

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-105331

(P2014-105331A)

(43) 公開日 平成26年6月9日(2014.6.9)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 199/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 199/00	4J040
<b>C09J 193/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 193/00	
<b>C09J 201/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-213508 (P2013-213508)	(71) 出願人	513257384
(22) 出願日	平成25年10月11日 (2013.10.11)		オオムラ コンサルティング ゲーエムベ ーハー
(31) 優先権主張番号	12008026.2		スイス国, チューリッヒ 8049, リン マタールシュトラーセ 197
(32) 優先日	平成24年11月29日 (2012.11.29)	(74) 代理人	100079108
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(72) 発明者	大村 幸和
			スイス国, チューリッヒ 8049, バウ ヘレンシュトラーセ 56
		Fターム(参考)	4J040 BA231 BA241 JA01 JB02 KA22 LA11 MA08 MB05 MB09 NA13 PA30 PA33

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、加水分解性タンニン、ならびに(ポリ-)リシン、(ポリ-)  
-DL-オルニチン、-ポリ-オルニチン、(ポリ-)アルギニン、(ポリ-)グルタ  
ミン、(ポリ-)アスパラギン、(ポリ-)ヒスチジン、(ポリ-)プロリン、プトレシ  
ン、スベルミジン、スベルミン、カダベリン、アグマチン、シトルリンおよびそれらの混  
合物からなる群から選択される少なくとも1種のカチオン性ポリマーの主成分を少なくと  
も含む接着剤組成物に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の主成分：

a) 加水分解性タンニンおよび

b) (ポリ-)リシン、(ポリ-)DL-オルニチン、(ポリ-)ポリ-オルニチン、(ポリ-)アルギニン、(ポリ-)グルタミン、(ポリ-)アスパラギン、(ポリ-)ヒスチジン、(ポリ-)プロリン、プトレシン、スペルミジン、スペルミン、カダベリン、アグマチン、シトルリンおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のカチオン性ポリマー

を少なくとも含む接着剤組成物。

10

## 【請求項 2】

カチオン性ポリマーが、(ポリ)リシンおよび/または(ポリ)アルギニンである、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

## 【請求項 3】

接着剤組成物の総重量に基づき、1 ~ 25 wt. %、好ましくは3 ~ 20 wt. %、より好ましくは5 ~ 15 wt. %のカチオン性ポリマーを含む、請求項 1 および 2 に記載の接着剤組成物。

## 【請求項 4】

第 3 の主成分として、

c) ゼラチン、アルブミン、カゼインおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の生体高分子

を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

20

## 【請求項 5】

接着剤組成物の総重量に基づき、0.1 ~ 20 wt. %、好ましくは1 ~ 15 wt. %、より好ましくは3 ~ 10 wt. %のカチオン性ポリマーを含む、請求項 4 に記載の接着剤組成物。

## 【請求項 6】

少なくとも1種の生体高分子を、接着剤組成物の総重量に基づき、3 ~ 25 wt. %、好ましくは5 ~ 20 wt. %、最も好ましくは10 ~ 15 wt. %の量で含む、請求項 4 または 5 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

30

## 【請求項 7】

少なくとも1種の生体高分子が、ゼラチンである、請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

## 【請求項 8】

加水分解性タンニンが、クリタンニン、没食子タンニン、五倍子タンニン、タラタンニン、オークタンニン、ミロバランタンニン、またはそれらの混合物、好ましくはクリタンニンである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

## 【請求項 9】

接着剤組成物が、8 ~ 12、好ましくは9.5 ~ 11のpHを有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

40

## 【請求項 10】

i) 溶解したタンニンの水溶液(A)を調製する工程と、

ii) 本明細書に定義されるカチオン性ポリマーを含み、かつ、場合により、水に溶解させた本明細書に定義される生体高分子を含む、塩基性溶液(B)を調製する工程と、

iii) 溶液(A)と溶液(B)とを混合する工程と

を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の2成分または3成分接着剤組成物を調製するための方法。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の接着剤組成物の木材への使用。

## 【請求項 12】

50

a) 加水分解性タンニンと、

b) (ポリ-)リシン、(ポリ-)DL-オルニチン、(ポリ-)ポリ-オルニチン、(ポリ-)アルギニン、(ポリ-)グルタミン、(ポリ-)アスパラギン、(ポリ-)ヒスチジン、(ポリ-)プロリン、プトレシン、スペルミジン、スペルミン、カダベリン、アグマチン、シトルリンおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のカチオン性ポリマーと

を含む2成分接着剤組成物を調製するためのキットであって、

加水分解性タンニンと、少なくとも1種のカチオン性ポリマーとが、互いに分離されている、キット。

【請求項13】

a) 加水分解性タンニンと、

b) ゼラチン、アルブミン、カゼインおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の生体高分子と、

c) (ポリ-)リシン、(ポリ-)DL-オルニチン、(ポリ-)ポリ-オルニチン、(ポリ-)アルギニン、(ポリ-)グルタミン、(ポリ-)アスパラギン、(ポリ-)ヒスチジン、(ポリ-)プロリン、プトレシン、スペルミジン、スペルミン、カダベリン、アグマチン、シトルリンおよびそれらの混合物の群から選択される少なくとも1種のカチオン性ポリマーと

を含む3成分接着剤組成物を調製するためのキットであって、

加水分解性タンニンと、少なくとも1種の生体高分子と、少なくとも1種のカチオン性ポリマーとが、互いに分離されている、キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規接着剤組成物およびその調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

接着剤組成物または接着剤は、ある物体を別の物体の表面に結合させるために使用される材料である。そのような接着剤は、それらの主成分の個々の種類に応じて、無機接着剤と有機接着剤とに分類され得る。

【0003】

合成有機接着剤については、有害物質の放出が、近年深刻な問題となっている。そうした問題は、揮発性有機溶媒の使用および未反応モノマーの蒸発に起因している。より特定すれば、建築物の内装材料における使用のための接着剤については、ホルムアルデヒドなどの有害物質の放出に厳しい規制が適用されている。

【0004】

ホルムアルデヒドは発癌物質の疑いがあるため、再生可能な天然資源由来の、ホルムアルデヒドを含まない、木材用接着剤の開発に、高い工業的関心がある。このような事情のもとで、膠ベース、ダイズタンパク質ベースおよびタンニンベースの接着剤が開発されてきた。

【0005】

木材用接着剤においてタンニンを使用することの魅力は、フェノール-およびレゾルシノール-ホルムアルデヒド系について認められるのと同様の、タンニンのホルムアルデヒドとの反応性および架橋化学作用に由来し得る。

【0006】

タンニンは植物中に広く存在し、用語「タンニン」は、水に容易に溶解し、その水溶液は収斂性が高く、皮革を鞣す特性を有する物質の総称として従来から知られている。化学的には、タンニンは、単体ではなく、複雑な有機ポリフェノール化合物の集合体である。一般的に、抽出剤が基剤として用いられるため、タンニンは温水または熱水で抽出され、必要に応じてタンニンは、有機溶媒でさらに精製されるか、またはアルカリなどで変性さ

10

20

30

40

50

れ得る。タンニンには、加水分解性タンニンおよび縮合型タンニンという2つの主要なクラスがある。

【0007】

縮合型タンニンは、実質的に全ての植物ファミリーにおいて見られ、市販のタンニンの全世界生産量の90%より多くを占める。縮合型タンニンは、自然界における、特に、種々の樹木の木質部および樹皮における、その広範な分布で知られており、葉の乾燥重量の50%までを構成する。縮合型タンニンは、重合して、水に不溶のフロバフェンを生じ、アルデヒドと反応してポリマー化する。このような特性のため、縮合型タンニン、特にタンニンホルムアルデヒド樹脂は、1960年代後半から、木材用の接着剤または結合剤として使用されてきた。

10

【0008】

一方、加水分解性タンニンは、希酸と加熱することにより加水分解されて没食子酸(3,4,5-トリオキシ安息香酸)を生じる誘導体である(O.-A. NeumueellerによるRompp's Chemistry Lexicon, vol.2, p.1452、およびvol.6, 4121)。

【0009】

接着剤および樹脂の調製のための広範な用途を見出してきた縮合型タンニンとは対照的に、加水分解性タンニンには、それらの自然状態での高分子構造が欠如していること、可能なフェノール置換のレベルが低いこと、それらの求核性が低いこと、世界生産量が限られていること、および価格がより高いことにより、化学的にも経済的にもかなり限られた関心しかもたれていなかった。したがって、縮合型タンニンのみが接着剤としての使用に好適であるという思い込みが長い間あった。

20

【0010】

タンニンベースの接着剤は無毒性の天然接着剤として注目を浴びてきたが(例えば、J. Macromol. Sci. Chem. A16 (7), 1243-1250, 1981に記載されている)、それらの望ましくない特性(例えば、水溶性および熱硬化性硬化剤の必要性)により、それらの用途は限られてきた。過去には、タンパク質ベースおよびタンニンベースの接着剤の耐水性を改善しようとする試みは、ホルムアルデヒドベースの硬化剤(例えば、ホルマリン、パラホルムアルデヒドまたはヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン))または劣化速度を遅らせる防腐剤の添加により行われた。

【0011】

例えばPizziらの米国特許第5,407,980号明細書においては、タンニンは、硬化過程を促進するための促進剤として使用される。この特許は、外装用途用の合板を製造するための液体接着剤組成物に関するものであり、添加されるホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドは、要求されるハードゲルを達成するために必要であることを教示している。

30

【0012】

上述のように、ヒトの健康に対するホルムアルデヒドの悪影響は、よく知られている。ホルムアルデヒドは、多くの場合、製造過程の間にそうした接着剤から放出されるが、場合によっては、その接着剤を用いて形成された複合平板からも、その製造された平板の有効寿命にわたって放出されることがある。

40

【0013】

同じくPizziらの米国特許第5,532,330号明細書は、ホルムアルデヒドを含まない、液体熱硬化性結合剤であって、ポリフラボノイド型タンニンと硬化触媒とを含み、セルロース含有材料(例えば、パーティクルボード製造用の木材チップ)と適合性のある、結合剤に関する。具体的には、二酸化ケイ素またはホウ酸が、弱酸性反応において但し比較的高い温度でのみ硬化可能な硬化触媒として挙げられている。

【0014】

Liらの文献(K. Li, X. Geng, J. Simonsen, J. Karchesy, International Journal of Adhesion and Adhesives, 24 (2004) 327-333 - "Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine")は、ホルムアルデヒドを含まない、さらなる添加剤

50

なしの、縮合型タンニンとポリエチレンイミンとの木材用接着剤組成物に関する。

【0015】

Kriithigaらの研究：“In vitro study on biomineralization of biphasic calcium phosphate biocomposite crosslinked with hydrolysable tannins of Terminalia chebul a”は、二相性リン酸カルシウム、ゼラチン、キトサンおよびTerminalia chebul a抽出物の加水分解性タンニンからの骨代替材料の調製に関する。細胞毒性を減じるため、加水分解性タンニン抽出物が、一般的に用いられるグルタルアルデヒドの代わりに架橋剤として使われる。

【0016】

特開2007-002084号は、植物由来のタンニンと、ゼラチン等の天然接着剤を含む接着剤組成物に関する。この接着剤組成物の粒子は、アルデヒド、イソシアネートおよびポリアミンからなる群から選択される不溶化剤をその表面に有する。この不溶化剤がタンニンと天然接着剤とを分離する層を形成する。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかしながら、上記の接着剤は、経済効率もしくは実用的有用性を欠いているか、または、それらは高価でありかつ/もしくは毒性材料の使用を伴う。したがって、人体に害がなく、水性環境で使用されることができるようほとんど水溶性を有しておらず、かつ硬化の際に加熱を必要としない、接着剤に対する必要性が依然としてある。

20

【0018】

したがって、本発明の課題は、再生可能な天然資源由来の、高品質の、ホルムアルデヒドを含まない、硬化接着剤組成物であって、木材ベースの材料に対する使用に特に好適であり、かつ無毒性の生体接着剤(bio-adhesive)として使用できるが湿気の存在下および水性環境の存在下での接着力の強い、接着剤組成物を提供することである。

【0019】

この課題は、請求項1に記載の接着剤組成物および請求項10に記載のその調製によって解決される。好ましい実施形態は、従属請求項の主題である。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の接着剤組成物は、以下の主成分：

a) 加水分解性タンニンおよび

b) (ポリ-)リシン、(ポリ-)DL-オルニチン、(ポリ-)オルニチン、(ポリ-)アルギニン、(ポリ-)グルタミン、(ポリ-)アスパラギン、(ポリ-)ヒスチジン、(ポリ-)プロリン、プトレシン、スペルミジン、スペルミン、カダベリン、アグマチン、シトルリンおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のカチオン性ポリマーを少なくとも含む。

30

【発明を実施するための形態】

【0021】

驚くべきことに、本発明による、加水分解性タンニンおよび少なくとも1種のカチオン性ポリマーを含む接着剤組成物は、水の存在下においてでさえも強い接着力を示しかつ標準規格EN314のClass 1に規定されている要件を満たすことが見出された。

40

【0022】

理論に拘束されることを望むものではないが、カチオン性ポリマーおよび/または生体高分子は、架橋剤として機能すると考えられ、これによって、組成物の粘度および接着力が調節され得る。

【0023】

本発明の接着剤組成物は、毒性物質(例えば、ホルムアルデヒド)を全く含まないばかりでなく、さらに、完全に、再生可能な天然資源から調製され得る。

50

## 【0024】

したがって、本発明により、最も厳しい品質基準を満たす接着剤組成物を、非常に費用効率の高い方法で達成することが可能になる。

## 【0025】

本発明の接着剤組成物は、その低毒性または無毒性を考えれば、例えば家具または木材ベースの家庭用品の製造において、木材ベースの材料（例えば、挽材、合板、パーティクルボード、およびファイバーボードなど）を作製するために直ちに使用され得る。

## 【0026】

さらに、その比較的低い粘度のおかげで、当該接着剤組成物は、長いポットライフを有しており、これにより、商業利用を行うことが可能になる。また、その塗布および基材による水分の吸収が促進され、これが、プレス時間および硬化時間の大幅な減少に繋がる。

10

## 【0027】

上述の加水分解性タンニンおよび少なくとも1種のカチオン性ポリマーに加えて、本発明の接着剤組成物は、高分子、例えば、ゼラチンのような生体高分子をさらに含んでもよい。本出願の全体にわたり、用語「加水分解性タンニン」は、常に、そのような加水分解性タンニンのあらゆる可能な供給源に言及し、タンニンを含む種々の植物資源を、特定の限定なく包含する。好ましい植物資源の例としては、タンニンの抽出に従来から使用されている植物（例えば、クリの樹皮および木質部、没食子（Turkish gall）、五倍子（China gall）、タラ、ミロバラン、ユーカリ、オークなど由来の加水分解性タンニンが挙げられる。特に、それらの樹皮は、資源利用および高タンニン含有量の観点から見て好ましい。この点に関して、用語「加水分解性タンニン」には、加水分解性タンニンの混合物もまた包含されることに留意されたい。

20

## 【0028】

本発明の文脈において使用される場合、「ゼラチン」は、典型的に、動物の骨および皮膚の結合組織中の主要構造タンパク質であるコラーゲン由来の、水溶性の、天然に存在する生体高分子として定義される。ゼラチンの生体接着剤性質およびその人体に対する無毒性は、ゼラチンを、接着剤製造目的の材料として、極めて魅力あるものにしてしている。本発明による接着剤組成物において使用され得るゼラチンの例は、例えば、哺乳動物および鳥類種（例えば、ウシ、ブタ、ウマ、家禽）の骨、腱、皮膚、および冠状突起物（comb）（例えば、角状突起物（horn））、ならびに魚類の鱗および皮膚）から抽出されたゼラチンである。最良の結果は、ブタまたはウシに由来するゼラチンを用いて達成された。そのようなゼラチンは、例えば、上述の動物から抽出することによって調製されてもよいが、概して、市販の製品が使用され得る。抽出方法は限定されず、その例としては、従来から知られている酸処理またはアルカリ処理が挙げられる。

30

## 【0029】

接着剤組成物の上記の実施形態において、加水分解性タンニンの濃度は、好ましくは25～45wt.%、より好ましくは25～40wt.%、最も好ましくは30wt.%である。

## 【0030】

さらに、上記の実施形態において、組成物中のカチオン性ポリマーの濃度は、好ましくは、接着剤組成物の総重量に基づき1～25重量%（wt.%）、より好ましくは3～20wt.%、最も好ましくは5～15wt.%である。カチオン性ポリマーの添加により、接着剤組成物の粘度は低く保たれ得、これがひいては接着剤組成物の塗布を容易にし、かつ長いポットライフを結果としてもたすことが見出された。

40

## 【0031】

接着剤組成物は、好ましくは、水の存在下でそれぞれの成分を反応させることによって得ることができる。しかしながら、試薬溶液はまた、好ましく無害の有機溶媒（例えば、エタノール、または有機溶媒と水との混合物）であり得る。例えば、5%エタノールを含む水性混合物が使用され得る。

## 【0032】

50

接着剤組成物に含まれるカチオン性ポリマーは、好ましくは、1～150kDa、好ましくは1～50kDa、最も好ましくは1～10kDaの範囲内の分子量(g/モル)を有している。具体的には、ポリマー1モル当たりの価格は概して分子量の増加に伴って上昇するので、経済的観点からも、約4.2kDaの分子量を有するポリリシンが、極めて好適であると思われた。

【0033】

カチオン性ポリマーの分子量は、例えばSDS-PAGE(ドデシル硫酸ナトリウム-ポリアクリルアミドゲル電気泳動:Sodium Dodecyl Sulfate-Polyacrylamide Gel Electrophoresis)、イオン会合クロマトグラフィー(Ion Association Chromatography)、低角度レーザー光散乱法と組み合わせた水系GPC(GPC-LALLS)を用いることによって、容易にかつ高精度に得られ得る。

10

【0034】

さらに、カチオン性ポリマーは、好ましくは(ポリ)リシンおよび/または(ポリ)アルギニンである。

【0035】

(ポリ)リシンは、例えば、微生物によりまたは酵素により産生され得る。この点に関して、あらゆる形態の(ポリ)リシン(例えば、ポリ-D-リシン、-ポリ-L-リシンまたは-ポリ-L-リシンなど)が包含される。(ポリ)リシンは、それは広く入手可能でありかつ貯蔵が容易であるので、特に有利である。

20

【0036】

さらなる好ましい実施形態によれば、本発明の接着剤組成物は、本明細書に定義される以下の主成分：

a)加水分解性タンニンおよび

b)カチオン性ポリマー

を含み、かつ第3の主成分として、

c)ゼラチン、アルブミン、カゼインおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の生体高分子

をさらに含む。

【0037】

上記の実施形態の接着剤組成物は、特に強い接着力を示しかつ標準規格EN314のClass 2に規定されている要件を満たすので、特に好ましい。

30

【0038】

上記の実施形態において、接着剤組成物の総重量に基づき、0.1～20wt.%、より好ましくは1～15wt.%、最も好ましくは3～10wt.%のカチオン性ポリマーを組成物が含むことが、さらに好ましい。ゼラチンの存在により、カチオン性ポリマーの必要量は大幅に低減され得、これが延いては生産費用を低減させる。

【0039】

さらに、この実施形態において、接着剤組成物は、好ましくは、接着剤組成物の総重量に基づき、3～25wt.%、より好ましくは5～20wt.%、最も好ましくは10～15wt.%の濃度で生体高分子を含む。

40

【0040】

接着剤組成物の上記の実施形態において、加水分解性タンニンの濃度は、接着剤組成物の総重量に基づき、好ましくは10～40wt.%、より好ましくは15～30wt.%、最も好ましくは20wt.%である。

【0041】

接着剤組成物の上記の実施形態において、生体高分子はゼラチンであることがさらに特に好ましい。ゼラチンは、安価であり、広く入手可能であり、かつ取扱いが容易であるという利点を有する。

【0042】

ゲルまたはゼラチンの強度を測定するために、1925年にO.T. Bloomによっていわゆ

50

る「ブルーム試験 (Bloom test)」が開発された。この試験は、プローブ (通常 0.5 インチ (1.27 cm) の直径を有する) によってゲルの表面をそれを破壊することなく 4 mm 撓ませるのに必要とされるグラムの単位での重量を測定する試験である。その結果は、ブルーム指数 (等級) として表される。これは、通常、30 ~ 300 ブルームの間である。ゼラチンに対してブルーム試験を行うために、6.67%ゼラチン溶液が、試験される前に 10 で 17 時間保持される。ブルーム指数の測定については、"Standard methods for the sampling and testing of gelatins", Woburn, MA: Gelatin Manufacturers Institute of America, 1986にも記載されている。

【0043】

本発明によれば、ゼラチンは、80 ~ 200 の、より好ましくは 100 ~ 200 の好ましいブルーム指数を有する。

10

【0044】

ゼラチンの好ましい供給源は、動物供給源であり、特に良好な結果は、ブタまたはウシに由来するゼラチンを用いて得られた。というのも、それらは一般的に、本発明の好ましい範囲内のブルーム指数を有するからである。

【0045】

驚くべきことに、単独のタンニンおよびゼラチンの粘度とゼラチン - タンニン混合物の粘度は、比例しないことが見出された。接着強度および硬化時間についての最良の結果は、1.8 ~ 3.3 mPa s、より好ましくは 2.5 ~ 3.0 mPa s の好ましい範囲内の粘度指数を有するゼラチンを用いた場合に達成され得た。

20

【0046】

好ましい加水分解性タンニンは、クリタンニン、没食子タンニン、五倍子タンニン、タラタンニン、オークタンニン、ミロパラタンニン、またはそれらの混合物である。これらのタンニンは、それらは適正な価格で広く入手可能であるので、経済的観点および環境的観点の両方から有益である。生態学的観点からは、タラタンニンが特に好ましい。というのも、このタンニンは、タラの木 (カエサルピニア・スピノサ (Caesalpinia spinosa)) の実から得られ、その実は毎年収穫されるので、100%再生可能なタンニン供給源を提供するからである。

【0047】

好ましい実施形態によれば、組成物中のタンニン：カチオン性ポリマー比は、3 : 0.5 ~ 3 : 1.5 であり、最も好ましくは 3 : 1 である。これにより、最適に低い粘度およびより短いプレス時間を有する接着剤組成物を得ることが可能になる。

30

【0048】

接着剤組成物が、本明細書に定義される加水分解性タンニン、少なくとも 1 種の生体高分子および少なくとも 1 種のカチオン性ポリマーを主成分として含む場合において、その組成物中のタンニン：生体高分子比は、好ましくは 2 : 0.5 ~ 2 : 2、より好ましくは 2 : 0.5 ~ 2 : 1.5、最も好ましくは 2 : 1 である。

【0049】

この場合において、組成物中のタンニン：カチオン性ポリマー比は、好ましくは 2 : 0.5 ~ 2 : 1.5、最も好ましくは 2 : 1 であることがさらに好ましい。

40

【0050】

さらに、接着剤組成物は、8 ~ 12、より好ましくは 9.5 ~ 11 の pH を有していることが好ましい。pH の調整により、タンニンの反応性を調整すること、したがって接着剤組成物の物性 (例えば、硬化時間および粘度) を調整することが可能になる。特に、pH が上述の範囲内に維持される場合、接着剤組成物の粘度は低く保たれ、したがって塗布に理想的であることが見出された。

【0051】

pH は、接着剤組成物の成分の調製における様々な段階で、塩基、好ましくは NaOH の添加により調整され得る。NaOH は、副反応 (例えば、タンニンと反応し易い特定の金属誘導体の形成) が大きく妨げられるという利点を有する。

50

## 【0052】

好ましくは、本発明による接着剤組成物は、本明細書に定義されるさらなる主成分を含まない。しかしながら、添加剤（例えば、安定剤、酸化防止剤、加工助剤、結合剤、および当該技術分野において周知の他の添加剤）を包含することが可能である。

## 【0053】

本発明は、さらに、主成分として、加水分解性タンニンおよび少なくとも1種のカチオン性ポリマーを少なくとも含む2成分接着剤組成物を調製するための方法、および、本明細書に定義される少なくとも1種の生体高分子を第3の主成分として含む3成分接着剤組成物を調整するための方法に関する。当該接着剤組成物は、以下のとおり調製され得る。

10

## 【0054】

第1の工程 i ) において、溶解したタンニンの水溶液 ( A ) が調製される。第2の工程 i i ) において、本明細書に定義されるカチオン性ポリマーを含み、場合により、完全に溶解した生体高分子の水溶液をさらに含む塩基性溶液 ( B ) が調製される。第3の工程 i i i ) において、溶液 ( A ) と溶液 ( B ) とが互いに混合され、結果として接着剤組成物がもたらされる。

## 【0055】

本発明の方法により、本発明の2成分または3成分接着剤組成物の非常に効率的かつ簡単な調製が可能になる。特に、当該方法は、従前の方法ほど複雑ではなく、また、危険な材料の取扱いまたは大量の有害な材料の使用を、実質的に必要としない。

20

## 【0056】

水溶液 ( A ) は、好ましくは、約 50 : 50 の重量比でタンニン酸と水とを混合することによって調製される。

## 【0057】

混合工程 i i i ) は、好ましくは 8 ~ 12、より好ましくは 9 . 5 ~ 11 の pH で行われる。この混合は、周囲温度条件で行われ得、好ましくは 40 °C で行われる。

## 【0058】

使用される穏やかな条件および無毒性の材料のおかげで、本発明の方法は、本発明による接着剤組成物の簡単かつ迅速な調製方法を提供する。

## 【0059】

さらなる態様において、本発明はまた、複合木材生産における商業的使用のための接着剤組成物の使用に関する。これは、木材工業における広範囲にわたる製品のために、特に、チップボードパネル、ファイバーボードパネル ( M D F )、合板、および積層板の製造のために使用され得る。

30

## 【0060】

本発明によって達成される主要な利点は、接着剤組成物の環境への影響が、その成分が無毒性でありかつ再生可能資源由来のものであるため、工業生産レベルにおいても少ないことである。完成品の点から見ると、子供または敏感な人が存在する所での使用に特に好適である、完全に天然の複合木材製品が得られる。

## 【0061】

本発明による使用の1つの実施形態において、2つの基材が、一方の基材の少なくとも1つの表面に本明細書に記載される接着剤組成物を塗布することによって互いに接着される。その際、第2の基材の表面は、その第1の基材の表面と、それらの基材表面の間に接着剤組成物が位置するようにして互いに合わされ、そして接着剤組成物が硬化される。

40

## 【0062】

本発明の接着剤組成物は、吹付け塗り、ローラ塗りにより、またはジェット流 ( jet-streaming ) により、手動または自動で、通常のビードとして塗布され得る。塗布される接着剤の量は、木材またはワークピースの吸収性および適合性によって決まり、通常、70 ~ 280 g / m<sup>2</sup> の間、好ましくは 100 ~ 200 g / m<sup>2</sup> の間の範囲にある。

## 【0063】

50

2つの別個の木材要素を互いに接着するための好ましい方法において、接着剤組成物は、一方の木材要素の少なくとも1つの表面に塗布され、次いで、その2つの木材要素が互いに合わされ、接着剤組成物はその表面の間に位置する。その2つの表面は、プレスを用いることにより、好ましくは10パールの圧力で、互いにプレスされる。プレスの温度は、少なくとも約15分間、好ましくは約15～50分間、より好ましくは約15～30分間にわたり、約25～100、好ましくは約85～90であり得る。

【0064】

本発明の接着剤組成物はまた、接着剤で互いに接着された数枚の木材プレートからなる、多層のチップボードまたはファイバーボードの製造にも使用され得ることは言うまでもない。それぞれの板の間には、必要ならば、異なる量の接着剤組成物が使用され得る。接着剤組成物が、1枚1枚の板の上に逐次的に塗布され得るか、または、数枚の板が、積み重ね前に接着剤組成物の層を塗布されて、事前調製され得る。

10

【0065】

別の実施形態において、木材チップが接着剤組成物と混合され、次に、チップボード製造において一般的に使用される手順に従ってチップボードへとプレスされる。

【0066】

上記の態様に加えて、さらに、本発明は、主成分として、本明細書に定義される加水分解性タンニンおよび少なくとも1種のカチオン性ポリマーを少なくとも含む2成分接着剤組成物を調製するためのキットであって、その2つの成分は互いに分離されている、キットに関する。

20

【0067】

さらに、本発明はまた、主成分として、本明細書に定義される加水分解性タンニン、少なくとも1種のカチオン性ポリマーおよび少なくとも1種の生体高分子を少なくとも含む3成分接着剤組成物を調製するためのキットであって、その3つの成分は互いに分離されている、キットに関する。したがって、これらの成分は、その混合物を基材に塗布する直前に混合されるものであり、これにより、すぐ使用できる成分の長期の貯蔵が可能になる。

【0068】

これらの成分は、好ましくは、窒素ガス含有環境において貯蔵される。別の好ましい実施形態において、加水分解性タンニンのみが、窒素ガス含有環境において貯蔵される。

30

【0069】

1つ以上の他のキット構成要素の非限定的な例としては、使用説明書；成分のそれぞれを含有する、バイアル、容器（container）もしくは他の貯蔵容器（storage vessel）；送達デバイス（例えば、シリンジ、チューブなど）；および/またはキットを安全にかつ好都合に貯蔵および/または輸送するのに好適な包装が挙げられる。好ましくは、使用説明書は、ラベルまたは添付文書であり、そのラベルまたは添付文書は、使用前に接着剤組成物成分を混合する必要があることを表示している。

【0070】

本発明を、以下の具体的な実施例を介して説明する。

【実施例】

40

【0071】

材料

加水分解性タンニン（全てSilvachimica, Mondovi, Italyから）：

- タンニン酸C（クリ）
- FNG（没食子）
- T80（タラ）

カチオン性ポリマー：

- Epsilon Polylysine, Zhengzhou Bainafo Bioengineering, Henan, P.R. China, 7 . 8 m o l N H <sub>2</sub> / k g、分子量 4 . 2 k D a。

50

生体高分子：ゼラチン

- ナカライテスク、京都、日本；Extra Pure Reagent
- 新田ゼラチン、大阪、日本
- ・ブタ皮膚由来の食用ブタゼラチン
- ・ウシ骨由来の食用ウシゼラチン
- Italgelatin, Alba, Italy
- ・ブタ皮膚由来の食用ブタゼラチン（メッシュ8）
- ・ウシ皮由来の食用ウシゼラチン（メッシュ8）

【0072】

10

調製方法

タンニン酸C（20wt.%）

タンニン酸C（粉末、40g）を、50：50の重量比で水（40ml）と混合し、水浴中で40℃にて加熱した。

【0073】

タンニン酸C（30wt.%）

タンニン酸C（粉末、60g）を、50：50の重量比で水（60ml）と混合し、水浴中で40℃にて加熱した。

【0074】

生体高分子（15wt.%）

20

ゼラチン（30g、ブタ皮膚由来のタイプA）をH<sub>2</sub>O：ゼラチン=2：1の重量比で水（60ml）に入れた。このゼラチンを、1時間にわたり室温で膨潤させた。その後、そのゼラチン-水の混合物を、1時間にわたり60℃でインキュベートし、場合により超音波処理して完全に溶解させた。この溶液は、概して5～6の間のpHを有していた。

【0075】

カチオン性ポリマー（ポリリシン10wt.%）

事前調製された塩基性NaOH溶液（40gのH<sub>2</sub>O中ポリリシン1g当たり0.22gのNaOH）にポリリシン（20g）を添加し、ポリリシンが完全に溶解するまで攪拌した。

【0076】

30

生体高分子-ポリリシン溶液

事前調製された塩基性NaOH溶液（66.6gのH<sub>2</sub>Oに溶解させた、ポリリシン1g当たり0.22gのNaOH）にポリリシン（20g）を添加し、ポリリシンが完全に溶解するまで攪拌した。ゼラチン（20g、ブタ皮膚由来のタイプA）を添加した。このゼラチンを、1時間にわたり室温で膨潤させた。その後、その混合物を、1時間にわたり60℃でインキュベートし、場合により超音波処理して完全に溶解させた。

【0077】

これらの調製された成分は、いつでもすぐ使用できる状態にあった。保存のために、その調製されたタンニン酸Cを、N<sub>2</sub>下で貯蔵した。

【0078】

40

接着剤の調製

タンニン酸溶液を40℃の水浴中に入れ、NaOH（水に溶解させた、タンニン1g当たり0.185gのNaOH。水の量は、溶液の全量が200gとなるように調整される）を添加して、pHを約10.0に調整した。ポリリシン溶液またはゼラチン-ポリリシン溶液を少しずつ添加し、そのタンニン溶液と混合した。粘性の均質な暗色混合物を得た。

【0079】

接着手順 / 平板の調製

5枚の厚さ2mmのオクメ単板を、1枚の単板の片面に接着剤を塗布し、次にその上に別の単板を（繊維を直角にして）重ね、接着剤組成物の第2の層を塗布するといった具合

50

に続けることによって互いに貼り合せて、縦 50 cm、横 50 cm の合板の平板を製造した。次いで、その 5 枚の単板の積重ねを、90 および 10 パールにて 20 分間プレス状態に置いた。

【0080】

接着強度の測定

本発明による接着剤組成物を用いて製造された合板の接着強度を、標準規格 EN 314 のクラス 1 の試験に準じて調べた。

【0081】

平板を、接着強度を試験するために以下の処理に供した。

a) 試料を縦 17 cm、横 2.5 cm の大きさに切断した。

b) 2 層間の接着剤の単一の接着強度の剪断抵抗および繊維放出を試験するために、試料に切り込みを入れた（結果として生じた試験領域は縦 2.5 cm、横 2.5 cm であった）。

c) この試料を 24 時間冷水に入れた。

d) 次いで、まだ湿っている間に、引張機を用いて試料を引っ張ることにより、剪断抵抗および繊維放出割合について試験した。

【0082】

試験組成物

接着剤の接着強度を試験するために、以下の表 1 および 2 に記載の化合物を含む組成物 A、B および C を調製した。

【0083】

【表 1】

	組成物 A	組成物 B	組成物 C
タンニン	20wt. %	20wt. %	30wt. %
ゼラチン	15wt. %	10wt. %	—
カチオン性ポリマー (ポリリシン)	0-10wt. %	0-10wt. %	0-10wt. %

【0084】

10

20

30

【表 2】

組成物	実験番号	タンニン [wt. %]	ゼラチン [wt. %]	ポリリシン [wt. %]
A	1.1	20	15	10
A	1.2	20	15	0.1
A	1.3	20	15	-
A	2.1	20	15	10
A	2.2	20	15	-
B	3.1	20	10	10
B	3.2	20	10	0.1
B	3.3	20	10	-
C	4.1	30	-	10
C	4.2	30	-	1.0

10

20

30

40

## 【0085】

各接着剤組成物について、合板20枚のサンプルを、標準規格EN314のクラス1の試験について上述した処理ステップに供した。

## 【0086】

特に、以下のパラメータを使用した：

- プレス：90 で20分間
- 組成物pH：10.0

## 【0087】

各組成物あたりの20枚のサンプルそれぞれについてこのように測定した接着強度値X [N/mm<sup>2</sup>]に基づいて、各サンプルを以下の5つのカテゴリに分類した。

- L0：X 1、すなわち、標準規格DIN EN314のクラス1を達成
- L1：1 > X 0.5
- L2：0.5 > X 0.2
- L3：0.2 > X 0.04
- L4およびL5：X < 0.04

## 【0088】

結果を以下の表3に示す。

## 【0089】

【表 3】

実験 番号	タンニン [wt. %]	ゼラチン [wt. %]	カチオン性 ポリマー [wt. %]	混合後 経過 時間 [分]	L0	L1	L2	L3	L4	L5
1.1	20	15	10	14'	2	17	1	-	-	-
1.2	20	15	0.1	17'	-	-	2	1	17	-
1.3	20	15	-	19'	-	-	-	1	19	-
2.1	20	15	10	81'	11	9	-	-	-	-
2.2	20	15	-	66'	-	-	1	12	7	-
3.1	20	10	10	11'	5	7	8	-	-	-
3.2	20	10	0.1	12'	-	-	-	-	8	20
3.3	20	10	-	32'	-	-	-	2	13	4
4.1	30	-	10	47'	2	10	7	1	-	-
4.2	30	-	1.0	31'	-	-	-	-	-	20

10

20

## 【 0 0 9 0 】

以上の結果から、接着剤組成物中のカチオン性ポリマーの存在が、接着強度の顕著な増加をもたらすことが明らかに示される。この有利な効果は、組成物中に生体高分子（例えばゼラチン）が存在するか否かとは無関係なものと思われた。

【外国語明細書】

2014105331000001.pdf