[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07G 17/00 (2006.01)
C09J 193/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02103830.9

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239510C

[22] 申请日 2002.3.29 [21] 申请号 02103830.9

[30] 优先权

[32] 2001. 3.30 [33] JP [31] 101823/2001

[32] 2001. 8.13 [33] JP [31] 245450/2001

[71] 专利权人 株式会社伍德第一

地址 日本广岛县

共同专利权人 莫纳施大学

[72] 发明人 中本祐昌 角田敏彦 小野启子
影山直子 矢崎義和 江慧贤
F·劳森 P·H·T·尤赫尔
J·B·沃特廷斯

审查员 刘立勇

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

产生丹宁的方法及其应用

[57] 摘要

公开了通过用低级醇或低级醇/水提取栲树、刺槐树、松树、桉树、橡树、铁杉等植物资源或用水、低级醇或低级醇/水提取辐射松(Pinus radiata)的外皮得到丹宁的方法以及用于粘合木质材料如单板的含有所述提取物质的粘合剂。

1. 一种生产丹宁的方法，包括如下步骤：将辐射松树皮分离成外皮和内皮；研磨所分离的外皮；以及用具有 1-4 个碳原子的低级醇或该低级醇与水的体积混合比为 99:1 至 50:50 的混合溶剂从作为原料的所得研磨物质中提取丹宁。

2. 根据权利要求 1 的生产丹宁的方法，其中使通过用粉碎机处理辐射松树皮得到的块状外皮和纤维状内皮经气动力、筛子处理，从而将外皮与内皮分离。

3. 根据权利要求 1 的生产丹宁的方法，其中在用气动力或筛子分离之前或其过程中辐射松树皮的含水量为 20%或更高。

4. 根据权利要求 1 的生产丹宁的方法，其中具有 1-4 个碳原子的低级醇与水的体积混合比为 99:1 至 80:20。

5. 由根据权利要求 1 的方法得到的丹宁。

6. 一种用于木材的粘合剂或粘结剂，由根据权利要求 1 的方法得到的丹宁制成。

生产丹宁的方法及其应用

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及一种提取丹宁（tannin）的方法，由该方法得到的丹宁及其应用。更具体地说，本发明涉及一种生产丹宁的方法，该丹宁待用于木材粘合剂或粘结剂中作为主组分。

2. 相关技术的说明

丹宁广泛存在于植物中。丹宁通常已知为一种易溶于水、其水溶液具有高收敛性且具有鞣制皮革性能的物质的通用名。从化学上讲，丹宁并不是简单的物质，而是复杂有机化合物的集合体。

丹宁在其化学性能上被分类成可水解丹宁和缩合丹宁，前者通过用稀酸加热而水解生成没食子酸、鞣花酸等，后者聚合生成不溶于水的栎鞣红。特别是缩合丹宁与醛反应成为聚合物。

如上所述，丹宁是植物中存在的复杂有机化合物的集合。然而，根据常规的定义，丹宁是“易溶于水、其水溶液具有高收敛性且具有鞣制皮革性能的物质”，且水作为提取溶剂是最便宜的。因此，可水解丹宁和缩合丹宁用水、温水或热水提取。

另一方面，丹宁在工业上在多数情况下被用作鞣剂。此外，丹宁被用作各种金属离子的沉淀剂。丹宁的其他用途包括用作日本药典（Japanese Pharmacopoeia）的丹宁酸、木材粘合剂或其填料。在任何情况下，将用温水或热水作为提取剂提取的丹宁用作基剂，且必要时可以用有机溶剂进一步提纯丹宁或用碱等改性丹宁。

作为缩合丹宁，工业用丹宁从铁杉树皮、栲树皮、桉树木和桉树皮、

松树皮、落叶松树皮、云杉树皮等中提取。该缩合丹宁被用作鞣剂。另一方面，用温水或热水从刺槐树皮或白雀木提取的丹宁在二十世纪六十年代后半期以来一直通过利用缩合丹宁与醛反应变成聚合物的性能而用作木材粘结剂或粘合剂。

此外，从二十世纪五十年代开始，种植于智利、新西兰和澳大利亚的辐射松（*Pinus radiata*）树皮也以与来自刺槐树皮和白雀木的丹宁相同的方式用作木材粘合剂。作为提取溶剂，类似地使用温水或热水，或在辐射松（*Pinus radiata*）树皮情况下使用热水或温水的碱性水溶液（澳大利亚专利518703（1981））。

然而，特别是用碱性水溶液提取丹宁使得收率提高，但其与醛的反应活性丧失。结果粘合和粘结力降低，不能得到适用于粘合剂的丹宁。

此外，在与常规提取一样用温水或热水作为提取溶剂从辐射松（*Pinus radiata*）树皮提取丹宁的情况下，必须长时间提取丹宁以提高其收率。然而，当用温水或热水长时间提取丹宁时，尽管其收率增加，但与醛反应的丹宁的含量（下文称作“纯度”）降低，且丹宁溶液的粘度增加到在其应用为配制粘合剂时难以涂布的程度。因此，作为粘合剂的主要试剂的丹宁质量降低，从而不能使用该丹宁。

因此，对改进的研究一直着重于使用温水或热水作为提取溶剂在短时间内提取丹宁而不改变其化学结构的提取操作上（加拿大专利 1285555（1985））；澳大利亚专利申请 61467/90（1900）；澳大利亚临时专利申请 PO09260（1997））。

改进的结果在于与常规实例中一样，使用沸水作为提取溶剂得到了30.5%的丹宁收率和85.9%的纯度。但丹宁固含量为40-45%（此时具有足够的粘合强度）的溶液的粘度太高（即，18，000mPa·s），因而该改进一直未投入实际应用中。

如上所述，丹宁是复杂有机化合物的集合。因此认为所得丹宁的构成组分随提取溶剂、提取方法和原料而变化。此外，还认为这些提取条件随用途而变化。然而，固有的观念是“丹宁是水溶性的”，且对于任何植物

资源一直将热水、沸水或含少量加入其中的添加剂如亚硫酸氢钠的含水溶剂用作丹宁提取溶剂，因为这些溶剂便宜。特别是对于提取作为木材粘结剂或粘合剂的丹宁，尚未使用水、温水或热水以外的提取溶剂。

发明概述

因此，本发明的目的是获得不受植物资源种类影响且构成组分变化小的丹宁。特别地，本发明的目的是从栲树、松树、刺槐树、桉树、橡树、铁杉等（特别是树皮）获得可用作木材粘结剂或粘合剂的丹宁。这些树种大量种植并用于木材工业或纸浆工业中，以高收率和高含量得到与醛反应的丹宁且丹宁溶液的粘度低。

本发明的另一目的是从辐射松（*Pinus radiata*）树皮得到可以用作木材等的粘合剂的丹宁，辐射松以快速生长树种主要种植于新西兰、澳大利亚和智利且用于提供木材和纸浆原材。

第一个发明涉及一种用低级醇或低级醇/含水溶剂作为提取溶剂以代替温水或热水从植物资源中提取丹宁的方法。此外，该第一个发明的特征在于从大量种植并用于木材工业或纸浆工业中的栲树、松树、刺槐树、桉树、橡树、铁杉等（尤其是树皮）中用低级醇如甲醇或乙醇或低级醇/含水溶剂提取丹宁，如此得到的丹宁在粘结剂或粘合剂或成型用组合物中用作组分。

第二个发明的特征在于将辐射松（*Pinus radiata*）树皮分成内皮和外皮并从外皮中得到适于用作木材等的粘合剂的丹宁。

本发明的这些和其他优点在参照附图阅读并理解下列详细说明后将为本领域熟练技术人员所明了。

优选实施方案的说明

在本发明中优选将具有 1-4 个碳原子的低级醇用作提取溶剂。低级醇的实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇等。其中就与水的相容性、低成本、提取溶剂的回收等而言，优选甲醇和乙醇，特别优选甲醇。取决

于所得丹宁的用途，低级醇可以单独使用或组合使用。

作为提取溶剂的低级醇可以与水一起使用。低级醇与水之间的混合比例根据所得丹宁的特性选取。低级醇和水之间的混合比例（体积比）通常为 99:1-50:50，优选 99:1-80:20，且尤其优选水为 20%或更低。特别有效的是在从丹宁提取溶液中汽化醇以浓缩丹宁溶液的情况下将低级醇与水混合，从而得到丹宁水溶液。

相对于待提取材料，可以 1-20 倍，优选约 5 倍重量的量使用提取溶剂。考虑到在后面工艺中对提取溶液的浓缩，理想的是将溶剂量降至最小。

提取温度并无特殊限制。但考虑到醇等的汽化/蒸发，优选的是提取温度低于所用醇的沸点。通常而言，提取优选在 15-65℃下进行。在装置呈气密系统或密闭加压系统情况下，或在提取使用水进行的情况下，可以使用更高的温度。

对丹宁的提取方法并无特殊限制。然而，在仅用醇提取的情况下，考虑到醇挥发的可能性，提取可优选在气密系统如提取罐和提取高压釜中进行。由提取溶剂进行提取可以是间歇或连续的。接触时间通常选择为在室温和正常大气压力下 10 分钟至 24 小时。接触时间优选为 10-30 分钟。在加压提取系统中，接触时间可进一步缩短。

提取基本上以两步进行：在提取溶剂中接触和加压过滤或吸滤。然而，取决于提取材料的种类和尺寸（破碎和研磨粒度），提取-过滤过程可进行两次或更多次。此时所用提取溶剂可在第一次接触和第二次接触之间改变。过滤分离可以由常用于固-液分离的方法如加压过滤、吸滤和离心分离以及在正常大气压力下过滤而进行。

提取后过滤的实例包括离心分离、沉降、减压吸滤和加压过滤。这些过滤方法可以以加压过滤和吸滤的组合进行。

此外，提取-过滤可以使用加压挤出机一步进行。可以使用高速破碎装置以单一步骤连续进行两个过程：破碎和提取。与含水溶剂不同，低级醇在待处理材料中具有较低的滞留性，因而可使用这些技术进行连续加工。

本发明的提取方法适用于各种植物资源而无特别限制。因此，除常用

于提取丹宁的植物外，作为植物资源可以使用辐射松（*Pinus radiata*）树皮等。辐射松（*Pinus radiata*）以快速生长树种种植且用于木材和纸浆工业的加工。辐射松（*Pinus radiata*）树皮和废木在加工过程中大量排出和废弃。结果为多酚组分的丹宁溶入土壤中，引起环境问题如抑制其他植物生长。因此，辐射松（*Pinus radiata*）的树皮和废木必须被有效利用。

常用于提取丹宁的植物具有较高的丹宁含量。为了得到具有可用作粘结剂、粘合剂等性能的丹宁，理想的是栲树、刺槐树、辐射松（*Pinus radiata*）、松树、桉树、橡树、铁杉等。此外，其树皮就有效利用资源并获得丹宁组分而言是优选的。

在丹宁提取中，就植物资源（如树木）而言，将树皮等破碎成合适的尺寸或制成纤维。尽管并不特别限制，但考虑到溶剂的提取能力、提取浆料的过滤性能以及提取后滤饼（残渣）的处理，破碎粒度可以为 1mm 或更低，优选约 500-800μm。

破碎粒度取决于植物资源种类和破碎植物资源形状而变化。孔径为 20-60μm 的过滤器适于在后面的过滤工艺中过滤丹宁溶液。因此，为了预防堵塞，植物资源的粒度理想的是为过滤器孔径的 5 倍。

在提取后含丹宁的提取溶液通过通风干燥、减压干燥等浓缩到适宜浓度，然后冻干、喷雾干燥等得到丹宁粉末。

取决于用途，可以得到丹宁浓缩物。此外，在使用与甲醛的缩合物时，丹宁浓缩物可以与甲醛反应得到预缩合物。

提取后的滤饼（残渣）可以经压碎或纤维化得到填料或增量剂，或者可以破碎成合适尺寸以得到固体燃料。

由本发明的方法得到的丹宁粉末与醛反应的丹宁含量（Stiasny 值）为丹宁为 100%儿茶素时与醛的反应产物的理论值的 80%或更高，优选 90%或更高至 106.8%（重量百分数，这在说明书的其余部分适用）。

作为粘结剂和粘合剂的丹宁溶液理想的是具有 6000mPa · s 或更低的粘度，这适于在涂布设备的挤出机或流涂机中涂布。固含量为 35-45%的丹宁溶液产生出粘合强度等于酚树脂的与甲醛反应的产物。使用本发明所得

丹宁制备的粘合剂具有令人满意的加工性以及良好的涂布性能。该粘合剂对木材试片具有高粘合强度且在断裂时，常常在木材中而不是胶层中发生断裂。在 1:99-99:1（丹宁:树脂）的范围内可得到与其他树脂（如甲醛型树脂）的相容性。

第二个发明，即使用辐射松（*Pinus radiata*）的外皮作为提取材料提取丹宁的方法按如下进行。与使用整个树皮的常规方法不同，将树皮分离成外皮和内皮且仅使用外皮。这样可得到大量富含丹宁且适于用作木材粘结剂或粘合剂的组分。

分成外皮和内皮按如下进行:在破碎机等中加工辐射松(*Pinus radiata*)树皮，形成块状外皮颗粒和纤维状内皮颗粒，将外皮和内皮的混合物进行气流分离、过筛等。将如此分离的外皮破碎到所需的预定尺寸范围以用作丹宁的提取原料。

辐射松（*Pinus radiata*）树在用于加工成木材和纸浆时含约 5-12 重量%的树皮。辐射松(*Pinus radiata*)树皮由外皮和内皮组成。内皮呈纤维状，厚度在底部到顶部的整个高度上基本恒定。相反，外皮呈软木状，其厚度从底部到顶部显著改变。例如，在胸高直径为 50cm 的辐射松（*Pinus radiata*）中，外皮厚度在底部约为 40mm，而在顶部仅为约 4mm。乳白色内皮的厚度从底部到顶部基本恒定，为 1-2mm。本发明的发明人研究发现，内皮提取物含有大量增加粘度且降低粘合性能的碳水化合物。相反，还发现红棕色外皮含有大量与甲醛反应的丹宁和该丹宁适于用作木材等的粘合剂。

如上所述，在辐射松（*Pinus radiata*）树皮中，整个树中外皮与内皮之比不确定。此外，在过去工业上难以将辐射松（*Pinus radiata*）树皮分离成外皮和内皮。因此，通常不分离成外皮和内皮而使用辐射松(*Pinus radiata*)树皮。因此，与甲醛呈反应性的丹宁的含量小，仅得到具有非均匀化学性能的低质量丹宁。结果难以在工业上将辐射松（*Pinus radiata*）树皮丹宁用于木材粘合剂。本发明的发明人注意到外皮软木脂和内皮纤维之间的不同，发现了一种以简单且有效的方式工业分离树皮成外皮和内皮的方法。

树皮分离

当将以潮湿状态从树或圆木上剥离的辐射松（*Pinus radiata*）树皮供入粉碎机以与内皮的纤维方向和粉碎机的旋转刀片平行时，软木状外皮被破碎形成块状颗粒，而纤维状内皮以纤维球形式排出而不被切割成提取物。此外，刚从树上剥出的湿态内皮由活细胞组成，因而内皮具有高含水量和高比重。相反，外皮由软木质轻组织组成且基本呈干态。因此，辐射松（*Pinus radiata*）树皮在通过旋转粉碎机后经气动力、过筛等可以容易地分离成纤维状内皮和软木状外皮。当树皮材料的含水量低于 20%（干态）时，内皮也被破碎机切割，使得在后一步骤（吹选）中难以分离树皮。因此，优选含水量为 20%或更高的湿态鲜树皮。

树皮的破碎可以由能够将树皮破碎成合适尺寸的破碎机如粉碎机进行。将软木状外皮破碎成块状颗粒，而纤维状内皮分离成纤维状。因此，树皮的分离可以由具有合适筛孔的筛子以及气动装置进行。另外，树皮可以通过能够只捕获缠绕状态的纤维的滚筒分离。

树皮（外皮）的破碎

将如此分离的辐射松（*Pinus radiata*）树皮的外皮破碎成 1mm 或更小（特别是约 100-600μm)的颗粒，并供入提取工艺。另外，可以在干燥到合适含水量后破碎外皮，并供入提取工艺。

尽管没有特别限制，但优选通过不会使温度在破碎过程中显著升高的方法进行破碎。

提取

作为提取溶剂，可以与常用方法一样使用温水或热水。优选可以与从上述植物资源的提取方法相同的方式使用低级醇如甲醇和乙醇或含水醇。提取分两步进行：在提取溶剂中浸提和进行加压过滤、吸滤等。取决于材料的粒度，提取-过滤可能需要进行两次或更多次。此外，为了提高提取效率，可以使用逆流提取。

过滤分离

过滤分离可以由常用固-液分离中所用方法如加压过滤、吸滤和离心以及通过在正常大气压力下过滤而进行。过滤的实例包括离心、沉降、减压吸滤以及加压过滤。这些过滤方法可以如加压过滤和吸滤的组合一样组合进行。

实施例

下面通过示例性实施例说明本发明。应注意本发明并不局限于此。在下列实施例中，除非另有说明，“%”和“份”表示“重量%”和“重量份”。

实施例 1

作为植物资源，使用在木材加工中大量产生的辐射松（*Pinus radiata*）树皮。将其破碎成尺寸能通过 600μm 孔径筛的粉末。该树皮粉含有内皮和外皮（这也适用于实施例 2-7）。

作为丹宁的提取溶剂，考虑 23 种沸点低于水的沸点（100℃）的溶剂，以避免丹宁的改变。选择三种有机溶剂（甲醇、乙醇和异丙醇）作为能溶解丹宁的溶剂。其中还加上正丁醇。这些提取溶剂以 5 倍重量的量加入树皮中，在室温下提取丹宁 15 分钟。然后用孔径为 20-60μm 的过滤器过滤提取溶液。过滤器的孔径根据植物资源破碎过程中的形状和粒度进行选择。

将有机溶剂从用上述四种提取溶剂得到的丹宁滤液（提取溶液）中蒸发，得到丹宁浓缩物。将用有机溶剂提取得到的丹宁浓缩物和用沸水提取得到的丹宁浓缩水溶液冻干得到丹宁粉末。

表 1 示出了基于辐射松（*Pinus radiata*）树皮的总干重由有机溶剂和沸水提取得到的提取物（丹宁粉末）收率、纯度和基于树皮总干重的丹宁收率。从表 1 可以看出，基于树皮总干重具有高丹宁收率和高纯度的提取溶剂是常用的沸水和低级醇（甲醇、乙醇）。

此外，表 1 示出了水溶液由如上所述制备的固体丹宁粉末制备以获得 40%固含量的所得丹宁粉末时的粘度（25℃）以及通过基于 100 份 40%固

含量的丹宁水溶液混合 0.5 份氢氧化钠、10 份低聚甲醛、5 份椰子壳粉和 5 份面粉所得到的粘合剂的粘合试验结果（干强度）。

由表 1 可以看出，在低级醇（甲醇、乙醇）情况下，丹宁收率、纯度、涂布性能和常态粘合力均高。

表 1 提取溶剂（醇的类型）和丹宁的物理性能

提取溶剂	提取物收率（%）	Stiasny 值（%）	丹宁收率（%）	粘度*1（mPa · s）	涂布性能*2	常态粘合力 (kgf/cm^2)
甲醇	33.0	96.2	31.7	1000-6000	◎	20-25
乙醇	32.0	93.6	29.9	1000-6000	◎	20-25
异丙醇	20.2	82.3	16.6	1000-6000	◎	20-25
正丁醇	20.3	81.5	16.5	1000-6000	◎	20-25
沸水	30.5	85.9	26.0	6000-18000	×	15-20
碱性水溶液	52.9	54.4	28.8	6000-12000	×	5-10

*1 含 40%固含量的丹宁水溶液

*2 在涂布设备（挤出机和流涂机）中的合适粘度为 500-6000 mPa · s. 涂布性能符号◎、○、△和×分别表示“优异”、“满意”、“不满意”和“不能接受”。

实施例 2

以与实施例 1 相同的方式用低级醇（甲醇或乙醇）/含水溶剂提取破碎并用 600μm 孔径筛过筛的辐射松（*Pinus radiata*）树皮。低级醇与水之间的混合比设定为 100:0-0:100，在各种情况下提取在室温下进行 15 分钟。然后以与实施例 1 相同的方式进行过滤、浓缩并干燥，得到丹宁粉末。表 2 示出了测量丹宁收率和纯度得到的结果。此外，表 2 还示出了使用如此得到的丹宁粉末制备的固含量为 40%的水溶液的粘度，以及使用与实施例 1 相同的混合比制备的粘合剂的干强度。

从表 2 可以看出，当低级醇和水之间的混合比为 100:0-50:50 时，基于树皮总干重的丹宁收率和纯度均高。此外，当低级醇和水之间的混合比为 100:0-70:30 时，涂布性能高。此外，当低级醇和水之间的混合比为

100:0-80:20 时，干强度高。

表 2 提取溶剂（醇:水）的结果

提取溶剂 醇:水	提取物 收率（%）	Stiasny 值（%）	丹宁 收率（%）	粘度*1 （mPa · s）	涂布 性能*2	干态 粘合力 (kgf/cm^2)
100:0	33.0	96.2	31.7	1000-6000	◎	20-25
90:10	31.0	91.5	28.4	1000-6000	◎	20-25
80:20	30.0	90.0	27.0	1000-6000	◎	20-25
70:30	28.3	86.5	24.5	1000-6000	◎	18-23
60:40	28.0	82.3	23.0	2000-7000	○	18-23
50:50	29.0	81.5	23.6	2000-7000	○	18-23
0:100	30.5	85.9	26.2	6000-180000	×	15-20

*1 含 40%固含量的丹宁水溶液

*2 在涂布设备（挤出机和流涂机）中的合适粘度为 500-6000 mPa · s。涂布性能符号◎、○、△和×分别表示“优异”、“满意”、“不满意”和“不能接受”。

实施例 3

使用由甲醇从辐射松（*Pinus radiata*）树皮提取的丹宁（实施例 1 中得到）作为主材料制备粘合剂并测试其粘合力。表 3 示出了该粘合剂的组成实例。混合 40%丹宁水溶液后的粘度以及使用该丹宁制备的粘合液所得到的结果，即使用挤出机和流涂机作为涂布设备所得到的涂布性能和粘合强度示于实施例 1 和 2 的表 1 和 2 中。

按如下进行粘合强度测试。将辐射松（*Pinus radiata*）和 Kapur 的单板用作试片（样本）。各单板以 150-200g/m^2 的量涂敷粘合剂，在 0.8MPa 的冷压下压制 5 分钟并在 1.0MPa 的热压和 140℃下压制 7 分钟以使其相互结合。基于《日本农业标准》（JAS），该胶合板所显示的 Fco 性能为甲醛扩散量小于等于 0.5mg/L。粘合试验对 10 片干强度试片（其中试片是最初生产的试片）和在水中煮沸 72 小时后的 10 片试片进行。表 4 示出了平均结果。

由表 4 可以看出，在使用甲醇作提取溶剂的丹宁粘合剂情况下，干粘

合强度和木材中的断裂比均高于使用热水作为提取溶剂的常规丹宁粘合剂。煮沸后的粘合力和木材断裂比在由甲醇提取的丹宁制备的粘合剂情况下也高于使用由热水提取的丹宁的粘合剂。因此，本实施例中的粘合剂所显示的粘合力等于或高于市售酚树脂粘合剂，且用甲醇提取的丹宁粘合剂具有高耐水性。

表 3 用甲醇从辐射松（*Pinus radiata*）树皮提取的丹宁粘合剂的混合实施例

混合实施例号	1	2	3
丹宁	100 份	100 份	100 份
水	150 份	150 份	150 份
氢氧化铁	0.5-1 份	0.5-1 份	0.5-1 份
低聚甲醛	10 份	10 份	10 份
澳洲坚果壳粉	5 份	10 份	0 份
小麦粉	5 份	0 份	10 份
粘合液的丹宁固含量	30-40%	30-40%	30-40%

表 4 使用由甲醇从辐射松（*Pinus radiata*）树皮提取的丹宁的丹宁/甲醛粘合剂

试验单板	试验条件	粘合试验（kgf/cm^2）（木材断裂（%））		
		丹宁粘合剂 沸水提取的丹宁	丹宁粘合剂 甲醇提取的丹宁	酚树酯粘合剂
辐射松（*Pinus radiata*）	常态	17 (80)	17 (80)	15 (90)
	煮沸	8 (73)	12 (70)	10 (60)
Kapur	常态	20 (70)	25 (80)	23 (75)
	煮沸	7 (45)	17 (60)	15 (60)

实施例 4

使用高速破碎机以一种包括破碎和提取的方法从辐射松（*Pinus radiata*）树皮中提取丹宁。

首先将 250kg 甲醇加入 50kg 小块状粗破碎辐射松（*Pinus radiata*）树

皮中，搅拌混合物并在高速破碎机中于 40℃破碎 15 分钟，得到含 0.6mm 或更小的细树皮颗粒的甲醇悬浮液。树皮细粒通过离心分离器从如此得到的悬浮液中分离，得到含丹宁的甲醇溶液（丹宁提取物）。以与实施例 1 相同的方式处理丹宁提取物，得到丹宁粉末。

因为从破碎到提取的过程可以在短时间内进行，得到了含更稳定组分的丹宁。使用乙醇作溶剂得到类似结果。

实施例 5

由实施例 1 中的甲醇提取方法用沸腾甲醇（沸点：65℃）和室温甲醇（15-25℃）提取丹宁。

表 5 显示分别基于用沸腾甲醇和室温甲醇提取的植物材料总干重的提取物收率以及其 Stiasny 值。从表 5 看出，当使用沸腾甲醇时，提取物收率增加，但 Stiasny 值降低。

表 5 甲醇提取温度

提取溶剂温度	提取物收率（%）	Stiasny 值（%）	丹宁收率（%）
室温（15-25℃）	33.9	90.0	28.6
沸腾甲醇（65℃）	37.7	85.9	30.3

实施例 6

从通过实施例 1-4 中的提取和过滤得到的丹宁/甲醇溶液中蒸发甲醇，得到丹宁浓缩物。使用减压干燥器、低温加热干燥器和旋转蒸发器蒸发甲醇。在任一蒸发器中，溶液得到令人满意的浓缩。为了制备 40%固含量的丹宁溶液以混入后一工艺中的粘合剂中，可以使用含 1-60%甲醇的丹宁浓缩物。冻干并喷雾干燥丹宁浓缩物，得到丹宁粉末。

下面描述使用辐射松（*Pinus radiata*）树皮的外皮作为提取材料的实施例。

实施例 7

下面描述使用辐射松（*Pinus radiata*）树皮的外皮作为提取材料的实施例。

处理

使用在木料磨中的去皮机收集 1000kg 辐射松（*Pinus radiata*）树皮。

当将整个树皮用作加入提取器中的原料时，树皮的总水分含量并不重要。当需要分离内外皮时，树皮的水分含量变得重要。纤维状内皮必须保持潮湿以保持其纤维状结构。20%或更高的总水分含量是令人满意的。

分离-树皮（外皮）破碎

当将湿态辐射松(*Pinus radiata*)树皮置于旋转盘型粉碎机(例如 Rover Model 19885）中并以 1000-10000rpm 操作时，软木状外皮被旋转盘破碎并落入旋转盘之下；纤维状内皮沿旋转盘的旋转方向排出。在分离不足的情况下，根据所需分离程度进行该过程两次或更多次。

分离出的辐射松(*Pinus radiata*)树皮的外皮通过锤磨机等进一步破碎到粒度为 1mm 或更小，优选 100-600μm。

提取-过滤

将破碎的外皮（800kg）在称重后通过螺杆进料器送入提取设备中，并将提取溶剂以约 3 倍树皮重量的量（2400kg）引入提取设备中。此时使用低级醇（甲醇）作为提取溶剂代替常用的温水或热水提取剂。通过在室温下提取 15 分钟而进行提取，用孔径为 5-60μm 的过滤器进行过滤。

浓缩

将提取溶剂从按上面方式得到的丹宁滤液（提取物）中蒸发以得到丹宁浓缩物。将用有机溶剂提取的丹宁浓缩物冻干并喷雾干燥，得到丹宁粉末。

表 6 示出了用有机溶剂提取的辐射松(*Pinus radiata*)树皮的外皮、内皮以及比例为 1:1 的外皮和内皮混合物相对于树皮总干重的提取物（丹宁粉末）收率、丹宁纯度以及相对于树皮总干重的丹宁收率。

由表 6 可见，在辐射松（*Pinus radiata*）树皮中，内皮的提取物收率、丹宁纯度和丹宁收率低于外皮。当使用低级醇如甲醇和乙醇作为提取溶剂时，与使用沸水提取的丹宁相比，外皮与内皮之间的提取物收率、丹宁纯度和丹宁收率上的差别较大。

粘合剂的制备

表 7 示出了制备成含有 40%固含量的所得丹宁粉末的丹宁水溶液的粘

度（25℃）以及通过基于100份40%丹宁水溶液的丹宁固含量混合0.5份氢氧化钠、10份低聚甲醛、5份椰子壳胶和5份面粉所得到的粘合剂的涂布性能。

由表7可见，通过用低级醇（甲醇或乙醇）提取外皮而得到的40%固含量丹宁溶液的粘度低于由外皮和内皮混合物提取的丹宁。此外，通过用挤出机、流涂机等由低级醇提取得到的40%固含量丹宁溶液的涂布性能也令人满意。

粘合试验

为了评价上面所得丹宁粘合剂的粘合性能，按JAS将辐射松（*Pinus radiata*）旋转剥离单板用于制备胶合板样本。各单板用150-200g/m^{2}的粘合剂涂敷，并在0.8MPa的冷压下压制5分钟，然后在1.0MPa的140℃热压下压制7分钟以使其相互结合。按JAS（胶合板）测试所制备的胶合板样本。所生产的胶合板显示出基于JAS为0.5mg/L或更低甲醛扩散量的Fco性能。对10片试片在常态下进行粘合性能测试（其中试片为最初生产的）并对10片在水中煮沸72小时后的试片进行粘合性能测试。表8示出了平均值。

由表8可见，使用甲醇或乙醇仅提取外皮得到的丹宁由上述程序制备的粘合剂所粘合的试片与从外皮和内皮的混合物提取的丹宁所制备的粘合剂粘接的试片相比，在煮沸下具有高粘合（干强度）和木材断裂。

表 6

提取溶剂	外皮	内皮	混合物*1
	提取物收率（%）		
沸水	31.5	28.3	30.0
甲醇	36.0	20.6	27.7
乙醇	35.0	16.4	25.1
	Stiasny 值（%）		
提取溶剂	外皮	内皮	混合物*1
沸水	86.4	52.2	73.7
甲醇	96.7	40.4	79.0
乙醇	95.0	33.4	79.3
	丹宁收率（%）		
提取溶剂	外皮	内皮	混合物*1
沸水	27.3	18.9	25.0
甲醇	34.8	8.3	21.9
乙醇	33.3	5.5	19.9

*1 外皮:内皮=1:1

表 7

	40%固含量丹宁溶液粘度（mPa · s）		涂布性能*2	
提取溶剂	外皮	混合物*1	外皮	混合物*1
沸水	6000-18000	6000-18000	×	×
甲醇	1000-6000	6500-9000	◎	△
乙醇	1000-6000	6500-9000	◎	△

*1 外皮:内皮=1:1

*2 在涂布设备（挤出机和流涂机）中的合适粘度为 500-6000 mPa · s。涂布性能符号“◎、○、△和×” 分别表示“优异”、“满意”、“不满意”和“不能接受”。

表 8 由辐射松（*Pinus radiata*）树皮提取的丹宁/甲醇粘合剂的粘合试验

提取溶剂	试验条件	外皮		混合物*1	
		粘合强度（kgf/cm^2）	木材断裂（%）	粘合强度（kgf/cm^2）	木材断裂（%）
沸水	常态	18	80	8	50
	煮沸	10	73	3	40
甲醇	常态	20	90	8	50
	煮沸	15	75	4	40
乙醇	常态	20	90	8	50
	煮沸	15	75	4	40

*1 外皮:内皮=1:1

当使用低级醇或低级醇/含水溶剂提取作为特别是用作粘合剂或粘结剂的主材料的丹宁时，与植物种类无关，相对于原料的总干重的丹宁收率接近植物资源的丹宁含量，与醛反应的丹宁量变高且低分子量分布变得稳定。此外，溶剂可以在低于 100°C 的温度下蒸发，不象常规的沸水或碱性水溶液的含水溶剂。因此，可以以低能耗生产丹宁。

当使用本发明中的提取溶剂时，与仅使用水（例如沸水）的情况不同，提取可以在较低温度下以较高速率进行。因此，得到低粘度和均匀质量的丹宁，因为提取组分不因温度、氧等而聚合、降解或改变。低级醇提取溶剂（特别是甲醇和乙醇）具有低沸点，因而它们易于蒸发和收集以重复使用。

在从作为提取原料的辐射松（*Pinus radiata*）提取丹宁的情况下，含有大多数丹宁的树皮被分离成外皮和内皮，且仅选择性使用外皮。可以得到具有低至 6000 mPa·s 的粘度的 40%固含量丹宁水溶液。由此得到的丹宁可以形成具有合适粘度和令人满意的涂布性能的粘合剂。因此，该丹宁可以使用涂布设备如挤出机或流涂机均匀施加于胶合板等上而不引起干透或痕迹。此外，由外皮提取的丹宁具有高纯度，且大多数该丹宁与甲醛反应。因此，可以得到丹宁粘合剂，其耐水性和粘合强度等于或高于合成酚树脂粘合剂（就粘合、粘结力等而言）。该粘合剂可以通过与木片混合用作生

产合成木材如粗纸板的粘结剂。

在不背离本发明范围和要旨的情况下，各种其他改性对本领域熟练技术人员而言是显而易见的且易于进行。因此，所附权利要求书的范围并不意欲限于本文所作的说明，而应更宽范围地看待该权利要求书。