

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5703984号
(P5703984)

(45) 発行日 平成27年4月22日 (2015. 4. 22)

(24) 登録日 平成27年3月6日 (2015. 3. 6)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 7 K 5/00 (2006. 01)	B 2 7 K 5/00 G
C 0 8 L 83/06 (2006. 01)	C 0 8 L 83/06
C 0 8 K 5/544 (2006. 01)	C 0 8 K 5/544
C 0 9 D 5/02 (2006. 01)	C 0 9 D 5/02
C 0 9 D 183/04 (2006. 01)	C 0 9 D 183/04

請求項の数 18 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-130007 (P2011-130007)
 (22) 出願日 平成23年6月10日 (2011. 6. 10)
 (65) 公開番号 特開2012-254606 (P2012-254606A)
 (43) 公開日 平成24年12月27日 (2012. 12. 27)
 審査請求日 平成25年8月23日 (2013. 8. 23)

(73) 特許権者 000226666
 日信化学工業株式会社
 福井県越前市北府二丁目17番33号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 若松 正樹
 福井県越前市北府二丁目17番33号 日
 信化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 木材の処理方法及び該処理方法で処理された木材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

皮膜形成能を有するシリコーンエマルジョン組成物〔I〕の硬化物と（F）ホウ素系化合物と（G）硫酸塩とを表面に含むことを特徴とする木材。

【請求項2】

皮膜形成能を有するシリコーンエマルジョン組成物〔I〕の硬化物100質量部に対して、（F）ホウ素系化合物を10～1,500質量部、（G）硫酸塩を10～300質量部の固形分割合で含むことを特徴とする請求項1記載の木材。

【請求項3】

シリコーンエマルジョン組成物〔I〕が、
 （A）1分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも2個含有するオルガノシロキサン：100質量部、
 （B）アミノ基含有オルガノキシシランと酸無水物との反応生成物：0.5～20質量部が水中に乳化分散されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の木材。

【請求項4】

更に、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕が、（C）エポキシ基含有オルガノキシシラン及び/又はその部分加水分解物を（A）成分100質量部に対し1～20質量部含有する請求項3記載の木材。

【請求項5】

更に、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕が、（D）コロイダルシリカ及び/又はボ

リシルセスキオキサンを（Ａ）成分１００質量部に対し１０～５０質量部含有する請求項３又は４記載の木材。

【請求項６】

更に、シリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕が、（Ｅ）硬化触媒を０．５～１０質量部含有する請求項３～５のいずれか１項記載の木材。

【請求項７】

（Ｇ）硫酸塩が、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムのいずれかであることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項記載の木材。

【請求項８】

（Ｆ）ホウ素系化合物が、八ホウ酸二ナトリウム四水和物であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項記載の木材。

10

【請求項９】

ホウ酸換算におけるホウ酸塩の残存量が、ＪＩＳ Ｋ１５７１の溶脱試験後で５kg/m³以上である請求項１～８のいずれか１項記載の木材。

【請求項１０】

（Ａ）１分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも２個含有するオルガノシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）アミノ基含有オルガノキシランと酸無水物との反応生成物：０．５～２０質量部が水中に乳化分散されたシリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕の水を除いた有効成分１００質量部に対して、（Ｆ）ホウ素系化合物を１０～１，５００質量部、（Ｇ）硫酸塩１０～３００質量部の固形分割合で使用し、シリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕と（Ｆ）ホウ素系化合物を含む分散液を木材に塗布、噴霧、浸漬又は減圧もしくは加圧注入処理し、次いで（Ｇ）硫酸塩塗布、噴霧又は浸漬させることを特徴とする木材の処理方法。

20

【請求項１１】

（Ａ）１分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも２個含有するオルガノシロキサン：１００質量部、

（Ｂ）アミノ基含有オルガノキシランと酸無水物との反応生成物：０．５～２０質量部が水中に乳化分散されたシリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕の水を除いた有効成分１００質量部に対して、（Ｆ）ホウ素系化合物を１０～１，５００質量部、（Ｇ）硫酸塩を１０～３００質量部の固形分割合で使用し、（Ｆ）ホウ素系化合物を木材に塗布、噴霧、浸漬又は減圧もしくは加圧注入処理し、次いで（Ｇ）硫酸塩を塗布、噴霧又は浸漬し、更にシリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕を塗布、噴霧又は浸漬させることを特徴とする木材の処理方法。

30

【請求項１２】

更に、シリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕が、（Ｃ）エポキシ基含有オルガノキシラン及び／又はその部分加水分解物を（Ａ）成分１００質量部に対し１～２０質量部含有する請求項１０又は１１記載の木材の処理方法。

【請求項１３】

更に、シリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕が、（Ｄ）コロイダルシリカ及び／又はポリリシルセスキオキサンを（Ａ）成分１００質量部に対し１０～５０質量部含有する請求項１０～１２のいずれか１項記載の木材の処理方法。

40

【請求項１４】

更に、シリコンエマルジョン組成物〔Ｉ〕が、（Ｅ）硬化触媒を０．５～１０質量部含有する請求項１０～１３のいずれか１項記載の木材の処理方法。

【請求項１５】

（Ｇ）硫酸塩が、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムのいずれかであることを特徴とする請求項１０～１４のいずれか１項記載の処理方法。

【請求項１６】

（Ｆ）ホウ素系化合物が、八ホウ酸二ナトリウム四水和物であることを特徴とする請求項１０～１５のいずれか１項記載の処理方法。

50

【請求項 17】

請求項 10 ~ 16 のいずれか 1 項記載の処理方法で処理された木材。

【請求項 18】

ホウ酸換算におけるホウ酸塩の残存量が、JIS K 1571 の溶脱試験後で 5 kg / m³ 以上である請求項 17 記載の木材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋してゴム質の皮膜を形成するシリコンエマルジョンに、ホウ素系化合物及び硫酸塩を木材処理に使用することを特徴とする木材の処理方法及び該処理方法で得られた木材に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ホウ素系化合物は、木材の抗菌、防蟻剤として安全で長期的安定剤として広く世界中に使われている。しかし、水溶性が高いため、屋外で風雨に曝されると容易に木材からの溶脱が起こり、屋外用途での長期の使用は困難であった。

【0003】

上記問題を解決するため、特開 2007 - 51236 号公報（特許文献 1）では、シリコンエマルジョンにホウ素系化合物を添加混合して、木材に表面処理、浸漬処理又は減圧もしくは加圧注入処理をする方法が提案されている。

20

【0004】

また、特開平 10 - 323807 号公報（特許文献 2）では、ホウ酸とコロイダルシリカ、キトサンに加えて酢酸マグネシウムと水酸化マグネシウムを木材に処理してホウ素を固定化する方法が提案されている。

【0005】

しかし、いずれの方法でもある程度の効果は得られるものの、満足できるレベルではなく、ホウ素系化合物の溶脱に加え、木材の外観や性能を変えることなく、屋外で使用可能な処理剤はなかった。

【0006】

また、ホウ素系化合物に加えて、酢酸亜鉛や塩化亜鉛を添加する方法もあるが、酢酸亜鉛は酢酸臭を発生して不快感を与えるおそれがあり、塩化亜鉛は木材が黒色に変化してしまうおそれがあり、必ずしも好ましくなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2007 - 51236 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 323807 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

40

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ホウ素系化合物の水による溶脱性を大幅に改良でき、木材の外観や性能を変えることなく、屋外で使用可能な木材の処理方法及び該処理方法で処理された木材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達するために鋭意検討を行った結果、皮膜形成能を有するシリコンエマルジョン組成物〔I〕と、（F）ホウ素系化合物及び（G）硫酸塩を木材へ処理することによって、木材の外観や性能を変えることなく、更に、良好な撥水性、吸水防止性、寸法安定性、防蟻性、抗菌性の付与が可能で、ホウ素系化合物の水による溶脱性をも改良可能であることを見出し、本発明をなすに至った。

50

【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、下記の木材の処理方法及び該処理方法で処理された木材を提供する。

請求項 1 :

皮膜形成能を有するシリコンエマルジョン組成物〔 I 〕の硬化物と（ F ）ホウ素系化合物と（ G ）硫酸塩とを表面に含むことを特徴とする木材。

請求項 2 :

皮膜形成能を有するシリコンエマルジョン組成物〔 I 〕の硬化物 1 0 0 質量部に対して、（ F ）ホウ素系化合物を 1 0 ~ 1 , 5 0 0 質量部、（ G ）硫酸塩を 1 0 ~ 3 0 0 質量部の固形分割合で含むことを特徴とする請求項 1 記載の木材。

10

請求項 3 :

シリコンエマルジョン組成物〔 I 〕が、
（ A ） 1 分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも 2 個含有するオルガノシロキサン： 1 0 0 質量部、
（ B ）アミノ基含有オルガノキシシランと酸無水物との反応生成物： 0 . 5 ~ 2 0 質量部が水中に乳化分散されたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の木材。

請求項 4 :

更に、シリコンエマルジョン組成物〔 I 〕が、（ C ）エポキシ基含有オルガノキシシラン及び / 又はその部分加水分解物を（ A ）成分 1 0 0 質量部に対し 1 ~ 2 0 質量部含有する請求項 3 記載の木材。

20

請求項 5 :

更に、シリコンエマルジョン組成物〔 I 〕が、（ D ）コロイダルシリカ及び / 又はポリシルセスキオキサンを（ A ）成分 1 0 0 質量部に対し 1 0 ~ 5 0 質量部含有する請求項 3 又は 4 記載の木材。

請求項 6 :

更に、シリコンエマルジョン組成物〔 I 〕が、（ E ）硬化触媒を 0 . 5 ~ 1 0 質量部含有する請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載の木材。

請求項 7 :

（ G ）硫酸塩が、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムのいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の木材。

30

請求項 8 :

（ F ）ホウ素系化合物が、八ホウ酸二ナトリウム四水和物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の木材。

請求項 9 :

ホウ酸換算におけるホウ酸塩の残存量が、 J I S K 1 5 7 1 の溶脱試験後で 5 k g / m³ 以上である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の木材。

請求項 1 0 :

（ A ） 1 分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも 2 個含有するオルガノシロキサン： 1 0 0 質量部、
（ B ）アミノ基含有オルガノキシシランと酸無水物との反応生成物： 0 . 5 ~ 2 0 質量部が水中に乳化分散されたシリコンエマルジョン組成物〔 I 〕の水を除いた有効成分 1 0 0 質量部に対して、（ F ）ホウ素系化合物を 1 0 ~ 1 , 5 0 0 質量部、（ G ）硫酸塩 1 0 ~ 3 0 0 質量部の固形分割合で使用し、シリコンエマルジョン組成物〔 I 〕と（ F ）ホウ素系化合物を含む分散液を木材に塗布、噴霧、浸漬又は減圧もしくは加圧注入処理し、次いで（ G ）硫酸塩塗布、噴霧又は浸漬させることを特徴とする木材の処理方法。

40

請求項 1 1 :

（ A ） 1 分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも 2 個含有するオルガノシロキサン： 1 0 0 質量部、
（ B ）アミノ基含有オルガノキシシランと酸無水物との反応生成物： 0 . 5 ~ 2 0 質量部が水中に乳化分散されたシリコンエマルジョン組成物〔 I 〕の水を除いた有効成分 1 0

50

0質量部に対して、(F)ホウ素系化合物を10～1,500質量部、(G)硫酸塩を10～300質量部の固形分割合で使用し、(F)ホウ素系化合物を木材に塗布、噴霧、浸漬又は減圧もしくは加圧注入処理し、次いで(G)硫酸塩を塗布、噴霧又は浸漬し、更にシリコンエマルジョン組成物〔I〕を塗布、噴霧又は浸漬させることを特徴とする木材の処理方法。

請求項12：

更に、シリコンエマルジョン組成物〔I〕が、(C)エポキシ基含有オルガノキシラン及び/又はその部分加水分解物を(A)成分100質量部に対し1～20質量部含有する請求項10又は11記載の木材の処理方法。

請求項13：

更に、シリコンエマルジョン組成物〔I〕が、(D)コロイダルシリカ及び/又はポリシルセスキオキサンを(A)成分100質量部に対し10～50質量部含有する請求項10～12のいずれか1項記載の木材の処理方法。

請求項14：

更に、シリコンエマルジョン組成物〔I〕が、(E)硬化触媒を0.5～10質量部含有する請求項10～13のいずれか1項記載の木材の処理方法。

請求項15：

(G)硫酸塩が、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムのいずれかであることを特徴とする請求項10～14のいずれか1項記載の処理方法。

請求項16：

(F)ホウ素系化合物が、八ホウ酸二ナトリウム四水和物であることを特徴とする請求項10～15のいずれか1項記載の処理方法。

請求項17：

請求項10～16のいずれか1項記載の処理方法で処理された木材。

請求項18：

ホウ酸換算におけるホウ酸塩の残存量が、JIS K1571の溶脱試験後で5kg/m³以上である請求項17記載の木材。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、皮膜形成能を有するシリコンエマルジョン組成物とホウ素系化合物と硫酸塩により木材を処理することにより、木材の外観や性能を変えことなく、更に良好な撥水性、吸水防止性、寸法安定性、防蟻性、抗菌性の木材への付加が可能となる。その上、ホウ素系化合物の水による溶脱性をも大幅に改良可能となる。

【0012】

また、本発明によれば、シロアリは勿論、カンザイシロアリによる被害を防止できる効果を与える。即ち、日本古来のシロアリは床下等の湿った環境でしか生息できないが、アメリカカンザイシロアリに代表される外来種は、木材の水分のみで生息できるため、最近では床下以外からの木材被害も急増している。これに対し、本発明により、ホウ素系化合物の水による溶脱性が改良され、特に木材中のホウ酸当量(BAE)として知られるホウ酸換算のホウ酸塩の残存量がJIS K1571の溶脱試験後で5kg/m³以上であれば、床下のみならず、雨水に晒される屋外に使用した場合、カンザイシロアリ等の外来種による木材被害を防止できる効果がある。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の処理方法は、木材を皮膜形成能を有するシリコンエマルジョン組成物〔I〕とホウ素系化合物と硫酸塩により処理することを特徴とする木材の処理方法である。皮膜形成能を有するシリコンエマルジョン組成物〔I〕として特に、

(A)1分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも2個含有するオルガノシロキサン：100質量部、

(B)アミノ基含有オルガノキシランと酸無水物との反応生成物：0.5～20質量部

10

20

30

40

50

、
 (C) エポキシ基含有オルガノキシシラン及び/又はその部分加水分解物：0～20質量部、

(D) コロイダルシリカ及び/又はポリシルセスキオキサン：0～50質量部、

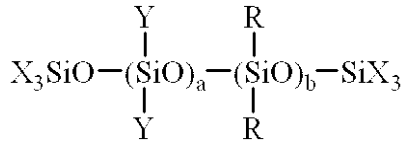
(E) 硬化触媒：0～10質量部

が水中に乳化分散されたシリコーンエマルジョン組成物であることが好ましい。

【0014】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも2個含有するものであり、下記一般式で示されるものが好ましい。

【化1】



[ここで、Rは同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基、Xは同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基又はヒドロキシル基、YはX又は-[O-Si(X)₂]_c-Xで示される同一又は異種の基で、X及びY中の少なくとも2個はヒドロキシル基である。aは0～1,000の正数、bは100～10,000の正数、cは1～1,000の正数である。]

【0015】

ここで、Rは同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、フェニル、トリル、ナフチル基等が挙げられるが、好ましくはメチル基である。Xは同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基又はヒドロキシル基であり、具体的にはヒドロキシル基以外に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、フェニル、トリル、ナフチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、テトラデシルオキシ基等が挙げられる。YはX又は-[O-Si(X)₂]_c-Xで示される同一又は異種の基であり、aは1,000より大きくなると得られる皮膜の強度が不十分となるので、0～1,000の正数、好ましくは0～200の正数とされ、bは100未満では皮膜の柔軟性が乏しいものとなり、10,000より大きいとその引き裂き強度が低下するので、100～10,000の正数、好ましくは1,000～5,000の正数とされ、cは1～1,000の正数とされる。また、架橋性の面から1分子中に少なくとも2個、好ましくは2～4個のヒドロキシル基を有する必要がある。

【0016】

このようなオルガノポリシロキサンの具体例としては、下記のものなどが挙げられる。

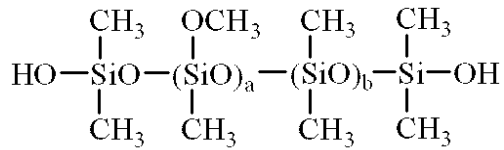
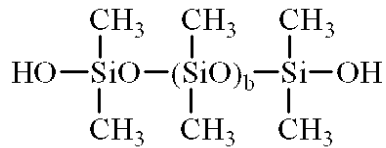
10

20

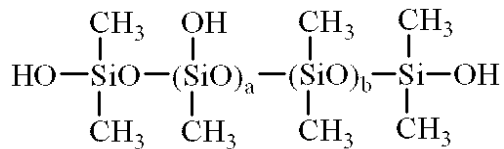
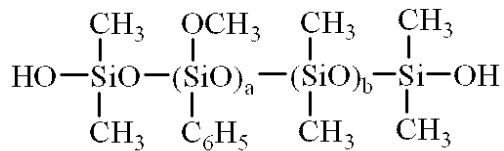
30

40

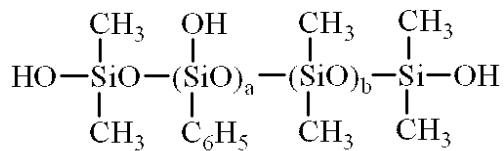
【化 2】



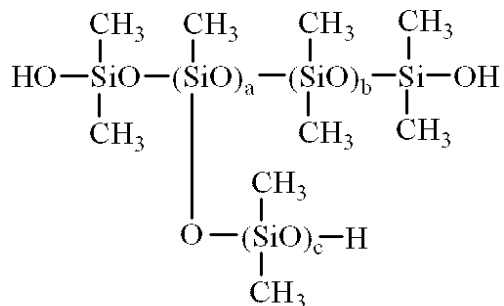
10



20



30



40

(上記式中、a、b、cは上記と同じである。)

【0017】

このようなオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって合成することができる。例えば、金属水酸化物のような触媒存在下にオクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンと、 γ -ジヒドロキシシロキサンオリゴマー等を平衡化反応させることにより得られる。また、この(A)成分はエマルジョンの形態で使用されることが好ましいので、このものは公知の乳化重合法でエマルジョンとすればよく、従ってこれは予め環状シロキサンあるいは γ -ジヒドロキシシロキサンオリゴマー、 β -ジアルコキシシロキサンオリゴマー、アルコキシシラン等をアニオン系界面活性剤あるいはカチオン系界面活性剤を用いて水中に乳化分散させた後、必要に応じて酸、アルカリ性物質等の触媒を

50

添加して重合反応を行うことにより容易に合成することができる。

【0018】

ここで、上記アニオン系界面活性剤あるいはカチオン系界面活性剤としては、特に制限はないが、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキルアミン塩酸塩、アルキルアミン酢酸塩等が例示される。この使用量としては、シロキサン量の0.1～20質量%程度である。

【0019】

また、酸、アルカリ性物質等の触媒としては、硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、ギ酸、乳酸、トリフルオロ酢酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等が例示され、これらは触媒量とすることができる。なお、界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、アルキルリン酸等の酸性物質を使用する場合には、触媒を用いる必要はない。

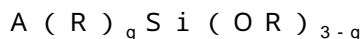
10

【0020】

(B)成分であるアミノ基含有オルガノキシシランと酸無水物との反応生成物は、シリコーン皮膜と基材である木材との密着性を向上させるための成分であり、アミノ基含有アルコキシシランとジカルボン酸無水物とを反応させたものであることが好ましい。

【0021】

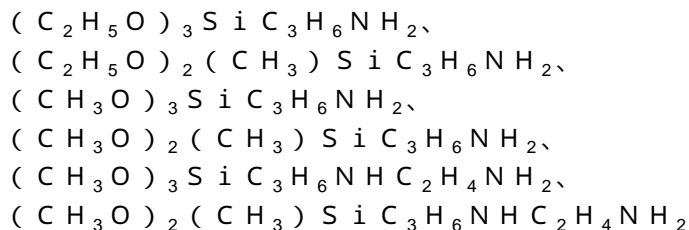
ここで、原料であるアミノ基含有アルコキシシランは、下記一般式



[式中、Rは前記と同じ、Aは式 $-R^1(NHR^1)_hNHR^2$ (式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数1～6のメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン基等のアルキレン基などの2価炭化水素基、 R^2 はR又は水素原子、hは0～6の整数である。)で表されるアミノ含有基、gは0、1又は2である。]

20

で表されるものを用いることができ、具体的には下記のもの挙げられる。



30

【0022】

上記アミノ基含有オルガノキシシランと反応させるためのジカルボン酸無水物としては、例えば、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、グルタル酸無水物、イタコン酸無水物等を挙げることができる。これらの中でもマレイン酸無水物が好ましい。

【0023】

アミノ基含有オルガノキシシランと酸無水物との反応は、アミノ基/酸無水物(モル比)が0.5～2、特に0.8～1.5となるような上記両者の配合比により、必要に応じて親水性有機溶剤中で室温あるいは加温下に混合することで容易に実施することができる。このときの親水性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が例示される。また、親水性有機溶剤の使用量としては、反応生成物量の0～100質量%程度である。

40

【0024】

(B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.5～20質量部が好ましく、0.5質量部より少ないと木材との密着性効果が弱くなる場合があり、20質量部より多いと皮膜が硬くて脆いものとなる場合がある。より好ましくは1～10質量部である。

【0025】

なお、上述したように、親水性有機溶剤を用いてアミノ基含有オルガノキシシランと酸

50

無水物との反応を行った場合、(B)成分は上記反応液をそのまま用いてもよいし、溶剤を除いてから用いてもよい。

【0026】

(C)成分であるエポキシ基含有オルガノキシラン及び/又はその部分加水分解物は、シリコーン皮膜と基材との密着性を向上させるための成分であり、エポキシ基含有オルガノキシランとして、具体的には -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、 -グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0027】

(C)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0~20質量部が好ましく、20質量部より多いと皮膜が硬くて脆いものとなる場合がある。好ましくは0~10質量部である。配合する場合は1質量部以上であることが好ましい。

【0028】

(D)成分であるコロイダルシリカ及び/又はポリシルセスキオキサンは、皮膜補強剤として添加するものであり、具体的にはコロイダルシリカ、トリメトキシメチルシランの加水分解縮合物であるポリメチルシルセスキオキサン等が挙げられる。

【0029】

コロイダルシリカとしては、市販のものを使用することも可能で、その種類に制限はないが、ナトリウム、アンモニウム、アルミニウム等で安定化したものでよく、具体的にはスノーテックス(日産化学工業(株)製)、ルドックス(デュポン社製)、シリカドール(日本化学工業(株)製)、アデライトAT(旭電化学工業(株)製)、カタロイドS(触媒化成工業(株)製)等の市販品が挙げられる。

【0030】

ポリメチルシルセスキオキサンとしては、界面活性剤水溶液に縮合触媒として硫酸等の酸、又は水酸化カリウム等のアルカリ化合物を添加し、更にトリメトキシメチルシランを滴下、攪拌することにより得られたポリメチルシルセスキオキサンを含有した乳化物を用いることができる。この際、ポリシルセスキオキサンの架橋度を調整するためにアルコキシトリアルキルシラン、ジアルコキシジアルキルシラン、テトラアルコキシシラン等を添加することは差し支えない。また、ポリシルセスキオキサンの反応性を高めるためにビニルシラン、エポキシシラン、アクリルシラン、メタクリルシラン等を添加することも差し支えない。

【0031】

また、上記(D)成分の平均粒子径は2~200nm、特に5~100nmが好適である。本発明において、平均粒子径は、BET法により測定した値である。

【0032】

なお、(D)成分の配合量は(A)成分100質量部に対して0~50質量部が好ましく、50質量部より多いとシリコーン皮膜が硬くて脆いものとなる場合がある。好ましくは0~30質量部であり、配合する場合は10質量部以上50質量部以下、特に10質量部以上30質量部以下とすることが好ましい。

【0033】

(E)成分である硬化触媒は、本発明の組成物の成分を縮合反応により、素早く架橋硬化させるために配合するものであり、具体的にはジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジパーサテート、ジオクチルスズジアセテート、ジブチルスズビスオレイルマレート、オクチル酸スズ、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸鉄等の有機酸金属塩、n-ヘキシルアミン、グアニジン等のアミン化合物等を挙げることができる。

【0034】

なお、これらの硬化触媒は、水溶性である場合を除き、予め界面活性剤を用いて水中に乳化分散したエマルジョンの形態にしておくことが望ましい。

10

20

30

40

50

【0035】

この(E)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0~10質量部が好ましく、10質量部を超えると不揮発分として皮膜中に残存する触媒成分が皮膜特性を阻害する場合がある。より好ましい範囲は0~5質量部であり、配合する場合は0.5質量部以上とすることが好ましい。

【0036】

本発明のシリコーンエマルジョン組成物〔I〕のコーティング皮膜の特性を更に向上させるために、本発明を逸脱しない範囲でシランカップリング剤やシリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリコーン樹脂パウダー等を添加配合することは任意である。シランカップリング剤としては、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、シアノ基等を含有する各種のものが挙げられる。シリコーン樹脂としては、トリアルキルシロキシポリシリケート等が挙げられ、シリコーンオイルとしては、ジヒドロキシアルキルポリシロキサン、アルキルポリシロキサン等が挙げられ、シリコーン樹脂パウダーとしては、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー等が挙げられる。

10

【0037】

なお、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕に、各種の増粘剤、顔料、染料、浸透剤、帯電防止剤、消泡剤、難燃剤、抗菌剤、撥水剤等を適宜配合することは任意である。

【0038】

シリコーンエマルジョン組成物〔I〕の調製(乳化分散)方法は、特に限定されないが、(A)成分攪拌下で、(B)、(C)、(D)、(E)成分を添加し、30分~1時間攪拌を継続する。

20

得られたシリコーンエマルジョン組成物〔I〕中の有効成分乃至固形分量は、35~60質量%、特に40~55質量%であることが好ましい。

【0039】

(F)ホウ素系化合物としては、ホウ酸、硼砂、八ホウ酸二ナトリウム四水和物($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル等のホウ酸トリアルキルなどが挙げられるが、硼砂、八ホウ酸二ナトリウム四水和物等のホウ酸アルカリ金属塩が好ましく、八ホウ酸二ナトリウム四水和物が特に好ましい。

【0040】

30

(F)成分の処理量は固形分比で、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕の水を除いた有効成分100質量部に対して10~1,500質量部が好ましく、更に好ましくは40~1,300質量部である。好ましい範囲の場合、吸水性、耐候性、防腐蚀性、防蟻性、乾燥性に特に優れる。

なお、(F)ホウ素系化合物は木材内部まで浸透するのに対して、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕は木材表面近くで膜を形成する。従って、木材の大きさによって適正比率は異なり、後述するJIS K1571に使用する木材サイズ(2cm×2cm×1cm)の場合は、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕100質量部に対して、(F)ホウ素系化合物は10~300質量部程度となるが、例えば10cm×10cm×100cmのようなサイズの場合は、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕100質量部に対して、(F)ホウ素系化合物は1,200~1,300質量部程度となり、大サイズになれば、(F)ホウ素系化合物の量に対するシリコーンエマルジョン組成物〔I〕の量が少量であっても前記性能が発揮できる。

40

【0041】

(G)硫酸塩としては、水溶性であれば特に限定されないが、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等が挙げられる。

【0042】

(G)成分の処理量は固形分比で、シリコーンエマルジョン組成物〔I〕の水を除いた有効成分100質量部に対して5~300質量部が好ましく、更に好ましくは10~100質量部である。好ましい範囲の場合、吸水性、耐候性、防腐蚀性、防蟻性、乾燥性に特に

50

優れる。

【0043】

本発明の木材の処理方法において、処理可能な木材については特に制限がなく、各種の木材類、例えば無垢材、合板、単板積層板、LVL、パーティクルボード材等を用いることができる。

【0044】

本発明の木材の処理方法は、以下のいずれかの方法が好ましい。即ち、使用直前に混合した(F)成分とシリコンエマルジョン組成物(I)を該木材に塗布、浸漬又は減圧もしくは加圧注入処理し、更にその後(G)成分を木材に塗布又は浸漬させる方法、(F)成分を木材に塗布、浸漬又は減圧もしくは加圧注入処理し、その後(G)成分を該木材に塗布又は浸漬させ、更にその後シリコンエマルジョン組成物(I)を木材に塗布又は浸漬させる方法である。

10

【0045】

ここで、浸漬する場合、浸漬時間は浸漬総時間5分～3時間とすることが好ましく、処理量は乾燥質量で5～60kg/m³、特に10～30kg/m³とすることが好ましい。この場合、上記処理量は、減圧、常圧等の処理方法、処理液の濃度などにより調節することができる。また、塗布する場合の処理量も、乾燥質量で5～60kg/m³、特に10～30kg/m³とすることが好ましい。

【0046】

また、シリコンエマルジョン組成物(I)と、(F)ホウ素系化合物と(G)硫酸塩を塗布、浸漬あるいは減圧もしくは加圧注入処理する方法についても特に制限はなく、刷毛塗り、ロールコート、スプレー塗布等の表面処理や浸漬処理、減圧もしくは加圧注入処理等の公知の方法により行うことができる。その後、常温で乾燥させることにより硬化皮膜が形成される。常温から150℃程度に加熱することにより硬化が促進され、処理時間が短縮される。形成された硬化皮膜はゴム質を有するものである。

20

【0047】

本発明において、上記の方法により処理した木材中のホウ酸当量(BAE)として知られるホウ酸換算におけるホウ酸塩の残存量は、後述するJIS K 1571の溶脱試験後で5kg/m³以上が好ましく、5～20kg/m³であることがより好ましい。5kg/m³以上であると、JIS K 1571の防蟻性能室内試験後における質量減少率が、その理想とされる3%以下に抑えられる。(F)成分であるホウ素系化合物単独、あるいは(F)成分とシリコンエマルジョン組成物(I)を併用することでも、ある程度のホウ酸当量(BAE)の残存は可能であったが、溶脱試験後で5kg/m³以上のホウ酸当量(BAE)の残存を達成することはできなかった。しかし、(G)成分である硫酸塩を併用することで、5kg/m³以上を達成することが可能となったものである。(F)ホウ素系化合物は、(G)硫酸塩と反応して水に難溶性のホウ酸化合物を木材表面に形成する。これにより、ホウ素系化合物の溶脱を防止することができる。

30

【0048】

更に、本発明で形成された硬化皮膜は、吸水防止性、ゴム質であるため基材への追随性が良好であるので、クラック等も起こりづらく、雨水等の水によるホウ素系化合物の溶脱防止効果を更に向上させることが可能となる。また更に、本発明で形成された硬化皮膜は、高い撥水性、吸水防止性を保持しながら空気透過性を発揮するため、木材本来が持つ通気性等の性質を損なわせることがない。

40

【実施例】

【0049】

以下、製造例、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、部及び%はそれぞれ質量部、質量%を示す。

【0050】

[製造例1]

50

オクタメチルシクロテトラシロキサン 498 g、トリエトキシフェニルシラン 2 g、10%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液 50 g 及び 10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 50 g を 2 リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモミキサーで均一に乳化した後、水 400 g を徐々に加えて希釈し、圧力 300 kgf/cm² で高圧ホモジナイザーに 2 回通し、均一な白色エマルジョンを得た。このエマルジョンを攪拌装置、温度計、還流冷却器の付いた 2 リットルのガラスフラスコに移し、50℃ で 24 時間重合反応を行った後、10℃ で 24 時間熟成してから 10%炭酸ナトリウム水溶液 12 g で pH 6.2 に中和した。このエマルジョンは 105℃ で 3 時間乾燥後の不揮発分が 45.4% で、エマルジョン中のオルガノポリシロキサンは非流動性の軟ゲル状のものであり、平均組成が $[(CH_3)_2SiO_{2/2}] / [(C_6H_5)SiO_{3/2}] = 100 / 0.1$ (モル比) で表される末端が水酸基封鎖されたものであった。このようにして (A) 成分を 44.4% 含有するエマルジョン組成物 [A-1] を得た。

10

【0051】

[製造例 2]

オクタメチルシクロテトラシロキサン 500 g、10%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液 50 g 及び 10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 50 g を 2 リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモミキサーで均一に乳化した後、水 400 g を徐々に加えて希釈し、圧力 300 kgf/cm² で高圧ホモジナイザーに 2 回通し、均一な白色エマルジョンを得た。このエマルジョンを攪拌装置、温度計、還流冷却器の付いた 2 リットルのガラスフラスコに移し、50℃ で 24 時間重合反応を行った後、10℃ で 24 時間熟成してから 10%炭酸ナトリウム水溶液 12 g で pH 6.2 に中和した。このエマルジョンは 105℃ で 3 時間乾燥後の不揮発分が 45.5% で、エマルジョン中のオルガノポリシロキサンは HO-[$(CH_3)_2SiO$]_n-H で表され、粘度 1,000 Pa·s 以上の生ゴム状のものであった。このようにして (A) 成分を 44.5% 含有するエマルジョン組成物 [A-2] を得た。

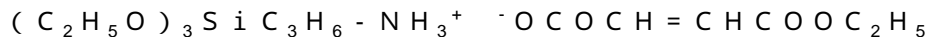
20

【0052】

[製造例 3]

マレイン酸無水物 154 g をエタノール 500 g に溶解した後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 346 g を室温下、1 時間で滴下し、更に 80℃ でエタノール還流下、24 時間反応を行い、淡黄色透明な (B) 成分を 50% 含有する溶液 [B-1] を得た。この溶液は、105℃ で 3 時間乾燥後の不揮発分が 45.1% であり、溶液中の反応生成物は IR、GC、NMR、GCMS 等の機器分析を行ったところ、約 60% が下記式で示されるものの混合物であり、残りの約 40% がそれらから誘導されたオリゴマーであった。

30



【0053】

[製造例 4]

ジオクチルスズジラウレート 300 g とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (EO10 モル付加物) 50 g を 2 リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモミキサーで均一に混合した後、水 650 g を徐々に加えて水中に乳化分散させ、次いで、圧力 300 kgf/cm² で高圧ホモジナイザーに 2 回通し、(E) 成分を 30% 含有するエマルジョン [E-1] を得た。

40

【0054】

[製造比較例 1]

温度計、攪拌装置、還流冷却器及び滴下ロートを備えた反応容器に反応型乳化剤 (アデカリアソープ SE-10N、旭電化工業 (株) 製) 2.0 g と水 342.1 g を加え、温度を 75℃ に昇温した。一方、水 244.5 g に、反応型乳化剤 (アデカリアソープ SE-10N) 2.0 g を加えて溶解し、これにアクリル酸 2-エチルヘキシル 230 g、スチレン 230 g、グリシジルメタクリレート 19 g 及びメタクリル酸 12.5 g の不飽和

50

モノマー混合物を添加攪拌し、よく乳化してからこれを滴下ロートに入れた。次に、このモノマー混合物の5%を反応容器に移し、重合開始剤として0.5gの過硫酸カリウムを加えて80℃に昇温してから10分間保持した後、残りのモノマー混合物の乳化物と3%の過硫酸カリウム水溶液50.0gとを3時間かけて反応容器に均一滴下した。滴下終了後、80℃で1時間熟成反応を行った。次いで、室温に冷却し、アンモニア水3.5gを加えて中和し、固形分濃度が45%のエマルジョン組成物[A-3]を得た。

【0055】

<シリコンエマルジョン組成物>

表1で示す純分配合組成で、(C)成分としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン[C-1]、(D)成分としてコロイダルシリカ(日産化学工業(株)製スノーテックスC:有効成分20%、平均粒子径10~20nm)[D-1]を用いて各シリコンエマルジョン組成物を得た。

【0056】

【表1】

シリコンエマルジョン組成物		EM-1	EM-2	EM-3	EM-4	EM-5	EM-6
成分配合組成部	(A)成分	[A-1]	100		100		100
		[A-2]		100		100	
		[A-3]					
	(B)成分	[B-1]	5	7	20	0.5	0.5
	(C)成分	[C-1]	5	7		20	2
	(D)成分	[D-1]	15				20
	(E)成分	[E-1]	1	5	1	1	

【0057】

<試験片作製>

[実施例1~5]シリコンエマルジョン+ホウ酸塩 硫酸亜鉛

U.S.Borax社製のTimborとよばれるホウ酸塩化合物($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)をイオン交換水で6%水溶液とした。また、表1で得られたシリコンエマルジョン組成物を有効成分が11.2%となるようにイオン交換水で希釈した。ホウ酸塩化合物6%水溶液100部とシリコンエマルジョン組成物(有効成分11.2%)100部の混合液に、1.4cm×3cm×3cm(木口面が1.4cm×3cm)の杉辺材3個と2cm×2cm×1cm(木口面が2cm×2cm)の杉辺材9個を-93kPaの減圧下で2時間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で3日間養生した後、105℃で1時間乾燥させた。その後、10%硫酸亜鉛水溶液に常圧で20秒間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で1日間養生し、105℃で24時間乾燥させ、改質木材を得た。1.4cm×3cm×3cmの杉辺材3個は吸水性確認試験に使用し、2cm×2cm×1cmの杉辺材9個はホウ酸残存量の測定に使用した。得られた改質木材を用いて吸水率、ホウ酸の残存量を下記に示す方法で評価した。木材への処理量比及び各試験結果を表2に示す。なお、木材への処理量は、一工程毎に乾燥質量を測定したものであり、表2の処理量は固形分質量比で記載した。

【0058】

<吸水性確認試験>

得られた試験片を水中に全面浸漬し、24時間後に取り出して下記計算式(1)で吸水率を測定し、3つの試験片の平均値をもって吸水率とした。

$$\text{吸水率} = [(W - W_0) / W_0] \times 100 (\%) \cdots (1)$$

W₀: 水浸漬前の試験片の質量(g)

W: 水浸漬完了直後の試験片の質量(g)

【0059】

<試験片中のホウ酸塩残存量(B量)測定方法>

10

20

30

40

50

得られた試験片を使用して、JIS K 1571に準じて下記に示すように溶脱試験を行い、ホウ酸換算におけるホウ酸塩残存量を測定した。

各試験片9個を1組として、500mLビーカーに入れ、試験体容積の10倍量の脱イオン水を加え、試験体を水面下に沈めた。マグネチックスターラーを用い、温度25で回転子を毎分400～450回転させ、8時間攪拌し、溶脱した後、直ちに軽く試験体表面の水切りを行った。続いて温度60の循環式乾燥器中に16時間静置し、揮発分を揮発させた。以上の操作を交互に10回繰り返した。

木材試験片をテフロン(登録商標)ビーカーに入れ、3%硝酸水を50mL加えてホットプレート(200)で2時間加熱した。冷却後、水を加えて50mLに定容した。この操作を5回繰り返し、それぞれのB量をICP分析装置により測定し、その合計量を木材中のホウ酸塩残存量とした。サンプル9個の平均値をもって残存量とした。

10

【0060】

[実施例6,7]シリコーンエマルジョン+ホウ酸塩 硫酸亜鉛

Timborの水溶液濃度を実施例6は1.5%に、実施例7は15%にし、実施例6ではシリコーンエマルジョン組成物EM-1 100部と上記のTimbor水溶液100部の混合液に、実施例7ではシリコーンエマルジョン組成物EM-1 100部と上記のTimbor水溶液200部の混合液に変更して、木材への処理量を変えた以外は、実施例1～5と同様に試験片を作製し、試験を実施した。木材への処理量比及び各試験結果を表2に示す。

【0061】

20

[実施例8,9]シリコーンエマルジョン+ホウ酸塩 硫酸亜鉛

硫酸亜鉛の水溶液濃度を実施例8は0.5%に、実施例9は15%に変更して、木材への処理量を変えた以外は、実施例1～5と同様に試験片を作製し、試験を実施した。なお、シリコーンエマルジョン組成物はEM-1を使用した。木材への処理量比及び各試験結果を表2に示す。

【0062】

[実施例10]ホウ酸塩 硫酸亜鉛 シリコーンエマルジョン

実施例1～5と同様の木材片をU.S.Borax社製のTimborとよばれるホウ酸塩化合物($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)をイオン交換水で3%に希釈した水溶液に-93kPaの減圧下で2時間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で3日間養生した後、105で1時間乾燥させた。その後、10%硫酸亜鉛水溶液に常圧で20秒間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で30分養生した後、105で1時間乾燥させた。更にその後、表1で得られたシリコーンエマルジョン組成物EM-1(有効成分10%)に常圧で20秒間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で1日間養生し、105で24時間乾燥させ、改質木材を得た。これらを用いて実施例1～5と同様の試験を実施した。木材への処理量比及び各試験結果を表2に示す。

30

【0063】

[実施例11]ホウ酸塩 硫酸亜鉛 シリコーンエマルジョン(全て常温乾燥)

実施例1～5と同様の木材片をU.S.Borax社製のTimborとよばれるホウ酸塩化合物($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)をイオン交換水で3%に希釈した水溶液に-93kPaの減圧下で2時間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で3日間養生乾燥した。その後、10%硫酸亜鉛水溶液に常圧で20秒間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で1日間乾燥した。更にその後、表1で得られたシリコーンエマルジョン組成物EM-1(有効成分10%)に常圧で20秒間浸漬処理し、25/36%RHの雰囲気下で3日間乾燥させ、改質木材を得た。これらを用いて実施例1～5と同様に試験を実施した。木材への処理量比及び各試験結果を表2に示す。

40

【0064】

[比較例1]

実施例1～5と同様の木材片(未処理品)を使用して実施例1～5と同様に各試験を行った。各試験結果を表3に示す。

50

【 0 0 6 5 】

[比較例 2]

10 % 硫酸亜鉛水溶液を使用しなかった以外は、実施例 1 ~ 5 と同様に試験片を作製し、試験を実施した。木材への処理量比及び各試験結果を表 3 に示す。なお、シリコンエマルジョン組成物は E M - 1 を使用した。

【 0 0 6 6 】

[比較例 3]

表 1 で得られたシリコンエマルジョン組成物を使用しなかった以外は、実施例 1 ~ 5 と同様に試験片を作製し、試験を実施した。木材への処理量比及び各試験結果を表 3 に示す。

10

【 0 0 6 7 】

[比較例 4]

U . S . B o r a x 社製の T i m b o r とよばれるホウ酸塩化合物 ($N a_2 B_8 O_{13} \cdot 4 H_2 O$) をイオン交換水で 10 % 水分散液とし、これのみを使用して実施例 1 ~ 5 と同じ方法で試験片を作製し、試験を実施した。木材への処理量比及び各試験結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 8 】

[比較例 5]

表 1 のエマルジョン組成物 E M - 6 を使用した以外は、実施例 1 ~ 5 と同様に試験片を作製し、試験を実施した。木材への処理量比及び各試験結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 6 9 】

なお、表 2 , 3 中の (F) 成分及び (G) 成分を下記に示す。

(F) 成分

F : ホウ酸塩化合物 ($N a_2 B_8 O_{13} \cdot 4 H_2 O$)

(G) 成分

G : 硫酸亜鉛

【 0 0 7 0 】

【表 2】

処理量 (固形分質量比)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
EM-1	100					100	100	100	100	100	100
EM-2		100									
EM-3			100								
EM-4				100							
EM-5					100						
F	52	54	58	55	52	11	246	50	53	88	87
G	57	56	53	60	57	63	58	12	88	98	96
24時間後の 吸水率 (%)	21	22	22	20	24	19	30	17	33	24	25
ホウ酸塩の残存 量 (kg/m ³)	6.3	7.0	6.7	6.4	6.0	5.2	6.8	5.5	5.6	6.4	6.8

30

40

注：ホウ酸塩の残存量はホウ酸換算値である。

【 0 0 7 1 】

【表 3】

処理量 (固形分質量比)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
EM-1		100			
EM-2					
EM-3					
EM-4					
EM-5					
EM-6					100
F		52	100	100	54
G			99		58
24時間後の吸水率 (%)	111	21	89	120	64
ホウ酸塩の残存量 (kg/m ³)	—	2.2	1.8	0.01	0.4

注：ホウ酸塩の残存量はホウ酸換算値である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/38</i>	
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/30</i>	

(72)発明者 山本 昭
福井県越前市北府二丁目17番33号 日信化学工業株式会社内

審査官 松本 隆彦

(56)参考文献 特開2010-058494(JP,A)
特開2000-108108(JP,A)
特開2007-051236(JP,A)
特開2007-161746(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B27K1/00-9/00