

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035225**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.19

(21) Номер заявки
201592262

(22) Дата подачи заявки
2014.03.26

(51) Int. Cl. **C08G 8/00** (2006.01)
C08G 8/24 (2006.01)
C08G 8/28 (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01)
C08H 8/00 (2010.01)

(54) ФЕНОЛЬНАЯ СМОЛА, ПОЛУЧЕННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ФЕНОЛА И ЛИГНИНА

(31) 1356125

(32) 2013.06.26

(33) FR

(43) 2016.05.31

(86) PCT/EP2014/056035

(87) WO 2014/206586 2014.12.31

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**КОМПАНИ ЭНДЮСТРИЕЛЬ ДЕ ЛЯ
МАТЬЕР ВЕЖЕТАЛЬ - СИМВ (FR)**

(72) Изобретатель:

**Дельма Мишель, Бенжеллун Млайх
Бушра (FR)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(56) US-A-4303562
DE-A1-4226330
US-A-4201700
WO-A1-0023490

(57) Изобретением предлагается способ получения термоотверждающейся синтетической лигнинфенолформальдегидной смолы (LPF) поликонденсацией формальдегида, фенола и лигнина в присутствии основного или кислотного катализатора, в котором лигнин, химически не модифицированный по доступным функциональным группам, получают способом, включающим стадии: (i) пропитка исходного лигноцеллюлозного материала смесью муравьиной и уксусной кислот, содержащей по меньшей мере 5 мас.% уксусной кислоты, при атмосферном давлении и температуре 50-115°C; и (ii) фракционирование при атмосферном давлении, где отделяют твердую фракцию, содержащую бумажную массу, от органической фазы, содержащей в растворе исходные муравьиную и уксусную кислоты, растворенные мономерные и полимерные сахара, лигнины и уксусную кислоту, образовавшуюся из исходного растительного сырья, а также включающим предварительную стадию (iii), на которой осуществляют предварительную пропитку растительного материала смесью муравьиной и уксусной кислот при атмосферном давлении и температуре по меньшей мере на 30°C ниже температуры процесса на стадии (i). Кроме того, заявляется термоотверждающаяся лигнинфенолформальдегидная смола, полученная указанным способом.

035225
B1

035225
B1

Настоящее изобретение касается нового применения чистого и неразлагающегося биополимера типа природного полифенола, представленного специфическим лигнином.

Данное изобретение касается применения этого лигнина для получения синтетической смолы типа фенольной смолы путем замены большей части фенола или его производного на этот специфический лигнин при массовой доли замещения 1:1.

Предшествующий уровень техники

Фенольные смолы представляют собой термоотверждающиеся смолы, полученные поликонденсацией формалина (или формальдегида) и фенола (или его производного, крезола, резорцина, ксиленола и т.д.).

Фенопласты или фенолформальдегидные смолы (сокращенное наименование PF) являются производными формальдегида и фенола, и синтез фенолформальдегидных полимеров, в котором используется формальдегид в качестве сомономера, аналогичен синтезу аминокластов.

На первой стадии предшественники (известные также как форполимеры или олигомеры, из которых состоит смола) конечных полимеров получают, запуская поликонденсацию (отщепление воды) формальдегида с фенолом (или некоторыми его замещенными производными, такими как крезолы).

На второй стадии получения конечную структуру макромолекул получают сшивкой приблизительно при 150°C.

Недостаток фенольных смол состоит, в частности, в их токсичности во время изготовления из-за высоких уровней остаточных фенольных и формальдегидных мономеров, несмотря на попытки изготовителей, прилагающих все усилия к ослаблению этого аспекта.

Это в особенности имеет место для смол "Resol", которые получают взаимодействием фенола с альдегидом в присутствии основного катализатора. Это также имеет место для смол "Novolac", получаемых в присутствии кислотного катализатора.

Фенолформальдегидные смолы склеиваются преимущественно с древесиной, бумагой и текстильными материалами на основе целлюлозных волокон.

Фенолформальдегидные клеи или смолы существуют в форме концентрированных растворов смолы в спирте, а также в виде растворов и водных эмульсий.

Некоторые из них представлены в форме порошка, который растворим в воде или спирте. Эти клеи удобны в употреблении, а также проявляют высокую прочность соединения, которая часто выше самого дерева, и, кроме того, хорошую стабильность в отношении старения, неблагоприятных атмосферных воздействий и плесени.

Известны многочисленные попытки снижения количества фенола, используемого в фенолформальдегидных смолах, или PF-смолах.

Среди этих попыток уже было предложено получать смолу, включающую лигнин, для производства LRF-смолы, частично включающей лигнин.

Лигнин является природным полифенолом, образованным комбинацией трех мономеров, п-кумарилового, кониферилового и синапилового спирта, в п-гидроксифениловые, гваяциловые и сирингиловые звенья соответственно. Орто-положения ароматического цикла частично свободны в случае гваяциловых и п-гидроксифениловых звеньев. Таким образом, возможно электрофильное замещение этих участков формальдегидом. Кроме того, высоко вулканизированная ароматическая структура лигнина имеет некоторые сходства с формофенольной сеткой. Поэтому частичная замена фенола лигнином стала предметом широкого интереса.

В 1965 патентом США 3189566 предложено применение лигнина в получении фенольной смолы по реакции типа "Novolac" с использованием лигнина бумажного производства, лигнин являлся частичным заменителем фенола, который использовался и подвергался взаимодействию с формальдегидом.

В 1981 патентом США 4306999 предложено применение лигнина бумажного производства для замены фенола. В упомянутом документе указывается, что производители клеящих материалов или смол не обеспечены оборудованием для использования порошков, и поэтому необходим лигниновый продукт в жидкой форме. Более того, фенол-формальдегидное взаимодействие требует применения растворов лигнина низкой вязкости, чтобы избежать избытка воды.

Чтобы сделать лигнин более "растворимым", указанным документом предложено получать концентрированный раствор лигнина заданной вязкости путем растворения с использованием растворителя, включающего воду и фенол, что, таким образом, противоречит цели, состоящей в исключении фенола. Кроме того, патентом США 4320036 (1982) для получения смолы Novolac предложен состав смеси из PF-смолы Novolac, щелочного лигнина и связующего агента.

В 1988 патентом США 4769434 определены характерные, вызывающие трудности проблемы с лигнинами при их интеграции в фенольные смолы, в особенности с указанием низкой реакционной способности щелочных лигнинов бумажного производства. Это происходит вследствие недостаточного числа участков, доступных на каждом фрагменте лигнина для взаимодействия с формальдегидом. В упомянутом документе указывается, что необходимо более 0,4 реакционноспособных участков при коэффициенте 0,6, исходя из багассы.

В реферате указанного документа упомянута задача, состоящая в замене 25-100% фенола при получении сырьевой смолы, требуемой для получения смолы, используемой в клеях для изготовления про-

дукции на основе древесины.

Таким образом, в упомянутом документе указываются трудности в применении лигнина, но способы, предложенные в этом документе, такие как модификация лигнинов ультрафиолетом или химическая модификация для улучшения реакционной способности, технически или промышленно неудовлетворительны.

В патенте США 5177169 по применению лигнина в смолах или клеях вместо фенола указано, что использование продукта, полученного из древесины, позволило бы деревопромышленникам контролировать доступность "деметирированного" лигнина в целом.

Патент США 5202403 (1993) сконцентрирован на эксплуатационных качествах, требуемых от LPF-смолы, и предлагает получать предшественник смолы с низким уровнем щелочности, приводимый затем в контакт с лигнином.

До настоящего времени, несмотря на сведения, изложенные в этих документах, не существует решения, которое может быть осуществлено в промышленном масштабе, позволяющего существенную замену суммарного количества фенола в смоле фенопластового типа для достижения успеха в получении LPF-смолы, удовлетворяющей всем ранее упомянутым критериям, касающимся промышленного производства и внедрения, в особенности при сохранении всех преимуществ и характеристик PF-смол.

На сегодняшний день единственные степени замещения, которые возможно получить и осуществить промышленно, это всего лишь 20 мас.% (100% фенола заменены на 20% лигнинов и 80% фенола).

Новое применение по настоящему изобретению заключается в использовании специфического лигнина, полученного из растительного сырья, в особенности пшеничной соломы, который состоит из линейных низкомолекулярных олигомеров, ведущих себя как фенольный олигомер, и полимер-гомологов. Новое применение по настоящему изобретению стало возможным, поскольку чистый и неразложившийся лигнин (упоминаемый ниже как Biolignin™ или "лигнин CIMV"), т.е. лигнин, который химически не модифицирован по доступным функциональным группам, получают способом, называемым ниже "способ CIMV", т.е. полностью контролируемым и описанным, в частности в патенте CIMV EP-B1-1180171.

Этот способ получения бумажной массы, лигнинов, сахаров и уксусной кислоты отличается тем, что включает следующие последовательные стадии:

(i) размещение однолетних или многолетних растений, которые используют полностью или частично и которые составляют исходный лигноцеллюлозный сырьевой материал, в присутствии муравьиной кислоты, содержащей по меньшей мере 5 мас.% уксусной кислоты, которая приведена к реакционной температуре от 50 до 115°C;

(ii) затем отделение при атмосферном давлении твердой фракции, содержащей бумажную массу, от органической фазы, главным образом содержащей в растворе исходные муравьиную и уксусную кислоты, растворенные мономерные и полимерные сахара, лигнины и уксусную кислоту, образовавшуюся из исходного растительного сырья; указанный способ включает также предварительную стадию, состоящую в

(iii) осуществлении предварительной пропитки растительного материала при атмосферном давлении и температуре по меньшей мере на 30°C ниже реакционной температуры.

Затем полученную бумажную массу подвергают одной или более дополнительным операциям по приведению в контакт с уксусной кислотой при 50-115°C.

Влажность исходного лигноцеллюлозного материала меньше или равна 25 мас.% воды относительно сухого материала.

Осуществляют размол лигноцеллюлозного сырьевого материала так, чтобы уменьшить его до фрагментов или щепы длиной в основном от 0,5 до 20 см.

Пропитку погружением осуществляют за период времени от 10 до 30 мин в смеси "муравьиная кислота/уксусная кислота", используемой во время реакции фракционирования.

Муравьиную кислоту и уксусную кислоту отделяют от массы, лигнины и сахара выпаривают в вакууме.

Смесь "жидкость/сахар" поглощают водой и затем фильтруют для отделения осажденных лигнинов от кислотной жидкой водной фазы.

Патент CIMV EP-B1-1877618 описывает установку для осуществления оптимального и экономичного внедрения этого способа, главным образом дающего возможность селективно экстрагировать продукты, такие как лигнины и сахара, и в частности указанный лигнин, химически не модифицированный по доступным функциональным группам.

Таким образом, указанным документом предложена установка для осуществления способа производства бумажной массы, лигнинов и сахаров, в которой

однолетние или многолетние растения, которые используют полностью или частично и которые составляют исходный лигноцеллюлозный сырьевой материал (MP), на стадии пропитки приводят в контакт со смесью органических кислот;

затем на стадии фракционирования твердую фракцию, содержащую бумажную массу, отделяют от органической фазы, в основном состоящей из раствора исходных органических кислот, растворенных мономерных и полимерных сахаров и лигнинов, полученных из исходного растительного сырья;

пропитку и фракционирование осуществляют при атмосферном давлении;

установка отличается тем, что включает

устройства для передачи сырьевого материала от любой предыдущей технологической операции до любой последующей операции технологического цикла, последовательно на первый пункт и по меньшей мере на второй пункт обработки сырьевого материала, расположенные в последовательном порядке по направлению движения потока и включающие первую пару следующих подряд пунктов обработки, каждый пункт обработки включает

устройства для "пропитки" на первом пункте, на время размещающие сырьевой материал в контакте с некоторым количеством первой смеси, известной как смесь для пропитки, из органических кислот, и на втором пункте, на время приводящие сырьевой материал в контакт с некоторым количеством второй смеси для пропитки, из органических кислот; и

устройства для, по меньшей мере, частичного восстановления указанного количества второй смеси после пропитки и для повторного использования по крайней мере части второй смеси, возвращенной для составления, по крайней мере отчасти, указанной первой смеси для пропитки, используемой на первом пункте.

Каждый пункт включает устройства для отбора после пропитки части указанного количества второй смеси для экстракции из нее, в особенности лигнинов, полученных из исходного растительного сырьевого материала.

Возможность отбора для целей экстракции(й) на каждом пункте обработки дает ряд преимуществ.

Это позволяет, в частности, экстрагировать лигнины различных и известных молекулярных масс, эти лигнины могут быть охарактеризованы известным методом, в частности масс-спектрометрией.

Кроме того, патентная заявка CIMV EP-A1-2580246 предлагает способ выделения лигнинов и сахаров из экстракционной жидкости, известной как экстрагированная жидкость, включающей, в форме сухого вещества (MS), лигнины и сахара, отличающийся тем, что состоит в

а) концентрации экстрагированной жидкости, в основном, упариванием с получением концентрированной жидкости, имеющей содержание сухого вещества в соотношении от 60 до 70 мас.%;

б) получении раствора смешением концентрированной жидкости с водой в равных массовых долях;

с) перемешивании смеси с получением дисперсии лигнинов в смеси и получением устойчивой суспензии лигнинов в растворе;

д) фильтровании раствора, содержащего лигнины в суспензии, в особенности с помощью фильтр-пресса, по этому способу:

указанную смесь получают введением концентрированной жидкости в воду;

температура раствора во время суспендирования составляет от 50 до 60°C.

Перемешивание раствора осуществляют, переводя в режим вращения.

После стадии фильтрования д) фильтрованный материал сушат, получая лигнин в порошке, размер частиц которого составляет от 20 до 50 мкм.

Сухое вещество содержит в расчете на массу около 50% лигнинов и около 50% сахаров и других продуктов.

Изучение характеристик выполняют, в основном, по Michel Delmas и Bouchra Mlayah Benjelloun, кроме того это позволило установить структуру и функциональность полученного таким образом лигнина CIMV, результаты исследования которого опубликованы в следующих документах:

"Functionality of Wheat Straw Lignin Extracted in Organic Acid Media", Journal of Applied Polymer Science in Vol. 121 491-501 (2011);

"Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer..." in JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY 2003; 38: 900-903;

"Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer ..." in RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY 2007; 21: 2867-2888.

Лигнин в соответствии с применением по изобретению отличается тем, что является химически не модифицированным, и тем, что его функциональные группы, в частности фенольные группы, "доступные".

Подробное описание изобретения

Изобретением предложена термоотверждающаяся синтетическая смола, известная как LPF, или лигнинфенолформальдегидная, которую получают способом поликонденсации формальдегида, фенола и лигнина в присутствии основного или кислотного катализатора, в котором лигнин представляет собой лигнин, химически не модифицированный по доступным функциональным группам, выбранным из алифатических гидроксидов или фенольных гидроксидов; причем указанный лигнин получают способом, включающим следующие последовательные стадии: (i) пропитка, на которой однолетние или многолетние растения, которые используют полностью или частично и которые составляют исходный лигноцеллюлозный сырьевой материал, пропитывают смесью муравьиной и уксусной кислот, содержащей по меньшей мере 5 мас.% уксусной кислоты, при атмосферном давлении и температуре от 50 до 115°C; и (ii) фракционирование, на которой при атмосферном давлении отделяют твердую фракцию, содержащую бумажную массу, от органической фазы, содержащей в растворе исходные муравьиную и уксусную кислоты, растворенные мономерные и полимерные сахара, лигнины и уксусную кислоту, образовавшуюся

из исходного растительного сырья; где указанный способ включает также предварительную стадию (iii), на которой осуществляют предварительную пропитку растительного материала смесью муравьиной и уксусной кислот при атмосферном давлении и температуре по меньшей мере на 30°C ниже температуры процесса на стадии (i), причем указанный лигнин отделяют от сахаров способом разделения, включающим а) концентрирование жидкости, полученной на стадии (ii), с получением концентрированной жидкости, имеющей содержание сухого вещества от 60 до 70 мас.%; б) получение раствора смешением концентрированной жидкости с водой в равных массовых долях; в) перемешивание смеси с получением дисперсии лигнинов в смеси и получением устойчивой суспензии лигнинов в растворе; г) фильтрование раствора, содержащего лигнины в суспензии.

В настоящем изобретении "лигнин, который химически не модифицирован по доступным функциональным группам" означает лигнин, известный как Biolignin™, или лигнин CIMV, определенный и охарактеризованный согласно приведенным в вышеупомянутых документах сведениям.

Указанный лигнин имеет низкую молекулярную массу с Mw от 700 до 2000 г/моль и предпочтительно равным 1500 г/моль.

Указанный лигнин содержит доступные функциональные группы, выбираемые из группы, включающей алифатические гидроксилы и фенольные гидроксилы.

Алифатические гидроксилы присутствуют в соотношении от 1,0 до 3,0 ммоль/г и предпочтительно в соотношении от 1,5 до 3,0 ммоль/г.

Фенольные гидроксилы присутствуют в соотношении от 1,1 до 2,0 ммоль/г и предпочтительно при доли содержания не менее 1,5 ммоль/г.

Смола имеет степень замещения по массе фенола на указанный лигнин, составляющую от 50 до 70% и предпочтительно от 50 до 60%.

Массовая доля указанных лигнина и фенола в смоле равна массовой доле фенола в фенолформальдегидной (PF) смоле, не содержащей лигнин.

Получение этой новой LPF-смолы аналогично получению известной из уровня техники фенопластовой или фенолформальдегидной PF-смолы или известной из уровня техники LPF-смолы с низкой степенью замещения по массе фенола лигнином.

Указанный специфический лигнин, известный как Biolignin™, или лигнин CIMV, используют, предварительно диспергируя его в феноле, затем смесь фенол-Biolignin CIMV применяют таким же образом, как "не содержащий лигнин" фенол в PF-смоле.

Массовая доля указанного лигнина в композиции смолы равна массовой доле фенола в "стандартной" фенолформальдегидной PF-смоле.

Смолу синтезируют при соотношении формальдегида и фенола с лигнином (F/(P+L)) от 35 до 60%, предпочтительно от 45 до 50% и оптимально при 47%.

Указанный лигнин или Biolignin™, или лигнин CIMV, получают согласно способам CIMV и с помощью установки CIMV, как описано ранее. Например, указанный лигнин или Biolignin™, или лигнин CIMV, экстрагируют из пшеничной соломы.

Он может быть охарактеризован физико-химическими свойствами: молекулярной массой, сухим веществом, кислотностью, зольностью, Lignin Klason и остаточными содержаниями гемицеллюлоз.

Примеры такого лигнина.

Таблица 1

Пример композиции Biolignin' a™	
Молекулярная масса	Mn 890 г/моль, Mw 1720 г/моль
Сухое вещество	95%
Кислотность	3,22%
Содержание зольных веществ	1,22%
Содержание Klason	88,5%
Содержание остаточных гемицеллюлоз	5,15%
Содержание белка	8,4%

Этот лигнин поставляется во вполне удовлетворительном состоянии для применения в промышленном производстве новой смолы по изобретению, а именно в форме порошка, который может быть диспергирован в феноле.

Термин "степень замещения по массе" означает здесь массовую долю фенола фенолформальдегидной PF-смолы, замещенную на Biolignin™, или лигнин CIMV.

В качестве примера функциональные группы Biolignin™, или лигнина CIMV, количественно могут быть представлены следующим образом.

Пример 1.

Молекулярная масса Biolignin™=1500 г/моль

Таблица 2

Количественное представление первого примера Biolignin' a™				
	Альдегид	Ацетил	Гидроксилы	Всего
Гидроксилы (фенольные+ алифатические)	0,60	0,50	2,90	4,00
Фенольные гидроксилы	0,20	0,05	0,85	1,10
Алифатические гидроксилы	0,40	0,45	2,05	2,90

Пример 2.

Таблица 3

Пример Biolignin' a™ по количественному определению функциональных групп Biolignin' a™ методом ЯМР-анализа		
Алифатический гидроксил	формилированный	0,41 ммоль/г Biolignin' a™
Алифатический гидроксил	ацетилованный	0,46 ммоль/г Biolignin' a™
Суммарный алифатический гидроксил		1,11 ммоль/г Biolignin' a™
Суммарный фенольный гидроксил		1,74 ммоль/г Biolignin' a™

В этом втором примере Biolignin™ суммарные свободные фенольные группы могут быть распределены по трем звеньям (п-гидроксифенильным, гваяциловым и сирингиловым), составляющим лигнин, как указано ниже.

Таблица 4

Распределение фенольных гидроксильных групп по трем мономерным звеньям				
	Фенольный гидроксил	Сирингиловое звено	Гваяциловые звенья	п-Гидроксифенильные звенья
Biolignin™	1,74 ммоль/г	0,70 ммоль/г	0,86 ммоль/г	0,18 ммоль/г

1,5 ммоль фенольных гидроксидов Biolignin™, или лигнина CIMV, обеспечивают степень замещения фенола на лигнин, равную приблизительно 50 мас. %.

Пять смол PF (фенолформальдегидных смол) и LPF (лигнинфенолформальдегидных смол) синтезируют с различными степенями замещения фенола лигнином (м/м).

Время взаимодействия при 90°C устанавливают таким, чтобы достичь определенной вязкости. Чем больше замещение фенола на Biolignin™, тем короче будет время взаимодействия.

Характеристики четырех смол (LPF1, LPF2, LPF3 и LPF4) и стандартной смолы (PF1) приведены в нижеследующей таблице. Эти смолы достигают по вязкости, сухому веществу и pH требований к промышленному PF.

Таблица 5

Характеристики различных PF и LPF, синтезированных с одним и тем же составом, но различной степенью замещения					
	Степень замещения	Время взаимодействия (мин)	pH	Вязкость П (25°C)	Сухое вещество
Промышленные требования к клеевой смоле			11-12	300-800 сП	>45%
PF1 сравнения	0%	52 мин	11,8	3,1 П	47,0%
LPF1	20%	45 мин	11,6	4,2 П	47,3%
LPF2	30%	35 мин	11,7	4,7 П	47,4%
LPF3	50%	15 мин	11,4	4,1 П	47,9%
LPF4	60%	12 мин	11,5	4,8 П	47,1%

Предпочтительно остаточное содержание свободного формальдегида в смолах должно быть ниже 0,2% для соответствия промышленным требованиям.

Соотношение формальдегида и (фенола+лигнина) (F/(P+L)) составляет от 35 до 60%, предпочтительно от 45 до 50% и оптимально 47% для смолы на основе 50-70%, предпочтительно 50-60% Biolignin™.

В табл. 6 представлены характеристики LPF с 50% замещением, синтезированной с различным соотношением формальдегида и фенола с лигнином.

Фиксированное время взаимодействия составляет 15 мин. Каждая из шести LPF-смол соответствует стандартным требованиям в отношении pH и вязкости. Кроме того, замещенные смолы с исходным соотношением формальдегида и фенола с лигнином от 35 до 60% показывают характеристики, которые близки ко всем промышленным требованиям.

Таблица 6

Выделение остаточного формальдегида в соответствии с исходным массовым соотношением формальдегид/ (фенол+лигнин)				
	Исходное F/(P+L) (м/м)	pH	Вязкость (25°C)	Остаточный формальдегид
LPF 5	79,8%	11,7	2,5 П	8,1 %
LPF 3	64,0%	11,4	4,1 П	4,4%
LPF 6	56,6%	11,6	3,2 П	2,7%
LPF 7	49,7%	11,5	4,1 П	1,1%
LPF 8	47,1%	11,5	5,2 П	0,5%
LPF 9	39,9%	11,7	5,5 П	0,2%

В качестве примера, характеристики оптимизированной LPF-смолы (LPF 10) по изобретению со степенью замещения 50 мас.% и соотношением формальдегида и (фенола+лигнина), равным 47%, следующие.

Таблица 7

Характеристики оптимизированной LPF-смолы (LPF 10)						
Содержание замещения	F/(P+L)	Время взаимодействия	Сухое вещество	Вязкость (25°C)	pH	Остаточный формальдегид
50%	47%	21 мин	48,10%	3,4 П	11,9	0,18%

В качестве примера, состав, выраженный в массовом отношении, LPF-смолы по изобретению со

степенью замещения 50 мас.% следующих.

Таблица 8

Состав примера LPF-смолы					
Вода	Мочевина	Фенол	Biolignin	NaOH	Формальдегид
48%	2,7%	12,1%	12,1%	7,3%	17,2%

LPF-смолы по изобретению на основе Biolignin™, или лигнина CIMV, имеют такой же термомеханический профиль, как и промышленная PF-смола (выбранная для сравнения).

Итак, в качестве неограничивающих примеров такой композиции.

Таблица 9

Сравнительные испытания, выполненные на древесных плитах с использованием смолы по изобретению			
Смола	PF сравнения	Biolignin/фенол 60%/40%	LPF 10
Максимальный модуль Юнга (МПа)	1500	1314	1720
Температура (°C)	139	150	143

Сравнительные испытания, выполненные на древесных плитах (древесностружечных плитах), показывают результаты, характеристики и эксплуатационные качества, по меньшей мере, равные тем, что получены со стандартной промышленной клеевой/PF-смолой.

В качестве неограничивающего примера оптимизированную LPF 10-смолу подвергают испытанию в изготовлении древесностружечной плиты. Получают характеристики плит и сравнивают с промышленными требованиями. Результаты указаны ниже в табл. 10. Механические свойства полученных плит достигают промышленных требований к древесностружечным плитам, в особенности в отношении силы сцепления, прочности на изгиб и модуля.

Таблица 10

Характеристики древесностружечных плит на основе Biolignin'a™ в сравнении с промышленными требованиями						
	% Сухой смолы	Температура прессования (°C)	Плотность	Сила сцепления (Н/мм ²)	Прочность на изгиб (Н/мм ²)	Модуль (МПа)
LPF10	9%	190°C	681	0,39	13,8	2337
Требования				0,3	13	2050

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения термоотверждающейся синтетической лигнинфенолформальдегидной смолы (LPF) поликонденсацией формальдегида, фенола и лигнина в присутствии основного или кислотного катализатора, отличающийся тем, что

лигнин представляет собой лигнин, химически не модифицированный по доступным функциональным группам, выбранным из алифатических гидроксидов или фенольных гидроксидов;

причем указанный лигнин получают способом, включающим следующие последовательные стадии:

(i) пропитка, на которой однолетние или многолетние растения, которые используют полностью или частично и которые составляют исходный лигноцеллюлозный сырьевой материал, пропитывают смесью муравьиной и уксусной кислот, содержащей по меньшей мере 5 мас.% уксусной кислоты, при атмосферном давлении и температуре от 50 до 115°C;

(ii) фракционирование, на которой при атмосферном давлении отделяют твердую фракцию, содержащую бумажную массу, от органической фазы, содержащей в растворе исходные муравьиновую и уксусную кислоты, растворенные мономерные и полимерные сахара, лигнины и уксусную кислоту, образовавшуюся из исходного растительного сырья;

где указанный способ включает также предварительную стадию (iii), на которой осуществляют предварительную пропитку растительного материала смесью муравьиной и уксусной кислот при атмо-

сферном давлении и температуре по меньшей мере на 30°C ниже температуры процесса на стадии (i), причем указанный лигнин отделяют от сахаров способом разделения, включающим:

- a) концентрирование жидкости, полученной на стадии (ii), с получением концентрированной жидкости, имеющей содержание сухого вещества от 60 до 70 мас.%;
- b) получение раствора смешением концентрированной жидкости с водой в равных массовых долях;
- c) перемешивание смеси с получением дисперсии лигнинов в смеси и получением устойчивой суспензии лигнинов в растворе;
- d) фильтрование раствора, содержащего лигнины в суспензии.

2. Способ по п.1 отличающийся тем, что указанный способ осуществляют на установке, которая включает

устройства для передачи сырьевого материала от любой предыдущей технологической операции до любой последующей операции технологического цикла последовательно на первый пункт и, по меньшей мере, на второй пункт обработки сырьевого материала, расположенные в последовательном порядке по направлению движения потока и включающие первую пару следующих подряд пунктов обработки, где каждый пункт обработки включает

устройства для предварительной пропитки на первом пункте, на время размещающие сырьевой материал в контакте с некоторым количеством первой смеси, известной как смесь для пропитки, из указанных органических кислот, и на втором пункте, на время приводящие сырьевой материал в контакт с некоторым количеством второй смеси для пропитки из указанных органических кислот;

и устройства, по меньшей мере, для частичного восстановления указанного количества второй смеси после пропитки и для повторного использования по крайней мере части второй смеси, возвращенной для контактирования, по крайней мере с частью указанной первой смеси для пропитки, используемой на первом пункте.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в указанной установке каждый пункт включает устройства для отбора после пропитки части указанного количества второй смеси для экстракции из нее указанного лигнина, который химически не модифицирован по доступным функциональным группам.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в указанном способе разделения указанную смесь получают введением концентрированной жидкости в воду; температура раствора во время суспендирования составляет от 50 до 60°C.

5. Способ по п.1, в котором концентрирование жидкости на стадии a) проводят упариванием.

6. Способ по п.1, в котором фильтрование раствора, содержащего лигнины в суспензии, проводят с помощью фильтрпресса.

7. Термоотверждающаяся синтетическая лигнинфенолформальдегидная смола (LPF), полученная способом по п.1.

8. Смола по п.7, отличающаяся тем, что она получена из лигнина, который имеет низкую молекулярную массу M_w от 700 до 2000 г/моль, предпочтительно равную 1500 г/моль.

9. Смола по п.7, отличающаяся тем, что она получена из лигнина, в котором алифатические гидроксилы присутствуют в количестве от 1,5 до 3,0 ммоль/г.

10. Смола по п.9, отличающаяся тем, что она получена из лигнина, в котором фенольные гидроксилы присутствуют в количестве от 1,1 до 2,0 ммоль/г и предпочтительно не менее 1,5 ммоль/г.

11. Смола по п.7, отличающаяся тем, что имеет степень замещения по массе фенола на указанный лигнин, составляющую от 50 до 70% и предпочтительно от 50 до 60%.

12. Смола по п.11, отличающаяся тем, что она синтезирована при соотношении формальдегида и (фенола+лигнина) (F/(P+L)) от 35 до 60%, предпочтительно от 45 до 50% и оптимально при 47%.

