いる場合、“初期設定温度”の処理を経ることなく、木質材料に浸透した5-HMF樹脂化溶液等のフラン誘導体樹脂化溶液を所望の加熱（即ち、工程2)の加熱の温度）に付してよい。5-HMF樹脂化溶液等のフラン誘導体樹脂化溶液を用いた製造では、“初期設定温度”に付すことなく所望の改質木質材料を得てよいといえる。これにつき、フラン誘導体として5-HMFを含むフラン誘導体樹脂化溶液を用いた製造方法では、製造工程においてより高温の初期設定温度に付して使用成分の歩留まりを高くしつつ、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を付与し易くなる。

1つ例示しておく、5-HMFおよび／またはその誘導体、ならびに、その重合を促進する無機塩を含む5-HMF樹脂化溶液を木質材料に浸透させた後、工程2)の所望の加熱温度よりも低い温度条件に維持する処理を実施することなく（例えば、上記の“初期設定温度の処理に木質材料を付す時間”の期間、当該低い温度条件を維持することなく）、当該工程2)の加熱

を行ってよい。

[0080] [本発明の溶液]

本発明に係る溶液は、上記製造方法に好適に使用されるフラン誘導体樹脂化溶液である。つまり、本発明の溶液は、木質材料を改質するための溶液であって、

フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含んで成る、フラン誘導体樹脂化溶液である。

ある種の態様において、本発明に係る溶液は、上記製造方法に好適に使用されるフラン誘導体樹脂化溶液である。つまり、本発明の溶液は、木質材料を改質するための溶液であって、

フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含んで成る、フラン誘導体樹脂化溶液である。

[0081] ある種の態様において、かかる溶液は、上述した通り、フラン誘導体以外の溶質成分として2種の塩を好適に含み得る。つまり、本発明に係るフラン誘導体樹脂化溶液は「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」と「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」と2種の無機物の組合せを含んでよい。このような溶液ゆえ、より好適な木質材料の改質処理液となっている。例えば、本発明の溶液を木質材料の改質処理に用いることによって、フラン誘導体樹脂化溶液におけるフラン誘導体をさらに安定化させることができ、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの好適な特性を木質材料に付与できる。

[0082] ある好適な態様では、所望により含ませることができる、本発明の溶液の「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」の濃度は、溶液中のフラン誘導体1molに対して0.0001~0.004molであってよい。また、本発明の溶液の「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」の濃度は、溶液中のフラン誘導体1molに対して0.001~0.1molであってよい。

[0083] ある好適な態様では、本発明の溶液において「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」の含有量または濃度は、「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」の含有量または濃度よりも少なく又は低いものであってよい。より具体的には、フラン誘導体樹脂化溶液において、当該溶液中のフラン誘導体 1 m o l に対する「常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物」の m o l 量は、当該溶液中のフラン誘導体 1 m o l に対する「フラン誘導体の重合を促進する無機塩」の m o l 量よりも少なくてもよい。2種の無機塩の含有量がこのような相対的關係を有すると、より好適な改質処理液となり易く、木質材料の改質処理に用いることによって、ひび／割れおよび／または変形／落ち込みの発生抑制や寸法安定性の低下の抑制などの少なくとも1つの特性を木質材料に付与し易くなる。

[0084] 本発明の溶液は、好ましくは高い安定性を有する点で少なくとも特徴を有する。よって、比較的長期に保存された場合であっても（例えば、実際の製造などで想定される如く溶液調製から溶液使用までに時間を要する場合であっても）フラン誘導体の不都合な重合が抑制され易くなり、改質処理に際してより好適な状態でフラン誘導体樹脂化溶液を使用できる。例えば、本発明のフラン誘導体樹脂化溶液は、その調製後、好ましくは常温で7日間（より好ましくは常温で14日間）経過した後であっても溶液に濁り、不溶化および／または分離などを生じない（つまり、少なくとも当該7日または14日の経過直後の時点において溶液に濁り、不溶化および／または分離などが生じない。例えば、少なくとも目視において溶液に濁り、不溶化および／または分離などが生じていないと判断できる）。

[0085] 比較的高い安定性を有するフラン誘導体樹脂化溶液というものは、工業的または現実的な処理・製造に鑑みると特に有益である。改質木質材料を量産した場合でも得られる改質製品の特性のバラツキをより好適に抑えることが可能となり得るからである。例えば、寸法安定性などの点で大きなばらつきが生じて製品として上市し難いといった不都合な事象が回避され易くなる。

[0086] 本発明の溶液に関する更なる詳細、更なる具体的な態様などその他の事項

は、上述の〔本発明の製造方法〕で説明しているので、重複を避けるためここでの説明は省略する。

[0087] 〔本発明の改質木質材料〕

本発明に係る改質木質材料は、上記製造方法によって得られる、改質された木質材料である。つまり、本発明の改質木質材料は、上記製造方法によって改質された、重合したフラン誘導体を少なくとも含んで成る木質材料である。

[0088] より具体的には、本発明の改質木質材料は「フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含有するフラン誘導体樹脂化溶液」を用いて改質された木質材料である。よって、フラン誘導体の重合によって形成されたフラン樹脂を少なくとも含んで成り、また、ある好適な場合では原料として用いた多価アルコール、上記無機塩（第1無機塩および／もしくは第2無機塩）またはそれに由来する物質などが含まれ得る。なお、重合によって形成された樹脂としては、必ずしもポリマーの範疇にあるものに限らず、オリゴマーの範疇にあるものを少なくとも部分的に含んでよい。

[0089] ある好適な態様では、本発明の改質木質材料は、以下の物理的特性などを呈し得る。

（抗膨潤能／ASE）

50%以上、例えば50～95%、50～85%、または50～65%の抗膨潤能（ASE）

抗膨潤能（ASE）（%）＝ $[(S_0 - S_t) / S_0] \times 100$ ・・・式（3）

（式中、 S_t は全乾状態から一定条件で吸湿または吸水させたときの改質材料の木口面積膨潤率（%）であり、 S_0 は改質木材と同一条件で全乾状態から一定条件で吸湿または吸水させたときの改質前の材料（または非改質の木質材料）の木口面積膨潤率（%））。

抗膨潤能ASEは、寸法安定性を表す指標となる。ASEが50%以上であると改質木質材料の実使用にとって好ましく、50%未満は実使用として

不適合・不適合である。

なお、本明細書でいう“全乾”／“全乾状態”とは、105℃に設定した恒温器（株式会社ヤマト科学製、型式：DN43）に改質材料または非改質材料などを置いて、重量変化がなくなったときの材料の状態をいう。また、全乾重量とは、その重量変化がなくなったときの材料の重量である。

[0090] ある好適な態様において、本発明に係る改質木質材料は、床材、デッキ（例えばウッドデッキ）、外壁材、ルーバー、家具、トラックボディ、木扉、ガードレール、外構材および／または楽器に用いられる木質材料であってよい。

[0091] 本発明の改質木質材料は、上記の好適な特性を有し得るので、屋内用途に限らず、屋外用途の木材としても特に好適に用いることができる。よって本発明は、針葉樹（例えば国産針葉樹）に対する新たな用途提供や付加価値提供にも資するものといえる。

[0092] 本発明の改質木質材料に関する更なる態様などその他の具体的な事項などは、上述の〔本発明の製造方法〕および〔本発明の溶液〕において直接的または間接的に説明しているため、重複を避けるためここでの説明は省略する。

[0093] 以上、本発明のある一実施形態について説明してきたが、あくまでも典型例を例示したに過ぎない。したがって、本発明はこれら記載したものに限定されず、種々の態様・変更態様などが考えられることを当業者は容易に理解できるであろう。

[0094] 例えば、本願明細書に記載された効果はあくまでも例示であって、これらの効果に必ずしも限定されるものでなく、また、付加的な効果があってもよい。

また、例えば、本発明に関して説明したフラン誘導体樹脂化溶液は、フラン誘導体、常温でフラン誘導体の重合を抑制する無機塩を含む無機物、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含有するものであるが、当該溶液の調製時、保存時および／または使用時などにおいて不可避的または偶発的

に混入し得る成分（たとえば、微量または極微量の成分など、当業者にとって微量・微微量と認識され得る成分）の存在は許容され得る。

[0095] 尚、上述の本発明は、次の態様を包含し得ることを確認的に述べておく。

・第1態様：

改質された木質材料の製造方法であって、

1) 木質材料に、フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含有するフラン誘導体樹脂化溶液を浸透させる工程、ならびに

2) 加熱により、浸透したフラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体を木質材料中で重合させる工程

を含んで成る、製造方法。

・第2態様：フラン誘導体樹脂化溶液における溶媒が水媒体である、上記第1態様に記載の製造方法。

・第3態様：多価アルコールが炭素数2～10のアルキレングリコールまたは炭素数2～10のアルキレングリコールが重合したポリアルキレングリコールである、上記第1態様または第2態様に記載の製造方法。

・第4態様：アルキレングリコールがエチレングリコールまたはプロピレングリコールである、上記第3態様に記載の製造方法。

・第5態様：ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、上記第3態様に記載の製造方法。

・第6態様：ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールが分子量100～10,000のポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、上記第5態様に記載の製造方法。

・第7態様：フラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体と多価アルコールのモル比が1：0.01～1：1である、上記第1態様～第6態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第8態様：フラン誘導体の重合を促進する無機塩が、塩素イオンおよび／または硫酸イオンのアニオンと、アンモニウムイオン、マグネシウムイオン

および／または水素イオンのカチオンとからなる無機塩である、上記第1態様～第7態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第9態様：フラン誘導体の重合を促進する無機塩の濃度が、フラン誘導体1mोलに対して0.001～0.1mोलである、上記第1態様～第8態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第10態様：フラン誘導体がフルフリルアルコールであって、フラン誘導体樹脂化溶液が常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物をさらに含む、上記第1態様～第9態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第11態様：常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物が、加熱により分解してガス化する無機塩である、上記第10態様に記載の製造方法。

・第12態様：常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物が、炭酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1つである、上記第10態様または第11態様に記載の製造方法。

・第13態様：常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物の濃度が、フルフリルアルコール1mोलに対して0.0001～0.004mोलである、上記第10態様～第12態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第14態様：工程1)を大気圧未満の減圧下で行う、上記第1態様～第13態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第15態様：工程2)の加熱を60～200℃で行う、上記第1態様～第14態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第16態様：木質材料が針葉樹材である、上記第1態様～第15態様のいずれか1に記載の製造方法。

・第17態様：木質材料がスギ材またはヒノキ材である、上記第16態様に記載の製造方法。

- ・ 第 18 態様：木質材料を改質するためのフラン誘導体樹脂化溶液であって、
フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含んで成る、フラン誘導体樹脂化溶液。
- ・ 第 19 態様：フラン誘導体樹脂化溶液における溶媒が水媒体である、上記第 18 態様に記載のフラン誘導体樹脂化溶液。
- ・ 第 20 態様：上記第 1 態様～第 17 態様のいずれか 1 に記載の製造方法により改質された木質材料であって、重合したフラン誘導体を少なくとも含んで成る改質木質材料。
- ・ 第 21 態様：木質材料が、床材、デッキ、外壁材、ルーバー、家具、トラックボディ、木塀、ガードレール、外構材および／または楽器に用いられる木質材料である、上記第 20 態様に記載の改質木質材料。

実施例

[0096] [多価アルコールが加熱温度に及ぼす影響の検討 1]

フラン誘導体を用いた改質された木質材料の製造方法において、初期設定温度を 60℃より高くすると、薬剤の歩留まりは高くなる一方で抗膨潤能（ASE）は低下する。そこで、フラン誘導体と多価アルコールとを組合せ、初期設定温度を 60℃より高く設定した場合に抗膨潤能（ASE）に及ぼす影響を検討した。

30重量%のフルフリルアルコール（富士フィルム和光純薬株式会社製）、フルフリルアルコール 1mol に対してポリエチレングリコール 400（三洋化成工業株式会社製）0.05mol、塩化アンモニウム 0.01mol、炭酸アンモニウム 0.0081mol および水を含むフラン誘導体樹脂化溶液に、スギ直方体辺材（30mm×30mm×5mm）を 30hPa 以下の減圧下に 1時間付し、常温下で 24時間浸漬した後に辺材を溶液から取り出し、60℃または 80℃の初期設定温度に 48時間付し、その後、105℃にて 24時間反応させて樹脂化試料を調製した。

フラン誘導体と多価アルコールを含むフラン誘導体樹脂化溶液を用いて製

造した樹脂化試料について算出した抗膨潤能（ASE）を表1に示す。

[0097] [表1]

	加熱温度	抗膨潤能（ASE）
フルフリルアルコール	60℃→105℃	58.1
フルフリルアルコール	80℃→105℃	51.7
フルフリルアルコール +PEG400	60℃→105℃	67.4
フルフリルアルコール +PEG400	80℃→105℃	63.5

表1の結果から、フラン誘導体を単独で用いた場合には、初期設定温度を60℃から80℃に上昇させると抗膨潤能（ASE）が低下した。一方、フラン誘導体と多価アルコールとを組み合わせることにより、加熱温度（初期設定温度）を60℃から80℃に上昇させた場合に、優れた抗膨潤能を木質材料に付与できることが示された。また、加熱温度を上昇できたことにより、木質材料からの樹脂化成分の流脱率は低下した。

したがって、フラン誘導体と多価アルコールを組み合わせることでフラン誘導体樹脂化溶液に配合することにより、改質された木質材料の製造方法における加熱をより高温で行い得ることが示された。

[0098] [多価アルコールが加熱温度に及ぼす影響の検討2]

最終的な加熱温度を105℃から130℃または150℃に変化させた以外は「多価アルコールが加熱温度に及ぼす影響の検討1」と同一の条件で樹脂化試料を調製した。

フラン誘導体と多価アルコールを含むフラン誘導体樹脂化溶液を用いて製造した樹脂化試料について算出した抗膨潤能（ASE）を表2に示す。

[0099]

[表2]

配合成分	加熱温度	抗膨潤能 (ASE)
フルフリルアルコール + PEG 400	60℃→130℃	65.3
フルフリルアルコール + PEG 400	80℃→130℃	62.7
フルフリルアルコール + PEG 400	60℃→150℃	63.7
フルフリルアルコール + PEG 400	80℃→150℃	61.2

表2の結果から、フラン誘導体と多価アルコールとを組み合わせることにより、初期設定温度60℃または80℃から最終的な加熱温度を130℃または150℃に上昇させた場合にも、優れた抗膨潤能を木質材料に付与できることが示された。また、加熱温度をさらに上昇できたことにより、木質材料からの樹脂化成分の流脱率はさらに低下した。

したがって、フラン誘導体と多価アルコールを組み合わせることでフラン誘導体樹脂化溶液に配合することにより、改質された木質材料の製造方法における加熱をより高温で行い得ることが示された。

[0100] [多価アルコールの検討1 (エチレングリコール、プロピレングリコール)]

30重量%のフルフリルアルコール、フルフリルアルコール 1molに対してエチレングリコール0.1もしくは0.2molまたはプロピレングリコール0.05~0.2mol、塩化アンモニウム0.01mol、炭酸アンモニウム0.0081molおよび水を含むフラン誘導体樹脂化溶液に、スギ直方体辺材(30mm×30mm×5mm)を30hPa以下の減圧下に1時間付し、常温下で24時間浸漬した後に辺材を溶液から取り出し、80℃の初期設定温度に48時間付し、その後、105℃にて24時間反応させて樹脂化試料を調製した。

エチレングリコールを用いて調製した樹脂化試料について算出した抗膨潤能(ASE)を表3に示す。

[0101] [表3]

多価アルコール (濃度：フルフリルアルコール 1 mol に対する mol 数)	抗膨潤能 (ASE)
エチレングリコール 0.1 mol	58.6
エチレングリコール 0.2 mol	59.5
プロピレングリコール 0.05 mol	66.6
プロピレングリコール 0.1 mol	63.2
プロピレングリコール 0.2 mol	65.0
エチレングリコール 無配合	58.1

表3の結果から、フラン誘導体に多価アルコールの一種であるエチレングリコールまたはプロピレングリコールを配合することにより、高い初期設定温度処理に付しても木質材料からのフラン誘導体の蒸発が抑制され、より短時間の初期設定温度処理で優れた抗膨潤能を木質材料に付与することが示された。

[0102] [多価アルコールの検討2 (ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール)]

30重量%のフルフリルアルコール、フルフリルアルコール 1 mol に対してジエチレングリコール (株式会社ADEKA製) 0.1もしくは0.2 mol またはジプロピレングリコール (三菱ケミカル株式会社製) 0.05~0.2 mol、塩化アンモニウム 0.01 mol、炭酸アンモニウム 0.0081 mol および水を含むフラン誘導体樹脂化溶液に、スギ直方体辺材 (30 mm × 30 mm × 5 mm) を 30 hPa 以下の減圧下に1時間付し、常温下で24時間浸漬した後に辺材を溶液から取り出し、80℃の初期設定温度に48時間付し、その後、105℃にて24時間反応させて樹脂化試料を調製した。

エチレングリコールを用いて調製した樹脂化試料について算出した抗膨潤能 (ASE) を表4に示す。

[0103]

[表4]

多価アルコール (濃度：フルフリルアルコール 1 mol に 対する mol 数)	抗膨潤能 (ASE)
ジエチレングリコール 0.1 mol	61.4
ジエチレングリコール 0.2 mol	62.4
ジプロピレングリコール 0.05 mol	66.6
ジプロピレングリコール 0.1 mol	63.2
ジプロピレングリコール 0.2 mol	65.0
多価アルコール 無配合	58.1

表4の結果から、フラン誘導体に多価アルコールの一種であるジエチレングリコールまたはジプロピレングリコールを配合することにより、80℃という高い初期設定温度処理に付しても木質材料からのフラン誘導体の蒸発が抑制され、より短時間の初期設定温度処理で優れた抗膨潤能を木質材料に付与することが示された。

[0104] [多価アルコールの検討3 (ポリエチレングリコール200)]

30重量%のフルフリルアルコール、フルフリルアルコール 1 mol に対してポリエチレングリコール200 (三洋化成株式会社製) 0.05または0.1 mol、塩化アンモニウム0.01 mol、炭酸アンモニウム0.0081 mol および水を含むフラン誘導体樹脂化溶液に、スギ直方体辺材 (30 mm × 30 mm × 5 mm) を30 h Pa以下の減圧下に1時間付し、常温下で24時間浸漬した後に辺材を溶液から取り出し、60、70または80℃の初期設定温度に48時間付し、その後、150℃にて8時間反応させて樹脂化試料を調製した。

ポリエチレングリコール200を用いて調製した樹脂化試料について算出した抗膨潤能 (ASE) を表5に示す。

[0105]

[表5]

多価アルコール (濃度：フルフリルアルコール 1 mol に対する mol 数)	加熱温度	抗膨潤能(ASE)
PEG200 0.05 mol	60℃→150℃	66.8
PEG200 0.05 mol	70℃→150℃	63.4
PEG200 0.05 mol	80℃→150℃	62.7
PEG200 0.1 mol	60℃→150℃	65.4
PEG200 0.1 mol	70℃→150℃	62.2
PEG200 0.1 mol	80℃→150℃	62.6
多価アルコール 無配合	60℃→105℃	58.1
多価アルコール 無配合	80℃→105℃	51.7

表5の結果から、フラン誘導体に多価アルコールの一種であるポリエチレングリコール200を配合することにより、60℃または80℃の初期設定温度処理から150℃に加熱して反応させた場合に、より短時間の反応処理で優れた抗膨潤能を木質材料に付与することが示された。

[0106] [多価アルコールの検討4 (ポリエチレングリコール400)]

30重量%のフルフリルアルコール、フルフリルアルコール 1 mol に対してポリエチレングリコール400 (PEG400) 0.05~0.2 mol、塩化アンモニウム0.01 mol、炭酸アンモニウム 0.0081 mol および水を含むフラン誘導体樹脂化溶液に、スギ直方体辺材 (30 mm×30 mm×5 mm) を30 h Pa以下の減圧下に1時間付し、常温下で24時間浸漬した後に辺材を溶液から取り出し、60または80℃の初期設定温度に48時間付し、その後、150℃にて8時間反応させて樹脂化試料を調製した。

PEG400を用いて調製した樹脂化試料について算出した抗膨潤能 (ASE) を表6に示す。

[0107]

[表6]

多価アルコール (濃度：フルフリルアルコール 1 mol に対する mol 数)	加熱温度	抗膨潤能(ASE)
PEG400 0.05 mol	60℃→150℃	62.9
PEG400 0.05 mol	80℃→150℃	61.5
PEG400 0.1 mol	60℃→150℃	61.5
PEG400 0.1 mol	80℃→150℃	63.5
PEG400 0.2 mol	60℃→150℃	63.2
PEG400 0.2 mol	80℃→150℃	63.4
多価アルコール 無配合	60℃→105℃	58.1
多価アルコール 無配合	80℃→105℃	51.7

表6の結果から、フラン誘導体に多価アルコールの一種であるポリエチレングリコール400を配合することによっても、60℃または80℃の初期設定温度処理から150℃に加熱して反応させた場合に、優れた抗膨潤能を木質材料に付与することが示された。

[0108] [フラン誘導体の検討 (5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF))]

20重量%の5-HMF (Combi-Blocks社製)、5-HMF 1 mol に対して多価アルコールの一種であるジプロピレングリコール 0.1 mol または 0.2 mol および水を含むフラン誘導体樹脂化溶液に、スギ直方体辺材 (30 mm × 30 mm × 5 mm) を常温下で24時間浸漬した後、80℃にて3時間乾燥させ、105、120または140℃にて8時間反応させて樹脂化試料を調製した。

各種促進剤を用いて調製した5-HMF樹脂化試料について算出した抗膨潤能 (ASE) を表7に示す。

[0109]

[表7]

多価アルコール (濃度：5-HMF 1 mol に対する mol 数)	加熱温度	抗膨潤能 (ASE)
ジブロピレングリコール 0.1 mol	80℃、3時間→105℃、8時間	81.6
ジブロピレングリコール 0.1 mol	80℃、3時間→120℃、8時間	81.4
ジブロピレングリコール 0.1 mol	80℃、3時間→140℃、8時間	78.8
ジブロピレングリコール 0.2 mol	80℃、3時間→105℃、8時間	78.5
ジブロピレングリコール 0.2 mol	80℃、3時間→120℃、8時間	78.9
ジブロピレングリコール 0.2 mol	80℃、3時間→140℃、8時間	77.7

表7の結果から、フラン誘導体の一種として5-HMFを多価アルコールと組み合わせて使用した場合にも、より短時間の反応処理で優れた抗膨潤能を木質材料に付与することが示された。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明に係る技術は、木質材料の改質用途に利用可能である。例えば、木質材料の改質によって、木質材料を屋外での使用により適したものにする。よって、家具やフローリング等の内装材だけでなく、例えばウッドデッキ等の外構材等、特に屋外で使用される木質材料に対しても本発明を好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 改質された木質材料の製造方法であって、
- 1) 木質材料に、フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含有するフラン誘導体樹脂化溶液を浸透させる工程、ならびに
 - 2) 加熱により、浸透したフラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体を木質材料中で重合させる工程
- を含んで成る、製造方法。
- [請求項2] フラン誘導体樹脂化溶液における溶媒が水媒体である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 多価アルコールが炭素数2～10のアルキレングリコールまたは炭素数2～10のアルキレングリコールが重合したポリアルキレングリコールである、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] アルキレングリコールがエチレングリコールまたはプロピレングリコールである、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項6] ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールが分子量100～10,000のポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] フラン誘導体樹脂化溶液のフラン誘導体と多価アルコールのモル比が1:0.01～1:1である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] フラン誘導体の重合を促進する無機塩が、塩素イオンおよび／または硫酸イオンのアニオンと、アンモニウムイオン、マグネシウムイオンおよび／または水素イオンのカチオンとからなる無機塩である、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項9] フラン誘導体の重合を促進する無機塩の濃度が、フラン誘導体1m o

1 に対して 0.001~0.1 mol である、請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項10] フラン誘導体がフルフリルアルコールであって、フラン誘導体樹脂化溶液が常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物をさらに含む、請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項11] 常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物が、加熱により分解してガス化する無機塩である、請求項 10 に記載の製造方法。

[請求項12] 常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物が、炭酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 10 または 11 に記載の製造方法。

[請求項13] 常温でフルフリルアルコールの重合を抑制する無機塩を含む無機物の濃度が、フルフリルアルコール 1 mol に対して 0.0001~0.004 mol である、請求項 10~12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項14] 工程 1) を大気圧未満の減圧下で行う、請求項 1~13 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項15] 工程 2) の加熱を 60~200℃で行う、請求項 1~14 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項16] 木質材料が針葉樹材である、請求項 1~15 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項17] 木質材料がスギ材またはヒノキ材である、請求項 16 に記載の製造方法。

[請求項18] 木質材料を改質するためのフラン誘導体樹脂化溶液であって、
フラン誘導体、多価アルコール、およびフラン誘導体の重合を促進する無機塩を含んで成る、フラン誘導体樹脂化溶液。

[請求項19] フラン誘導体樹脂化溶液における溶媒が水媒体である、請求項 18 に

記載のフラン誘導体樹脂化溶液。

- [請求項20] 請求項1～17のいずれか1項に記載の製造方法により改質された木質材料であって、重合したフラン誘導体を少なくとも含んで成る改質木質材料。
- [請求項21] 木質材料が、床材、デッキ、外壁材、ルーバー、家具、トラックボディ、木塀、ガードレール、外構材および／または楽器に用いられる木質材料である、請求項20に記載の改質木質材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B27K 3/15</i> (2006.01)i FI: B27K3/15 Z		
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) B27K1/00-9/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/0062276 A1 (TRANSFURANS CHEMICALS) 11 March 2010 (2010-03-11) paragraphs [0001]-[0237], fig. 1-3	1, 8-9, 14-18, 20-21
A	paragraphs [0001]-[0237], fig. 1-3	2-7, 10-13, 19
A	JP 2005-533688 A (WOOD POLYMER TECHNOLOGIES ASA) 10 November 2005 (2005-11-10) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2010-526693 A (KEBONY ASA) 05 August 2010 (2010-08-05) entire text, all drawings	1-21
A	US 2005/0038182 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE) 17 February 2005 (2005-02-17) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2004-512193 A (WOOD POLYMER TECHNOLOGIES ASA) 22 April 2004 (2004-04-22) entire text, all drawings	1-21
A	JP 58-039403 A (NIPPON YUSHI KK) 08 March 1983 (1983-03-08) entire text, all drawings	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 07 March 2023		Date of mailing of the international search report 20 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/002710

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2010/0062276	A1	11 March 2010	EP	2035198 A1
				AT	539864 T
				ES	2380062 T3
				SI	2035198 T1

JP	2005-533688	A	10 November 2005	US	2005/0170165 A1
				entire text, all drawings	
				EP	2042282 A1
				NO	318254 B1
				CA	2493512 A1
				BR	312956 A
				NZ	538392 A
				PL	375047 A1
				CN	1671525 A
				RU	2005104825 A
				AP	2094 A
				AT	424285 T
				DK	1526954 T3
				ES	2323689 T3
				PT	1526954 E
				SI	2042282 T1
				AU	2003247294 A1
MX	PA05001067 A				
CY	1110324 T1				

JP	2010-526693	A	05 August 2010	US	2010/0255212 A1
				entire text, all drawings	
				EP	2155452 A1
				CA	2686950 A1
				CN	101790445 A
				AU	2008251135 A1
				AT	520508 T
RU	2009145035 A				

US	2005/0038182	A1	17 February 2005	EP	1347866 A1
				AU	2035102 A
				CA	2436549 A1
				NZ	526180 A
				CN	1482960 A
CL	2003001165 A1				

JP	2004-512193	A	22 April 2004	US	2004/0028933 A1
				entire text, all drawings	
				EP	1341648 A2
				NO	313183 B1
				AU	2281802 A
				CA	2429578 A1
				BR	114484 A
				NZ	525750 A
				AT	273111 T
				PL	360155 A1
				DK	1341648 T3
				ES	2227311 T3
PT	1341648 E				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/002710

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CN 1469798 A	
		AP 1494 A	
		RU 2003113319 A	
		EE 200300146 A	
		MX PA03003058 A	
<hr/>			
JP 58-039403 A	08 March 1983	(Family: none)	
<hr/>			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B27K 3/15(2006.01)i FI: B27K3/15 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B27K1/00-9/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	US 2010/0062276 A1 (TRANSFURANS CHEMICALS) 11.03.2010 (2010-03-11) [0001]-[0237], 図1-3 [0001]-[0237], 図1-3	1, 8-9, 14-18, 20-21 2-7, 10-13, 19
A	JP 2005-533688 A (ウッド ポリマー テクノロジーズ エーエスエー) 10.11.2005 (2005-11-10) 全文, 全図	1-21
A	JP 2010-526693 A (ケボニー エーエスエー) 05.08.2010 (2010-08-05) 全文, 全図	1-21
A	US 2005/0038182 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE) 17.02.2005 (2005-02-17) 全文, 全図	1-21
A	JP 2004-512193 A (ウッド ポリマー テクノロジーズ エーエスエー) 22.04.2004 (2004-04-22) 全文, 全図	1-21
A	JP 58-039403 A (日本油脂株式会社) 08.03.1983 (1983-03-08) 全文, 全図	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07.03.2023	20.03.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉原 健太 2B 4785 電話番号 03-3581-1101 内線 3237	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002710

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2010/0062276 A1	11.03.2010	EP 2035198 A1 AT 539864 T ES 2380062 T3 SI 2035198 T1	
JP 2005-533688 A	10.11.2005	US 2005/0170165 A1 全文, 全図 EP 2042282 A1 NO 318254 B1 CA 2493512 A1 BR 312956 A NZ 538392 A PL 375047 A1 CN 1671525 A RU 2005104825 A AP 2094 A AT 424285 T DK 1526954 T3 ES 2323689 T3 PT 1526954 E SI 2042282 T1 AU 2003247294 A1 MX PA05001067 A CY 1110324 T1	
JP 2010-526693 A	05.08.2010	US 2010/0255212 A1 全文, 全図 EP 2155452 A1 CA 2686950 A1 CN 101790445 A AU 2008251135 A1 AT 520508 T RU 2009145035 A	
US 2005/0038182 A1	17.02.2005	EP 1347866 A1 AU 2035102 A CA 2436549 A1 NZ 526180 A CN 1482960 A CL 2003001165 A1	
JP 2004-512193 A	22.04.2004	US 2004/0028933 A1 全文, 全図 EP 1341648 A2 NO 313183 B1 AU 2281802 A CA 2429578 A1 BR 114484 A NZ 525750 A AT 273111 T PL 360155 A1 DK 1341648 T3 ES 2227311 T3 PT 1341648 E	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002710

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
		CN 1469798 A	
		AP 1494 A	
		RU 2003113319 A	
		EE 200300146 A	
		MX PA03003058 A	
JP 58-039403 A	08.03.1983	(ファミリーなし)	