

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3810794号
(P3810794)

(45) 発行日 平成18年8月16日(2006.8.16)

(24) 登録日 平成18年6月2日(2006.6.2)

(51) Int. Cl.

F I

D 2 1 H 25/02 (2006.01)

D 2 1 H 25/02

D 2 1 H 11/20 (2006.01)

D 2 1 H 11/20

B 2 7 N 3/00 (2006.01)

B 2 7 N 3/00

D

D 2 1 H 19/10 (2006.01)

D 2 1 H 19/10

請求項の数 17 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-505376

(86) (22) 出願日 平成7年7月26日(1995.7.26)

(65) 公表番号 特表平10-506438

(43) 公表日 平成10年6月23日(1998.6.23)

(86) 国際出願番号 PCT/DK1995/000318

(87) 国際公開番号 W01996/003546

(87) 国際公開日 平成8年2月8日(1996.2.8)

審査請求日 平成14年7月3日(2002.7.3)

(31) 優先権主張番号 0883/94

(32) 優先日 平成6年7月26日(1994.7.26)

(33) 優先権主張国 デンマーク(DK)

(73) 特許権者

ノボザイムス アクティーゼルスカブ
デンマーク国、デーコー - 2880 バグ
スバエルト、クロシェイバイ 36

(74) 代理人

弁理士 石田 敬

(74) 代理人

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人

弁理士 福本 積

(74) 代理人

弁理士 中村 和広

(74) 代理人

弁理士 渡邊 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグノセルロース基剤製品の製造方法および該方法によって得ることのできる製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

植物繊維、木繊維、木材チップ、木材フレークおよび木材ベニヤから成る群から選ばれるリグノセルロース系物質からリグノセルロース基剤製品を製造する方法であって、該リグノセルロース系物質およびフェノール性ヒドロキシル基を含む置換基を有するフェノール性多糖類を、反応媒質中、酸化剤の存在下フェノール基の酸化を触媒し得るオキシダーゼ及びペルオキシダーゼから選択される酵素を用いて同時に処理することを含んでなる方法。

【請求項2】

前記リグノセルロース基剤製品が、繊維板、パーティクルボード、フレークボード、合板および成形複合材料から成る群から選ばれる、請求の範囲第1項記載の方法。

10

【請求項3】

前記リグノセルロース基剤製品が、紙および板紙から選ばれる、請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項4】

前記フェノール性多糖類の多糖類部分が、加工デンプンおよび未加工デンプン、加工および未加工セルロース、改質および未改質セルロース、および改質および未改質ヘミセルロースから成る群から選ばれる、請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記フェノール性多糖類が、アラビノキシランのフェルラ酸誘導体(ferulylated arabin

20

oxylans) およびペクチンのフェルラ酸誘導体から成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記リグノセルロース系物質、前記フェノール性多糖類および前記酵素を含む前記反応媒質を、前記酸化剤の存在下、少なくとも 1 分間インキュベートする、請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記酵素が、ラッカーゼ (EC 1.10.3.2)、カテコール オキシダーゼ (EC 1.10.3.1) および ピリルピン オキシダーゼ (EC 1.3.3.5) から成る群から選ばれるオキシダーゼであり、そして前記酸化剤が酸素である、請求の範囲第 1 ~ 6 項のいずれか 1 項に記載の方法

10

【請求項 8】

前記酵素が、ボトリチス (Botrytis) 種、マイセリオプトラ (Myceliophthora) 種、および トラメテス ベルシカラー (Trametes versicolor) および トラメテス ビロサ (Trametes villosa) から成る群から選ばれる菌類から得ることのできるラッカーゼである、請求の範囲第 1 ~ 7 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記酵素が、ラッカーゼでありそして乾燥リグノセルロース系物質 1 g 当たり 0.02 ~ 2000 LACU の範囲内の量で用いられる、請求の範囲第 1 ~ 8 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

酵素処理中、前記反応媒質に通気する、請求の範囲第 7 ~ 9 項のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記酵素が、ペルオキシダーゼでありそして前記酸化剤が過酸化水素である、請求の範囲第 1 ~ 6 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記ペルオキシダーゼが、乾燥リグノセルロース系物質 1 g 当たり 0.02 ~ 2000 PODU の範囲内の量で用いられそして、前記反応媒質中の過酸化水素の初期濃度が 0.01 ~ 100mM の範囲内にある、請求の範囲第 11 項記載の方法。

【請求項 13】

用いられるリグノセルロース系物質の量が、乾燥リグノセルロース系物質として計算して、前記反応媒質の 0.1 ~ 90 重量% に相当する、請求の範囲第 1 ~ 12 項のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 14】

前記反応媒質の温度が、10 ~ 120 の範囲内にある、請求の範囲第 1 ~ 13 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

乾燥リグノセルロース系物質基準で、0.1 ~ 10 重量% の範囲内のフェノール性多糖類の量を用いる、請求の範囲第 1 ~ 14 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記反応媒質中の pH が、3 ~ 10 の範囲内にある、請求の範囲第 1 ~ 15 項のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 17】

請求の範囲第 1 ~ 16 項のいずれか 1 項に記載の方法によって得ることのできるリグノセルロース基剤製品。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、適当なリグノセルロース系出発物質、例えば植物繊維、木材チップ、木材フレーク等から、リグノセルロース基剤製品、例えば繊維板 (例えばハードボード又は中密度繊維板 (“MDF”))、パーティクルボード、合板、紙又は板紙を、製造する方法を提供

50

する。本発明方法の使用は、該方法によって製造されたりグノセルロース基剤製品、特に紙製品例えばライナーボード、厚紙および波板に対する秀れた引張り、引裂および圧縮強さを与える。

発明の背景および簡単な記載

リグノセルロース系出発物質から製造されるリグノセルロース基剤製品、顕著には機械的又は機械的／化学的方法（後者はしばしば“半化学的”方法と称される）より、又は漂白なしで化学的方法により、又はウッドパーティクル（ウッド“チップ”、フレーク等）から製造される植物繊維（例えば木繊維）から出発して製造した製品から製造されるリグノセルロース基剤製品は、不可欠の日常物質である。このような製品の幾つかの最も周知のタイプには、筆記もしくは印刷用紙、カードボード（cardboard）、波板、繊維板（例えば“ハードボード”）、およびパーティクルボードが含まれる。

10

事実上、全ての等級の紙、カードボード等は、水性パルプスラリーから製造される。典型的には、パルプは水中で懸濁され、種々の添加剤と混合され、次いで紙、カードボード等が形成される装置に通過され、加圧されそして乾燥される。機械的に製造されたパルプ（以下、“機械パルプ”という）、半合成的に製造されたパルプ（以下、“半合成パルプ”という）、未漂白ケミカルパルプ又は再循環繊維から製造されたパルプ（すなわち、再循環ペーパー、ラッグ等から製造されたパルプ）を用いるか否かにかかわらず、適当な強度特性を有する最終製品を得るためにパルプに種々の補強剤を添加することがしばしば必要である。包装等において使用するためのペーパーおよび板紙の場合において、乾燥および湿潤条件下での引張り強さおよび引裂き強さは、第一に重要であり；更に顕著には一定の等級の厚紙（例えば包装、輸送等のための段ボール箱の製造用のいわゆる未漂白ボード）において、物質の圧縮強さは、しばしば重要な因子でもある。今日用いられる補強剤の内、多くの環境的に好ましくない物質は、より環境に優しい物質により代替されることが望ましい。これらの例として、エピクロロヒドリン、尿素 - ホルムアルデヒドおよびメラミン - ホルムアルデヒドが言及される。

20

建造物の建設、床張り、外装仕上、家具、包装等例えばハードボード（これは機械的又は半化学的方法により又はいわゆる“スチーム エクスプロージョン（steam explosion）”により製造される木繊維から通常製造される）およびパーティクルボード（これは、比較的粗い木材パーティクル、フラグメント又は“チップ”から造られる）において使用するための“伝統的”リグノセルロース基剤複合材料の場合において、満足な強度特性を示す凝集性塊を得るための木繊維又はパーティクルは、以下のプロセスを用いて達成できる；すなわちこのプロセスにおいて繊維／パーティクルは、所望により１種以上の増量剤例えばリグノスルホネートおよび／又はクラフトリグニンとの混合物中で、合成接着剤（典型的には尿素 - ホルムアルデヒド、フェノール - ホルムアルデヒド又はイソシアネートタイプの接着剤）を用い処理し次いで加熱して所望の形（板、シート、パネル等）に成形する。

30

しかし、木製品の製造において前記タイプの合成接着剤の使用は、環境的および／又は安全の見地から一般に好ましくない、何故なら、多くのそのような接着剤は直接的に毒性でありそして従って特別な取扱い上の注意を要求しそして／又は後の工程において毒性のおよび／又は環境的に有害な物質を放出することができ；従って、例えば、（例えばパーティクルボード等において結合剤として用いられる）或る種の硬化ホルムアルデヒド基剤接着剤からのホルムアルデヒドの放出が検出された。

40

リグノセルロース基剤製品の製造において、結合剤としての合成接着剤の使用に関連する欠点を考慮して、環境および毒性の観点からより受け入れることのできる結合剤系および結合プロセスの開発に近年相当の努力がささげられてきており、そしてこの点に関し関連する特許文献には次のものが含まれる：

ヨーロッパ公開特許0 433 258は、化学および／又は酵素処理を用い繊維製品から機械パルプの製造方法を開示しており、この処理において“結合剤”は繊維製品のリグニン部分上でラジカル形成を介して繊維製品中のリグニンと結合する。この文献は、適当な結合剤の例として“ヒドロカーボネート”例えばカオチン性デンプン、および／又はタンパク

50

質を言及する。適当な酵素の例として、ラッカーゼ、リバニン ペルオキシダーゼおよびマンガンナーゼ ペルオキシダーゼが言及され、そして適当な化学試剤として、フェロイオンを有する過酸化水素、二酸化塩素、オゾンおよびこれらの混合物が言及される。

ヨーロッパ公開特許0 565 109は、フェノール酸化酵素とインキュベーションすることにより、木細胞の中央ラメラ中のリグニンの活性化を介して機械的に製造された木部フラグメントの結合を達成する方法を開示する。

米国特許4,432,921は、フェノールの特性を有する基を有するフェノールから誘導された化合物から、木製品用の結合剤を製造する方法を開示しており、そして対象のプロセスは、フェノールから誘導された化合物を、酵素で処理しフェノールから誘導された化合物を活性化しそして酸化的に重合し、これによりそれを結合剤に変換する。この文献で特に言及されたか、又はその文献中で示された実施例で用いられる唯一のフェノールから誘導された化合物は、リグニンスルホネートであり、そして米国特許4,432,921で開示された本発明の主目的は、いわゆる“スルフィット スペント リカー (sulfite spent liquor)” (これは、ケミカルパルプの製造のために広く用いられるスルフィットプロセスの操作を通じて多量製造される液体廃棄物であり、そしてリグニンスルホネートを含有する)の経済的利用である。

10

(米国特許4,432,921に記載される如く) 木製品を結合するためのシステム/プロセスにおいて、フェノールから誘導されたポリマーとして、特にスルフィット スペント リカーの形のリグニンスルホネートの使用に関し、次のコメントが適当である：

(i) 次の文献 (H.H.Nimz in Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York and Basel 1983, pp. 247-288), および A Haars et al. in Adhesives from Renewable Resources, ACS Symposium Series 385, American Chemical Society 1989, pp. 126-134参照) は、木基剤ボードの製造において必要とされる「伝統的」合成接着剤の量と比較することにより、極めて多量のリグニンスルホネートが必要とされ相当の強度特性を達成することを実証している；

20

(ii) リグニンスルホネート結合剤を用い、製造される木基剤ボード製品を加圧する時に要求される加圧時間は、極めて長いことが見出された [E.RoffaelおよびB.Dix, Holz als Roh-und Werkstoff 49 (1991)199-205参照]；

(iii) 商業的規模で得ることのできるリグニンスルホネートは、一般に極めて不純でありそして非常に変りやすい特性を有する [J.L. Philippou, Journal of Wood Chemistry and Technology 1 (2)(1981)199-227]；

30

(iv) スペント スルフィット リカーの極めて暗い色のため、それは例えば許容できる色特性を有するペーパー製品 (例えば、包装紙、段ボール用ライナ又は厚紙の箱等) の製造のためのリグニンスルホネートの源として不適当である。

本発明者等は、驚くべきことに以下の内容を見出した；すなわち、1個のフェノール性ヒドロキシ基を有する少なくとも1以上の置換基を有する多糖類 (以下、しばしば“フェノール性多糖類 (Phenolic polysaccharide)”と単に称す)、酸化剤および酸化剤によりフェノール基 (1以上) の酸化を触媒し得る酵素の組合わせを用いたリグノセルロース系物質 (植物繊維、ウッドチップ等) の結合が、毒性のおよび/又はさもなければ有害な物質の使用を減少又は避けるために試みられてきた既に公知のプロセス [例えば、EP 0 433 258 A1, EP 0 565 109 A1およびUS 4,432,921 (上掲) に記載のプロセス] を用いて達成できる強度特性に匹敵し、そしてしばしば著しく該強度特性よりもより良好な強度特性を示すことができる。

40

従って、例えば、本発明方法により非常に満足できる強度を有するリグノセルロース基剤製品を製造するために要求される結合剤の量は、米国特許4,432,921に従ったプロセスを用い匹敵し得る強度特性を得るために要求される結合剤のレベル (リグノスルホネート基準) よりも約1/3よりも典型的にはるかに低い。本発明に係るプロセスは、合成接着剤を用いるより伝統的結合プロセスの代わりに環境的に魅力ある新しい結合プロセスを提供するのみならず、本発明方法は、その伝統的結合プロセスと経済的にも匹敵し得る。

発明の詳細な記載

50

従って、本発明方法は、リグノセルロース系物質からリグノセルロース基剤製品を製造する方法を提供し、その方法は該リグノセルロース系物質およびフェノール系多糖類（すなわち、1個のフェノール性ヒドロキシ基を含む少なくとも1以上の置換基で置換されている多糖類）を、酸化剤の存在下フェノール基の酸化を触媒し得る酵素で処理することを含んでなる。

4つの成分、すなわちリグノセルロース物質、フェノール性多糖類、酵素および酸化剤の混合/接触の順序は、プロセス構成が活性化リグノセルロース系物質および活性化フェノール系多糖類が所望の方法でそれらを反応させる方法と一緒にされることが確保される限り重要でない。従って、例えば、酵素および酸化剤を、フェノール系多糖類と共に混合する前に又は後にリグノセルロース系物質と混合できる。

（酸化剤の存在下、リグノセルロース系物質、フェノール系多糖類および酵素を含む）反応媒質を少なくとも2, 3分間インキュベートすることは、一般に適当であろう。1分ないし10時間のインキュベーション時間は、一般に好適であるが、しかし1分ないし2時間が好ましい。

すでに示したように、本発明方法は全てのタイプのリグノセルロース基剤製品、例えば種々のタイプの繊維板（例えばハードボード）、パーティクルボード、フレックボード、延伸ストランドボード（“OSB”））、合板、成形複合材料（例えば、しばしば他の非リグノセルロース系物質、例えば一定のプラスチックと組み合わせられる、木パーティクルをベースにした成形品）、紙およびペーパーボード（例えば厚紙、段ボール用ライナ等）の製造に良好に適合している。

本発明方法で用いられるリグノセルロース系出発物質は、製造すべき製品のタイプに応じ、全ての適当な形態で、例えば植物繊維（例えば木繊維）、木材チップ、木材フレック又は木材ベニヤ板の形で製造できる。もし適当なら、リグノセルロース系物質は、フェノール性ヒドロキシ官能性を有する非リグノセルロース系物質と組み合わせて用いることができる。本発明方法を用い、リグノセルロース系物質と非リグノセルロース系物質間の分子間の結合が、それぞれ、形成され（すなわち、リグノセルロース系物質のみがプロセスで用いられるとき、分子間結合が形成される方法と同様の方法で）、複合材料製品を製造できる。良好な接着剤/結合剤として機能する外に、フェノール性多糖類はまた良好な填隙剤としても役立ち、これは例えば大きなパーティクル木粒子からパーティクルボードを製造するとき、大きな利点である。

0.1 - 90%の範囲の乾燥リグノセルロース物質〔乾燥物質（DS）〕の重量%に相当する量の対象のリグノセルロース系物質を用いることは、通常適当であろう。

本発明方法における反応混合物の温度は、適当なものとして好ましくは10 - 120 の範囲内であろう；しかし、15 - 90 の範囲内の温度が、一般に好ましい。本明細書で示される実施例（後記参照）により説明される如く、本発明方法における反応は、約20 の室温で極めて満足に生起し得る。

フェノール性多糖類

本発明方法で用いられるフェノール性多糖類は、好都合には、フェノール性ヒドロキシ基を有する置換基を導入することにより化学的に修飾された天然源（下記参照）又は多糖類から得ることのできる物質であってよい。後者のカテゴリーの例は、フェノールから誘導される置換基、例えばヒドロキシ置換安息香酸（例えば、2 - , 3 - 又は4 - ヒドロキシ安息香酸から誘導されるアクリルタイプの置換基）を含有する改質デンプンである。

本発明に関連して用いるのに好適なフェノール性多糖類中のフェノール系化合物の置換基（1以上）は、例えばエステル結合又はエーテル結合により多糖類に好都合に結合できる。

極めて好適なフェノール性多糖類は、以下の多糖類である；すなわち、この多糖類においてフェノール性多糖類のフェノール系化合物の置換基は、次の植物生合成経路：p - クマル酸からp - クマリルアルコールへ、p - クマル酸からコニフェリルアルコールへおよびp - クマル酸からシナピルアルコールへの少なくとも1つにおいて生じるフェノール性化合物およびp - クマル酸それ自身から誘導される置換基でありそして後者の三つの生合成

10

20

30

40

50

経路の三つの言及された“目的生成物”はまたこの点に関し関連する化合物である。これらの生合成経路において形成される関連“中間体”の例には、コーヒー酸、フェルラ酸（すなわち、4-ヒドロキシ-3-メトキシケイ皮酸）およびシナピン酸が含まれる。

特に好適なフェノール性多糖類は、次の多糖類であり、これは水中でそしてそれによって本発明に関連して水性媒質中で良好な可溶性を示す。このおよび他の点において、植物源から均質な特性で容易に得ることのできる多くのタイプのフェノール性多糖類は、本発明方法において使用するのに特に良好に適合していることが見出された。これらには、如何なる場合も、制限されないけれども、フェノールアラビノキシランおよびヘテロキシラン並びにフェノールから誘導されるペクチンが含まれる。これらの極めて好適な例は、（例えば小麦ぬか又はとうもろこしぬかから得ることのできる）フェルラ酸化（ferulylated）アラビノキシランおよび（例えば、ビートパルプから得ることのできる）フェルラ酸化ペクチン類、すなわち、多糖類分子にエステル結合を介して結合したフェルリル置換基を含むアラビノキシランおよびペクチンである。

10

本発明方法で用いられるフェノール性多糖類の量は、リグノセルロース系物質（乾燥リグノセルロース系物質として計算）の質量基準で、0.01 - 10重量%の範囲内に一般に存在するであろうし、そして（この方法で計算された）約0.02 - 6重量%の範囲内の量は、しばしば非常に適当であろう。

酵 素

フェノール類の特性を有する基の酸化を触媒し得る全てのタイプの酵素を、本発明方法で用いることもできる。しかし、好ましい酵素は、オキシダーゼ（例えば、ラッカーゼ（EC 1.10.3.2）、カテコール オキシダーゼ（EC 1.10.3.1）およびビリルビン オキシダーゼ（EC 1.3.3.5）並びにペルオキシダーゼ（EC 1.11.1.7））である。

20

幾つかの場合において、本発明方法では2種以上の異なる酵素を用いることが適当である。

（酸素、例えば大気、酸素、が秀れた酸化剤であるその酸素と組合わされた）オキシダーゼのタイプの内、ラッカーゼは本発明方法で用いるのに好適であることが判明した。

ラッカーゼは、多種の微生物起源、顕著には細菌および菌類（フィラメント状菌類および酵母）から得ることができ、そしてラッカーゼの適当な例には、アスペルギルス（*Aspergillus*）、ニューロスボラ（*Neurospora*）（例えばN. クラサ（*crassa*））、ポドスポラ（*Podospora*）、ボトリチス（*Botrytis*）、コリピア（*Collybia*）、ホメス（*Fomes*）、レンチナス（*Lentinus*）、プレウロタス（*Pleurotus*）、トラメテス（*Trametes*）（これらの幾つかの種/菌株は、種々の名称により公知でありおよび/又は他の属内にすでに分類されてきた；例えば、トラメテス ピロサ（*Trametes villosa*）= T. ピンシタス（*pinsitus*）= ポリポラス ピンシタス（*Polyporus pinsitis*）（またP. ピンシタス（*pinsitus*）又はP. ピロサス（*villosus*））= コリロラス ピンシタス（*Coriolus pinsitus*））、ポリポラス（*Polyporus*）、リゾクトニア（*Rhizoctonia*）（例えばR. ソラニ（*solani*））、コプリナス（*Coprinus*）（例えばC. プリカチリス（*plicatilis*））、サチレラ（*Psatyrella*）、マイセリオプトラ（*Myceliophthora*）（例えばM. サーモフィラ（*thermophila*））、シタリジウム（*Schytalidium*）、プレビア（*phlebia*）（例えばP. ラジタ（*radita*）；WO 92/01046参照）、又はコリオラス（*Coriolus*）（例えばC. ヒルサタス（*hirsutus*）；JP 2-238885参照）の菌株から得ることのできるラッカーゼが含まれる。

30

本発明に関して好ましいラッカーゼは、トラメテス ピロサ（*Trametes villosa*）から得ることのできるラッカーゼである。

40

本発明方法で用いられるペルオキシダーゼ酵素（EC 1.11.1）は、好ましくは植物から得ることのできるペルオキシダーゼ（例えば、西洋わさび又は大豆ペルオキシダーゼ又は微生物例えば菌類又は細菌から得られるペルオキシダーゼ）である。

この点に関し、幾つかの好ましい菌類には、亜門ジュテロマイコチナ（*Deuteromycotina*）、網ハイボマイセテス（*Hyphomycetes*）、例えばフサリウム（*Fusarium*）、フミコラ（*Humicola*）、トリコデルマ（*Tricoderma*）、マイロセシウム（*Myrothecium*）、ペルチセリウム（*Verticillium*）、アルスロマイセス（*Arthromyces*）、カルダリオマイセス（*Cal*

50

ariomyces)、ウロクラジウム (*Ulocladium*)、エムベリシア (*Embellisia*)、クラドスポリウム (*Cladosporium*) 又はドレセセラ (*Dreschlera*)、特にフサリウム オキシスポラ (*Fusarium oxysporum*) (DSM 2672)、フミコラ インソレンス (*Humicola insolens*)、トリコデルマ レシー (*Trichoderma resii*)、マイオセシウム ベルカナ (*Myrothecium verrucana*) (IFO 6113)、ベルチセリウム アルボラタム (*Verticillium albo-atrum*)、ベルチセリウム ダヒー (*Verticillium dahliae*)、アルトロマイセス ラモサス (*Arthromyces ramosus*) (FERM P-7754)、カルダリオマイセス フマゴ (*Caldariomyces fumago*)、ウロクラジウム カルタラム (*Ulocladium chartarum*)、エムベリシア アリイ (*Embellisia alli*) 又はドレシュセラ ハロデス (*Dreschlera halodes*) に属する菌株が含まれる。

10

他の好ましい菌類には、亜門バシジオマイコチナ (*Basidiomycotina*)、網バシジオマイセテス (*Basidiomycetes*)、例えばコプリナス (*Coprinus*)、ファネロカエテ (*Phanerochaete*)、コリオラス (*Coriolus*) 又はトラメテス (*Trametes*)、特にコプリナス シネレウス (*Coprinus cinereus*) f. ミクロスポラス (*microsporus*) (IFO 8371)、コプリナス マクロリザス (*Coprinus macrorrhizus*)、ファネロカエテ キロスポリウム (*Phanerochaete chrysosporium*) (例えばNA-12) 又はトラメテス ベシカラー (*Trametes versicolor*) (例えばPR4 28-A) に属する菌株が含まれる。

更に好ましい菌類には、亜門ツァイゴマイコチナ (*Zygomycotina*)、網マイコラセエ (*Mycoraceae*)、例えばリゾプス (*Rhizopus*) 又はムコール (*Mucor*)、特にムコール ヒーマリス (*Mucor hiemalis*) に属する菌株が含まれる。

20

幾つかの好ましい細菌には、目アクチノマイセタレス (*Actinomycetales*)、例えばストربتマイセス セヘロイデス (*Streptomyces spheroides*) (ATCC 23965)、ストربتマイセス サーモピロラセウス (*Streptomyces thermoviolaceus*) (IFO 12382) 又はストربتベルチセリウム ベルチセリウム ssp. ベルチセリウム (*Streptoverticillium verticillium* ssp. *verticillium*) の菌株が含まれる。

他の好ましい細菌には、バシラス プミラス (*Bacillus pumilus*) (ATCC 12905)、バシラス ステアロサーモフィラス (*Bacillus stearothermophilus*)、ロドバクター スファエロイデス (*Rhodobacter sphaeroides*)、ロドモナス パラストリー (*Rhodomonas palustri*)、ストربتコッカス ラクチス (*Streptococcus lactis*)、シュードモナス プルロシニア (*Pseudomonas putrefaciens*) (ATCC 15958) 又はシュードモナス フルオレセンス (*Pseudomonas fluorescens*) (NRRL B-11) が含まれる。

30

更に、好ましい細菌には、マイキソコッカス (*Myxococcus*)、例えばM. ビレスセンス (*virescens*) に属する菌株が含まれる。

有用な特定のペルオキシダーゼの他の強力な源は、B.C.サンダース等、Peroxidase, ロンドン1994, 41-43頁に揚げられている。

本発明方法でラッカーゼを用いるとき、1 gの乾燥リグノセルロース系物質当たり0.02 - 2000ラッカーゼ単位 (LACU) の範囲内のラッカーゼの量は、一般に好適であろう；ペルオキシダーゼを用いるとき、1 gの乾燥リグノセルロース系物質の0.02 - 2000ペルオキシダーゼ単位 (PODU) の範囲内のその量は、一般に好適であろう。

オキシダーゼおよびペルオキシダーゼ活性の測定：オキシダーゼ (例えばラッカーゼ) の測定は、好気性条件下でラメラメトキシアゾビス - メチレンキノンへのシリリングジンの酸化に基づき、そして1 LACUは、次の条件下：19 μ Mのシリリングジン、23.2mMのアセタート緩衝液、30℃、pH 5.5、1分の反応時間、振とう；反応は530nmで分光光度計により監視する、毎分1 μ Mのシリリングジンを変換する酵素の量である。

40

オキシダーゼ活性に関し、1 PODUは次の条件下：0.88mMの過酸化水素、1.67mMの2, 2'-アジノビス (3 - エチルベンゾチアゾリン - 6 - スルホナート)、0.1Mのホスフェート緩衝液、pH 7.0、30℃でインキュベーション；反応は418nmで分光光度計により監視される、毎分1 μ molの過酸化水素の変換を触媒する酵素の量である。

酸化剤

本発明方法で用いられる酵素 (1以上および) 酸化剤 (1以上) は、明確に互いに適合す

50

べきであり、そして以下の内容が明らかに好ましい；すなわち、対象の酸化剤（１以上）は結合プロセスに伴う酸化反応においてのみ関与し、そしてプロセスに伴われる物質／材料に与える何らかの有害な効果を一方では示さない。

オキシダーゼ、例えばラッカーゼは、他の理由の内では、本発明に関連して良好に適合している；何故ならばそれらは分子状酸素により酸化を触媒するからである。従って、大気開口しそして酵素としてオキシダーゼを含む容器中で生起する反応は、酸化剤として大気酸素を用いることが可能であるが；しかし、適当な酸素の供給を確保するには、反応中の反応媒質を強制的に通気することは望ましいであろう。

ペルオキシダーゼの場合において、過酸化水素は本発明に関連して好ましい過酸化物でありそして0.01 - 100mMの範囲内の（反応媒質中の）濃度で適当に用いられる。

10

反応媒質中のpH

特に、用いられる酵素（１以上）の特性に応じ、本発明方法が行なわれる水性媒質（反応媒質）のpHは、３ - 10の範囲、好ましくは４ - 9の範囲内にあるであろう。

本発明はまた、本明細書で開示した如き本発明に係るプロセスによって得ることのできるリグノセルロース基剤製品にも関する。

実施例

実施例で用いられるアラビノキシランのフェルラ酸誘導体（しばしば以下簡単にアラビノキシランとして称される）を、GB Gels社（スワンシ，ウェイルズ，英国）から得た。用いられたラッカーゼは、ノボルディスク A / S（グバスパエルト，デンマーク）により製造されたトラメテス ピロサ（*Trametes villosa*）であった。

20

例 1

かばの木NSSCパルプのハードボード（1000kg / m²）を、PFIシート金型中で形成した。湿潤ボードを、室温で50%の乾燥物質含量に加圧した。

加圧後、ボードをネット上に載せそして種々の溶液に浸漬した。全ての場合に、ボードを90秒間浸漬した。溶液の温度は20 °であった。

アラビノキシラン：アラビノキシランのフェルラ酸誘導体（0.6% w / w）の溶液中に浸漬

アラビノキシラン + ラッカーゼ：アラビノキシランのフェルラ酸誘導体（0.6% w / w）およびラッカーゼ（1 LACU / ml）の新たに作成した溶液中に浸漬

浸漬後、ボードを室温で5分間放置し次いで室温で約50%の乾燥物質含量まで加圧した。湿潤ボードを、180 °で5分間熱圧しハードボードを形成した。全てのボードを厚さ3 mmに加圧した。

30

ボードを、ヨーロッパ標準EN 310 : 1993に従って曲げ強さ〔MOE（弾性モジュラス）およびMOR（破壊モジュラス）〕に対し試験した。結果を下記の表に示す。値は、湿潤繊維ボードプロセスによって製造されるボードの2つの側に対して得られる結果の平均である。

	MOE (GPa)	MOR (MPa)
アラビノキシラン	3.64	42.7
アラビノキシラン + ラッカーゼ	4.16	59.0

40

以下の内容がわかる；すなわち、本発明に従って製造されるボードに対するMOEおよびMOR値は、アラビノキシランのフェルラン酸誘導体（ferulylated arabinoxylans）のみを繊維に加えた時得られる値よりもはるかに高い。

例 2

松材TMPパルプ（160 g / m²）のハンドシートを、PFIシート金型中で製造した。次いでシートをシートプレスで400kPaの圧力で5分間加圧した。加圧後、湿潤シートをネット上に載せそして種々の溶液中に浸漬した。全ての場合に、シートを90秒間浸漬し、次いで溶液の温度は20 °であった。

種々の処理は次の如くであった：

対 照 ：水中で浸漬

50

ラッカーゼ：ラッカーゼ（0.1 LACU / ml）の溶液中に浸漬

アラビノキシラン：アラビノキシランのフェルラン酸誘導体（0.6% w / w）の溶液中に浸漬

アラビノキシラン + ラッカーゼ：アラビノキシランのフェルラ酸誘導体（0.6% w / w） + ラッカーゼ（0.1 LACU / ml）の新たに作成した溶液中に浸漬

浸漬後、シートを室温で5分間放置し次いでシートプレス中で400kPaの圧力で5分間加圧した。加圧後、シートをシート乾燥器で乾燥した。乾燥を5分間続けた。

層および引張り指数を、SCAN標準SCAN-P7およびSCAN-P16に従ってシートに対し測定した。結果を以下に示す。

厚さの測定の結果は、以下の内容を示す；すなわち本発明に係る処理は、また圧力を最終加圧後開放したとき、シートの“スプリングバック”を防止する。以下の内容が観察される；すなわち、本発明に従って処理されるシートの厚さは、対照および参考シートの厚さのわずか半分である。

	引張り指数 (Nm / g)	厚さ (μ m)
対 照	8.106	694
アラビノキシラン	7.309	639
ラッカーゼ	5.257	682
アラビノキシラン + ラッカーゼ	46.95	350

湿潤強度の定性分析は、以下の内容を示した；すなわち本発明に従って製造されるシートは、水道水に3時間浸漬後対照よりも著るしく高い引張り強度を有している。

例 3

かばの木材の2つの試験片を、アラビノキシランのフェルラ酸誘導体（2% w / w）およびラッカーゼ（0.25 LACU / ml）を含む溶液を用い、結合されるべき両側に均質に塗布した。2つの片を400kPaの圧力で室温で30分間一緒に加圧した。

2セットの対照実験を行った：1つは溶液に溶解したラッカーゼを用いそしてもう1つは溶液に溶解したアラビノキシランのみを用いた。

乾燥 / 硬化後、結合強度をDIN標準に従って測定した。

結合強さ

ラッカーゼのみ添加

アラビノキシランのみ添加

0.4 MPa

アラビノキシラン + ラッカーゼを添加

1.6 MPa

本発明に係る方法は、2つの活性成分（すなわち、ラッカーゼおよびアラビノキシランのフェルラ酸誘導体）の一方のみを添加したとき得られる効果よりもはるかに良好な接着効果を示すことが、明らかに見られる。

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 西山 雅也

(74)代理人

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ベデルセン,ラルス サービュー

デンマーク国,デーコー - 2 8 8 0 バグスバエルト,ノボ アレ(番地なし),ノボ ノルディ
スク アクティーゼルスカブ

(72)発明者 フェルビュー,クラウド

デンマーク国,デーコー - 2 8 8 0 バグスバエルト,ノボ アレ(番地なし),ノボ ノルディ
スク アクティーゼルスカブ

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開昭52-093444(JP,A)

特開平03-260188(JP,A)

特表平07-506632(JP,A)

特表平09-503558(JP,A)

米国特許第04432921(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

D21H 11/00 - 27/42

B27N 1/00 - 9/00

B27K 1/00 - 9/00