



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0032032

(51)⁷ C08G 8/00; C08H 8/00; C08H 7/00;
C08G 8/24; C08G 8/28

(13) B

(21) 1-2015-04879

(22) 26/03/2014

(86) PCT/EP2014/056035 26/03/2014

(87) WO 2014/206586 31/12/2014

(30) 1356125 26/06/2013 FR

(45) 25/05/2022 410

(43) 26/09/2016 342A

(73) Compagnie Industrielle De La Matiere Vegetale - CIMV (FR)

11, rue Louis Philippe, F-92200 Neuilly sur Seine, France

(72) DELMAS, Michel (FR); BENJELLOUN MLAYAH, Bouchra (FR).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) NHỰA TỔNG HỢP NHIỆT RẮN

(57) Sáng chế đề cập đến nhựa lignin-phenol-formaldehyt, thu được nhờ quá trình đa trùng ngưng formaldehyt, phenol và lignin với sự có mặt của chất xúc tác bazơ hoặc chất xúc tác axit, khác biệt ở chỗ, các lignin này là lignin không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn. Lignin này có trọng lượng phân tử thấp và chứa nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm gồm các hydroxyl béo và hydroxyl phenol. Mức độ thay thế tính theo trọng lượng của phenol bằng lignin nêu trên nằm trong khoảng từ 50% đến 60%. Tỷ lệ trọng lượng của lignin và phenol nêu trên trong nhựa bằng tỷ lệ trọng lượng của phenol trong nhựa phenol-formaldehyt (PF) có chứa lignin.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến công dụng mới của polyme sinh học tinh khiết và không phân hủy của một loại polyphenol tự nhiên được đại diện bởi một lignin cụ thể.

Sáng chế đề cập đến việc sử dụng lignin để sản xuất nhựa tổng hợp của loại nhựa "phenol" bằng cách thay thế phần lớn phenol, hoặc dẫn xuất của nó, bằng lignin đặc biệt này, với "tỷ lệ thay thế" là 1:1 theo trọng lượng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhựa phenol là nhựa nhiệt rắn thu được bằng quá trình đa trùng ngưng formol (hoặc formaldehyt) và phenol (hoặc dẫn xuất của nó, cresol, resorcinol, xylenol, v.v.).

Nhựa phenoplast hoặc phenol-formaldehyt (viết tắt là: PF) có nguồn gốc từ formaldehyt và phenol, và quá trình tổng hợp polyme phenol-formaldehyt, mà sử dụng formaldehyt làm comonome, giống với quá trình tổng hợp các aminoplast.

Trong bước đầu tiên, các tiền chất (còn được biết đến là các polyme hoặc oligome tạo ra nhựa) của polyme cuối được tạo thành thông qua bước khởi đầu của quá trình đa trùng ngưng (giải phóng nước) của formaldehyt với phenol (hoặc các dẫn xuất nhất định được thế, như các cresol).

Trong bước thứ hai của quá trình sản xuất, cấu trúc cuối cùng của các đại phân tử thu được bằng cách tạo liên kết ngang, ở nhiệt độ khoảng 150°C.

Nhược điểm đặc trưng của nhựa phenol là độc tính của nó, do lượng phenol và monome formaldehyt thừa rất lớn trong quá trình sản xuất, mặc dù các nhà sản xuất đã rất nỗ lực nhằm giảm bớt tình trạng này.

Tình trạng này đặc biệt đúng đối với nhựa "Resol", thu được bằng cách cho phenol phản ứng với andehyt với sự có mặt của một chất xúc tác bazơ. Đây cũng là tình trạng của nhựa "Novolac", được sản xuất với sự có mặt của chất xúc tác axit.

Nhựa phenol-formaldehyt có khả năng dính vào gỗ, giấy và các sản phẩm dệt may rất tốt nhờ các sợi xenlulozơ.

Nhựa hoặc chất kết dính phenol formaldehyt ở dạng dung dịch nhựa đặc trong

còn, và còn ở dạng dung dịch và dạng nhũ tương chứa nước.

Một vài trong số chúng ở dạng bột hòa tan trong nước hoặc cồn. Các chất kết dính này dễ sử dụng và cũng thể hiện độ bền gắn kết tốt, thường là bền hơn so với chính gỗ đó, và cũng có độ ổn định tốt đối với các điều kiện xấu như sự lão hóa, thời tiết xấu và ẩm mốc.

Đã có nhiều thử nghiệm nhằm làm giảm lượng phenol được sử dụng trong nhựa phenol-formaldehyt hay nhựa PF được biết đến.

Trong số những thử nghiệm này, người ta đã đề xuất điều chế một loại nhựa chứa lignin để sản xuất nhựa LPF chứa một phần là lignin.

Lignin là polyphenol tự nhiên có nguồn gốc từ tổ hợp gồm ba loại đơn phân: p-coumaryl, coniferyl và sinapyl alcohol lần lượt trong các đơn vị có chứa p-hydroxyphenyl, guaiaxyl và syringyl. Các vị trí ortho của vòng thơm tự do một phần trong trường hợp các đơn vị guaiaxyl và p-hydroxyphenyl. Vì vậy, việc thay thế electrophin bằng formaldehyt ở các vị trí này là có thể xảy ra. Hơn nữa, cấu trúc thơm đã lưu hóa cao của lignin có một số điểm tương đồng với hệ thống formo-phenol. Sau đó, việc thay thế một phần phenol bằng lignin trong quá trình tổng hợp nhựa resol đã được quan tâm rộng rãi.

Năm 1965, bằng sáng chế Hoa Kỳ số 3 189 566 đề xuất việc sử dụng lignin trong sản xuất nhựa phenol trong phản ứng của loại nhựa “Novolac” bằng cách sử dụng lignin dùng để làm giấy, lignin này là nhóm thế một phần của phenol được sử dụng và phản ứng với formaldehyt.

Năm 1981, bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 4 306 999 đề xuất việc sử dụng lignin dùng để làm giấy để thay thế phenol. Các tài liệu này chỉ ra rằng các nhà sản xuất chất kết dính hoặc nhựa không được trang bị để sử dụng bột, do đó yêu cầu phải có một sản phẩm lignin ở dạng lỏng. Hơn nữa, phản ứng phenol-formaldehyt yêu cầu sử dụng dung dịch lignin có độ nhớt thấp để tránh dư thừa nước.

Để làm cho lignin “hòa tan” tốt hơn, tài liệu này đã đề xuất sản xuất dung dịch lignin cô đặc có độ nhớt xác định bằng cách hòa tan sử dụng một dung môi bao gồm nước và phenol, do đó đi ngược lại với mục tiêu loại bỏ phenol. Ngoài ra, bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 4 320 036 (1982) - đề cập đến việc sản xuất nhựa Novolac - đã đề

xuất tỷ lệ của hỗn hợp chứa nhựa Novolac PF và lignin kiềm và một chất liên kết.

Năm 1988, bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 4 769 434 đã xác định những vấn đề đặc trưng của lignin để tích hợp vào nhựa phenol nhờ xác định được khả năng phản ứng thấp của lignin có tính kiềm dùng để làm giấy. Kết quả này bắt nguồn từ sự thiếu hụt số lượng các vị trí tự do trên từng mảnh lignin để phản ứng với formaldehyt. Tài liệu nêu trên đã xác định việc cần thiết phải có nhiều hơn 0,4 vị trí phản ứng với giá trị là 0,6, bắt nguồn từ bã mía.

Phần tóm tắt của tài liệu trên đề cập mục tiêu bao gồm thay thế từ 25% đến 100% phenol trong sản xuất nhựa từ nguồn nguyên liệu thô cần có cho quá trình điều chế nhựa được sử dụng trong chất kết dính để sản xuất các sản phẩm từ gỗ.

Theo đó, tài liệu này đã chỉ ra những khó khăn trong việc sử dụng lignin, nhưng các phương pháp được đề xuất trong tài liệu đó, chẳng hạn như biến đổi lignin bằng hóa học hoặc siêu học để cải thiện khả năng phản ứng, không đạt yêu cầu về mặt kỹ thuật hoặc công nghiệp.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 5 177 169, đề cập đến việc sử dụng lignin trong nhựa hoặc chất kết dính thay cho phenol, chỉ ra rằng việc sử dụng sản phẩm thu được từ gỗ cho phép các nhà công nghiệp gỗ có thể kiểm soát toàn bộ độ khả dụng của lignin "đã khử metyl hóa".

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 5 202 403 (năm 1993) đã tập trung vào các đặc tính về chất lượng cần có đối với nhựa LPF và đề xuất điều chế tiền chất của nhựa có hàm lượng kiềm thấp mà sau đó tiền chất này được cho xúc với lignin.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đến nay, mặc dù có hướng dẫn của các tài liệu này, nhưng không có giải pháp nào có thể thực hiện trong công nghiệp cho phép thay thế đáng kể lượng phenol trong nhựa phenoplastic để sản xuất nhựa LPF đáp ứng tất cả các tiêu chuẩn đã đề cập trước đó liên quan đến việc triển khai công nghiệp và sản xuất công nghiệp, đặc biệt là trong khi bảo tồn được toàn bộ lợi thế và đặc tính của nhựa PF.

Đến nay, mức độ thế duy nhất có thể thu được và thực hiện trong công nghiệp là chỉ đến 20% trọng lượng (100% phenol được thế bằng 20% lignin và 80% phenol).

Công dụng mới theo sáng chế nằm ở việc sử dụng một lignin đặc biệt có nguồn

gốc từ nguồn nguyên liệu thực vật thô, đặc biệt là rom của lúa mì, và bao gồm các oligome mạch thẳng có trọng lượng phân tử thấp mà hoạt động giống như các đồng đẳng của oligome phenol và polyme.

Công dụng mới theo sáng chế có thể có được do lignin tinh khiết và không phân hủy (còn được gọi ở đây là "Biolignin™" hoặc "Lignin CIMV"), tức là, lignin không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn, được điều chế bằng quy trình - được gọi ở đây là "quy trình CIMV" - quy trình này đã được mô tả và kiểm soát đầy đủ, cụ thể là trong quy trình CIMV trong bằng sáng chế EP B1-1 180 171.

Quy trình sản xuất bột giấy, lignin, đường và axit axetic được đặc trưng ở chỗ nó bao gồm các bước liên tiếp sau đây:

(i) cho các loài thực vật hàng năm hoặc lâu năm được sử dụng toàn bộ hoặc một phần, mà loại thực vật này tạo ra nguyên liệu thô có chứa lignoxenlulo khởi đầu, tiếp xúc với axit fomic có chứa ít nhất là 5% trọng lượng là axit axetic mà được đưa vào phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 115°C;

(ii) tiếp theo, phân tách tại áp suất khí quyển phần chất rắn tạo thành bột giấy ra khỏi pha hữu cơ, đặc biệt là có trong dung dịch axit fomic và axit axetic khởi đầu, các đường monome và polyme được hòa tan, lignin và axit axetic có nguồn gốc từ nguyên liệu thực vật thô ban đầu; quy trình này cũng bao gồm bước xử lý sơ bộ.

(iii) tiến hành ngâm sơ bộ nguyên liệu thực vật ở áp suất khí quyển và ở nhiệt độ thấp hơn ít nhất là 30°C thấp hơn nhiệt độ phản ứng.

Bột giấy thu được sau đó trải qua một hoặc nhiều hoạt động bổ sung bao gồm cho tiếp xúc với axit axetic ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 115°C.

Độ ẩm của vật liệu chứa lignoxenlulo ban đầu là nhỏ hơn hoặc bằng 25% trọng lượng nước tương ứng với nguyên liệu khô.

Việc nghiền nguyên liệu thô chứa lignoxenlulo được thực hiện để chia nhỏ nó thành các mảnh hoặc lát mỏng có chiều dài nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20cm.

Bước ngâm bằng cách ngâm được thực hiện trong từ 10 đến 30 phút trong hỗn hợp axit fomic/axit axetic được sử dụng trong phản ứng phân cắt.

Axit fomic và axit axetic được tách khỏi bột giấy, lignin và đường bằng cách bay hơi trong chân không.

Hỗn hợp chất lỏng/đường hấp thu trong nước và sau đó được lọc để tách phần lignin kết tủa ra khỏi pha nước lỏng có tính axit.

Quy trình CIMV trong bằng sáng chế số EP-B1-1 877 618 mô tả một hệ thống máy móc giúp thực hiện một cách tối ưu và kinh tế quy trình này bằng cách khiến cho nó có thể chiết một cách chọn lọc các sản phẩm như lignin và đường, và đặc biệt là lignin này không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn.

Theo đó các tài liệu này đề xuất hệ thống máy móc để thực hiện quy trình sản xuất bột giấy, lignin và đường, trong đó:

- * cho thực vật hàng năm hoặc lâu năm được sử dụng toàn bộ hoặc một phần, mà loại thực vật này tạo ra nguyên liệu thô có chứa lignoxenulose khởi đầu (MP), trong bước ngâm, tiếp xúc với hỗn hợp các axit hữu cơ;

- * tiếp theo, trong bước phân tách, phần chất rắn tạo thành bột giấy được tách ra khỏi pha hữu cơ, đặc biệt là chứa trong dung dịch có các axit hữu cơ khởi đầu, các đường monome và polyme được hòa tan, và các lignin có nguồn từ nguyên liệu thực vật ban đầu;

- * bước ngâm và bước phân tách được thực hiện ở điều kiện áp suất khí quyển;

hệ thống máy móc này được đặc trưng ở chỗ nó bao gồm:

- thiết bị để đưa nguyên liệu từ dòng trên xuống dòng dưới, một cách liên tục tại cột thứ nhất và ít nhất một cột thứ hai để xử lý nguyên liệu thô được sắp xếp liên tiếp từ dòng trên xuống dòng dưới và tạo ra cặp các cột xử lý liên tục thứ nhất, mỗi cột xử lý bao gồm:

- thiết bị "ngâm" để, tại cột thứ nhất, đặt tạm thời nguyên liệu thô tiếp xúc với một lượng hỗn hợp thứ nhất, được gọi là hỗn hợp ngâm chứa các axit hữu cơ, và tại cột thứ hai, để đặt tạm thời nguyên liệu thô tiếp xúc với một lượng hỗn hợp ngâm thứ hai chứa các axit hữu cơ; và

- thiết bị để, sau khi ngâm, thu hồi ít nhất một phần lượng hỗn hợp thứ hai và để tái sử dụng ít nhất một phần hỗn hợp thứ hai được thu hồi để tạo ra ít nhất một phần hỗn hợp ngâm thứ nhất được sử dụng tại cột thứ nhất.

Mỗi cột này bao gồm các thiết bị để, sau khi ngâm, lấy mẫu một phần lượng hỗn hợp thứ hai nêu trên để chiết từ đó lượng lignin có nguồn gốc từ nguyên liệu thực

vật thô ban đầu.

Khả năng lấy mẫu, nhằm mục đích chiết tại mỗi cột xử lý, tạo ra nhiều lợi thế.

Điều này khiến nó có khả năng chiết lignin có khối lượng phân tử đã biết và riêng biệt, các lignin này có thể được mô tả, theo cách đã biết, đặc biệt là bằng phương pháp khối phổ.

Ngoài ra, quy trình CIMV trong bằng sáng chế số EP-A1-2 580 246 đề xuất quy trình tách lignin và đường ra khỏi chất chiết lỏng, còn được gọi là chất lỏng đã chiết, bao gồm, ở dạng chất khô (MS), lignin và đường, đặc trưng ở chỗ bao gồm:

a) cô đặc chất lỏng đã chiết, đặc biệt là bằng cách làm bay hơi, để thu được chất lỏng cô đặc có chứa chất khô với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 60% đến 70% trọng lượng;

b) điều chế dung dịch bằng cách trộn chất lỏng cô đặc nêu trên với nước theo các phần trọng lượng bằng nhau;

c) khuấy hỗn hợp để phân tán lignin trong hỗn hợp và thu được huyền phù ổn định của lignin trong dung dịch;

d) lọc dung dịch chứa lignin trong huyền phù, đặc biệt là bằng thiết bị lọc ép,

trong quá trình này:

- hỗn hợp nêu trên được điều chế bằng cách đưa chất lỏng cô đặc vào trong nước;

- nhiệt độ của dung dịch, trong suốt quá trình tạo huyền phù, nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C.

Bước khuấy dung dịch được thực hiện bằng cách đặt trong máy lắc.

Sau bước lọc d), nguyên liệu đã lọc được làm khô thu được bột lignin, cỡ hạt của nó nằm trong khoảng từ 20 đến 50 micron.

Chất khô có chứa khoảng 50% lignin và khoảng 50% đường và các sản phẩm khác tính theo khối lượng.

Các nghiên cứu về đặc tính được thực hiện một cách đặc biệt bởi Michel Delmas và Bouchra Mlayah Benjelloun, hơn nữa các nghiên cứu này còn thiết lập cấu trúc và chức năng của lignin CIMV như đã được điều chế, kết quả nghiên cứu đã được

công bố trong các tài liệu sau :

A "Functionality of Wheat Straw Lignin Extracted in Organic Acid Media, Journal of Applied Polymer Science" trong tập 121, trang 491-501 (năm 2011);

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

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

Lignin phù hợp với việc sử dụng theo sáng chế khác biệt ở chỗ nó không bị biến đổi về mặt hóa học, và khác biệt ở các nhóm chức của nó, đặc biệt là các nhóm phenol, là "có sẵn".

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất một loại nhựa nhiệt rắn tổng hợp, được biết đến như LPF, hoặc lignin-phenol-formaldehyt, thu được nhờ quá trình đa trùng ngưng của formaldehyt, phenol và lignin với sự có mặt của chất xúc tác axit hoặc bazo, khác biệt ở chỗ, lignin này là lignin không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn. Theo sáng chế "lignin không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn" được gọi là "Biolignin™" hoặc "Lignin CIMV" như đã được định nghĩa và mô tả theo hướng dẫn của các tài liệu đề cập trước đó.

Các lignin này có khối lượng phân tử thấp, Mw của nó nằm trong khoảng từ 700g/mol đến 2000g/mol và tốt hơn nếu bằng 1500g/mol.

Các lignin này chứa các nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm gồm nhóm hydroxyl béo và nhóm hydroxyl phenol.

Các nhóm hydroxyl béo có mặt với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,0mmol/g đến 3,0mmol/g, và tốt hơn nếu có mặt với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,5mmol/g đến 3,0mmol/g.

Các nhóm hydroxyl phenol có mặt với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,1mmol/g đến 2,0mmol/g, và tốt hơn nếu có mặt với tỷ lệ không dưới 1,5mmol/g.

Nhựa có mức độ thay thế phenol bằng lignin nêu trên tính theo trọng lượng nằm

trong khoảng từ 50% đến 70%, và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 50% đến 60%.

Tỷ lệ trọng lượng của lignin nêu trên và phenol trong nhựa bằng với tỷ lệ trọng lượng của phenol trong nhựa phenol-formaldehyt (PF) không chứa lignin.

Quy trình sản xuất nhựa LPF mới này tương tự quy trình sản xuất nhựa phenoplast hoặc nhựa PF phenol-formaldehyt theo kỹ thuật trước đó, hoặc tương tự quy trình sản xuất nhựa LPF theo kỹ thuật trước đó với mức độ thế hoặc thay thế phenol bằng lignin tính theo trọng lượng là thấp.

Lignin đặc biệt nêu trên được gọi là "Biolignin TM", hoặc "Lignin CIMV", được sử dụng bằng cách phân tán sơ bộ nó trong phenol, hỗn hợp phenol-CIMV Biolignin sau đó được sử dụng giống như phenol "lignin-tự do" trong nhựa PF.

Tỷ lệ trọng lượng của lignin nêu trên trong chế phẩm nhựa bằng với tỷ lệ trọng lượng của phenol trong nhựa PF phenol-formaldehyt "tiêu chuẩn".

Nhựa được tổng hợp bằng formaldehyt theo tỉ lệ của phenol và lignin ($F/(P+L)$) nằm trong khoảng từ 35% đến 60%, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 45% đến 50%, và tối ưu là 47%.

Các lignin hoặc "Biolignin TM" hoặc "Lignin CIMV" nêu trên được sản xuất theo quy trình CIMV và bằng các thiết bị của hệ thống máy móc CIMV như đã mô tả trên đây. Ví dụ, lignin hoặc "Biolignin TM" hoặc "Lignin CIMV" trên đây được chiết từ rom của lúa mì.

Nó có thể được đặc trưng bởi tính chất hóa lý của nó như: trọng lượng phân tử, chất khô, độ axit, hàm lượng tro, Lignin Klason và hàm lượng hemixenlulozo dư thừa. Ví dụ về lignin này có thể là:

Bảng 1: Ví dụ về chế phẩm Biolignin

Trọng lượng phân tử	Mn 890g/mol, Mw 1720 g/mol
Chất khô	95%
Độ axit	3,22%
Hàm lượng tro	1,22%
Hàm lượng Klason	88,5%
Hàm lượng hemixenlulozo dư thừa	5,15%
Hàm lượng protein	8,4%

Lignin này được cung cấp để dùng trong điều chế công nghiệp loại nhựa mới

theo sáng chế trong các điều kiện hoàn toàn thỏa đáng, đặc biệt là ở dạng bột mà có thể được phân tán trong phenol.

Thuật ngữ "mức độ thay thế tính theo trọng lượng" dùng để chỉ tỷ lệ trọng lượng của phenol trong nhựa PF phenol-formaldehyt, được thể bằng "BioligninTM" hoặc "Lignin CIMV".

Bằng cách lấy ví dụ, nhóm chức của "BioligninTM" hoặc "Lignin CIMV" có thể được định lượng theo các cách sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 (2012):

Trọng lượng phân tử của BioligninTM = 1500g/mol

Bảng 2: Định lượng ví dụ thứ nhất về BioligninTM

	Aldehyt	Axetyl	Hydroxyl	Tổng số
Hydroxyl (phenol + béo)	0,60	0,50	2,90	4,00
Hydroxyl phenol	0,20	0,05	0,85	1,10
Hydroxyl béo	0,40	0,45	2,05	2,90

(mmol/g BioligninTM)

Ví dụ 2:

Bảng 3: ví dụ về Biolignin, định lượng các nhóm chức của BioligninTM bằng phân tích NMR

Hydroxyl béo được formyl hóa	0,41mmol/g Biolignin TM
Hydroxyl béo được axetyl hóa	0,46mmol/g Biolignin TM
Hydroxyl béo tổng số	1,11mmol/g Biolignin TM
Hydroxyl phenol tổng số	1,74mmol/g Biolignin TM

Trong ví dụ thứ hai về BioligninTM này, toàn bộ các nhóm hydroxyl phenol tự do đều có thể được phân bổ trong ba đơn vị (*p*-hydroxyphenyl, guaiaxyl và syringyl) tạo thành lignin như sau:

Bảng 4: Phân phối các nhóm hydroxyl phenol trong ba đơn phân

	Hydroxyl phenol	Đơn vị syringyl	Đơn vị guaiaxyl	Đơn vị <i>p</i> -hydroxyphenyl
Biolignin TM	1,74mmol/g	0,70mmol/g	0,86mmol/g	0,18mmol/g

Các đơn vị 1,5mmol hydroxyl phenol chứa "Biolignin TM" hoặc "Lignin CIMV" cho phép mức độ thay thế của phenol bằng lignin là khoảng 50% trọng lượng.

Năm loại nhựa PF (nhựa phenol-formaldehyt) và LPF (nhựa Lignin-phenol-formaldehyt) được tổng hợp với các hàm lượng thế phenol bởi lignin khác nhau (trọng lượng/trọng lượng).

Thời gian phản ứng được thiết lập ở 90°C để đạt được độ nhớt quy định. Lâu hơn là sự thay thế phenol bằng Biolign TM, nhanh hơn là thời gian phản ứng.

Đặc tính của bốn loại nhựa (LPF1, LPF2, LPF3 và LPF4) và nhựa tiêu chuẩn (PF1) được trình bày trong bảng dưới đây. Các loại nhựa này đạt được yêu cầu về độ nhớt, chất khô và độ pH cho công nghiệp PF

Bảng 5: Các đặc tính của PF và LPF khác nhau được tổng hợp từ các công thức tương tự với tỷ lệ thay thế khác nhau.

	Tỷ lệ thế	Thời gian phản ứng (phút)	pH	Độ nhớt P (25°C)	Chất khô
Các yêu cầu công nghiệp về nhựa kết dính			11-12	300-800 cP	>45%
PF1	0%	52 phút	11,8	3,1 P	47,0%
LPF1	20%	45 phút	11,6	4,2 P	47,3%
LPF2	30%	35 phút	11,7	4,7 P	47,4%
LPF3	50%	15 phút	11,4	4,1 P	47,9%
LPF4	60%	12 phút	11,5	4,8 P	47,1%

Tốt hơn nếu hàm lượng formaldehyt tự do dư thừa của nhựa phải dưới 0,2% để đáp ứng các yêu cầu công nghiệp.

Tỉ lệ của formaldehyt trên (phenol + lignin) (F/(P+L)) nằm trong khoảng từ 35% đến 60%, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 45% đến 50% và tối ưu là 47% đối với khoảng từ 50% đến 70%, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 50 đến 60% nhựa gốc BioligninTM.

Bảng 6 trình bày đặc tính của LPF được thế 50% được tổng hợp với tỉ lệ formaldehyt trên phenol và lignin khác nhau. Thời gian phản ứng được cố định là 15

phút. Từng loại nhựa trong sáu loại nhựa LPF đều đạt được các yêu cầu về nhựa tiêu chuẩn về độ pH và độ nhớt. Hơn nữa, với tỷ lệ của formaldehyt trên phenol và lignin ban đầu nằm trong khoảng từ 35 đến 60%, thì nhựa được thể thể hiện các đặc tính đáp ứng gần nhất toàn bộ các yêu cầu công nghiệp.

Bảng 6: Lượng formaldehyt dư thừa phụ thuộc vào tỷ lệ khối lượng ban đầu của formaldehyt/(Phenol + Lignin)

	Tỷ lệ F/(P+L) gốc (trọng lượng/trọng lượng)	pH	Độ nhớt (25°C)	Formaldehyt dư thừa
LPF 5	79,8%	11,7	2,5 P	8,1%
LPF 3	64,0%	11,4	4,1 P	4,4%
LPF 6	56,6%	11,6	3,2 P	2,7%
LPF 7	49,7%	11,5	4,1 P	1,1%
LPF 8	47,1%	11,5	5,2 P	0,5%
LPF 9	39,9%	11,7	5,5 P	0,2%

Bằng cách lấy ví dụ, đặc tính của nhựa LPF đã được tối ưu hóa (LPF 10) theo sáng chế có độ thay thế 50% trọng lượng và tỉ lệ của formaldehyt trên (phenol + lignin) là 47% là như sau:

Bảng 7: Đặc tính của nhựa LPF đã được tối ưu hóa (LPF 10)

Hàm lượng thế	F/(P+L)	Thời gian phản ứng	Chất khô	Độ nhớt	pH	Formaldehyt dư thừa
50%	47%	21 phút	48,10%	3,4 P	11,9	0,18%

Bằng cách lấy ví dụ, thành phần thể hiện trên cơ sở khối lượng của nhựa LPF theo sáng chế có mức độ thay thế 50% tính theo trọng lượng là như sau:

Bảng 8: Công thức của ví dụ về nhựa LPF

Nước	Urê	Phenol	Biolignin	NaOH	Formaldehyt
48%	2,7%	12,1%	12,1%	7,3%	17,2%

Nhựa LPF theo sáng chế trên cơ sở "Biolignin™" hoặc "Lignin CIMV" có đặc điểm về cơ nhiệt giống với nhựa công nghiệp PF (tham khảo).

Theo đó, các ví dụ không giới hạn về chế phẩm này là:

Bảng 9: Thử nghiệm so sánh được thực hiện trên các tấm gỗ bằng phương thức của nhựa theo sáng chế

Nhựa	PF tham khảo	Biolignin/phenol 60%/40%	LPF 10
Tối đa	1500	1314	1720
Modun Young (MPa)			
Nhiệt độ (°C)	139	150	143

Các thử nghiệm so sánh thực hiện trên tấm gỗ (ván dăm) bằng phương thức của nhựa theo sáng chế tiết lộ kết quả, các đặc điểm và đặc tính về năng suất ít nhất là giống với đặc điểm và đặc tính về năng suất thu được với chất kết dính/nhựa PF công nghiệp tiêu chuẩn.

Bằng cách lấy ví dụ không giới hạn, nhựa LPF 10 đã được tối ưu hóa được thử nghiệm trong sản xuất ván dăm. Các tấm gỗ đã được mô tả và được so sánh với các yêu cầu công nghiệp. Kết quả được trình bày trong Bảng 10. Đặc tính cơ học của các tấm thu được đạt được các yêu cầu công nghiệp đối với ván dăm, đặc biệt là về lực kéo, độ uốn và mô-đun.

Bảng 10: Các đặc tính của tấm ván có hạt có nền là Biolignin™ so với các yêu cầu công nghiệp

	% nhựa khô	Nhiệt độ nén (°C)	Mật độ	Lực kéo (N/mm ²)	Độ uốn (N/mm ²)	Mô đun (MPa)
LPF10	9%	190°C	681	0,39	13,8	2337
Yêu cầu				0,3	13	2050

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nhựa tổng hợp nhiệt rắn, được biết đến là nhựa lignin-phenol-formaldehyt, thu được bằng cách đa trùng ngưng formaldehyt, phenol và lignin với sự có mặt của chất xúc tác bazơ, khác biệt ở chỗ, lignin là lignin không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn, và trong đó nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm bao gồm các hydroxyl béo và các hydroxyl phenol;

trong đó nhựa bao gồm mức độ thể theo trọng lượng của phenol với lignin nêu trên là từ 50 đến 70%;

và trong đó lignin không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn nêu trên được tạo ra theo quy trình sản xuất bột giấy, lignin, đường và axit axetic, khác biệt ở chỗ, quy trình bao gồm các bước liên tiếp sau đây:

(i) cho các loài thực vật hàng năm hoặc lâu năm được sử dụng toàn bộ hoặc một phần, mà loại thực vật này tạo ra nguyên liệu thô có chứa lignoxenlulozơ khởi đầu, tiếp xúc với axit fomic có chứa ít nhất là 5% trọng lượng là axit axetic mà được đưa vào phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 115°C;

(ii) tiếp theo, phân tách ở áp suất khí quyển phần chất rắn tạo thành bột giấy ra khỏi pha hữu cơ; quy trình này cũng bao gồm bước xử lý sơ bộ;

(iii) tiến hành ngâm sơ bộ nguyên liệu thực vật ở áp suất khí quyển và ở nhiệt độ thấp hơn ít nhất là 30°C thấp hơn nhiệt độ phản ứng.

2. Nhựa theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, lignin có khối lượng phân tử thấp trong đó Mw của lignin nằm trong khoảng từ 700g/mol đến 2000g/mol.

3. Nhựa theo điểm 2, khác biệt ở chỗ, Mw của lignin bằng 1500 g/mol.

4. Nhựa theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, hydroxyl béo có mặt với tỉ lệ nằm trong khoảng từ 1,5mmol/g đến 3,0mmol/g.

5. Nhựa theo điểm 4, khác biệt ở chỗ, hydroxyl phenol có mặt với tỉ lệ nằm trong khoảng từ 1,1mmol/g đến 2,0mmol/g.

6. Nhựa theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, hydroxyl phenol có mặt với lượng không dưới 1,5mmol/g.

7. Nhựa theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, nhựa bao gồm mức độ thể tính theo trọng lượng

của phenol bằng lignin n nằm trong khoảng từ 50% đến 60%.

8. Nhựa theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, nhựa được tổng hợp theo tỷ lệ của formaldehyt trên (phenol + lignin) ($F/(P+L)$) nằm trong khoảng từ 35% đến 60%.

9. Nhựa theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, nhựa được tổng hợp theo tỷ lệ của formaldehyt trên (phenol + lignin) ($F/(P+L)$) nằm trong khoảng từ 45 đến 50%.

10. Nhựa theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, nhựa được tổng hợp theo tỷ lệ của formaldehyt trên (phenol + lignin) ($F/(P+L)$) là 47%.

11. Nhựa theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trong bước (ii), pha hữu cơ nằm trong dung dịch axit axetic và axit fomic khởi đầu, đường polyme và monome hòa tan, lignin và axit axetic xuất phát từ nguyên liệu thực vật thô ban đầu.

12. Nhựa theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, quy trình nêu trên được thực hiện trong một hệ thống máy móc bao gồm:

- thiết bị để đưa nguyên liệu thô, từ dòng trên xuống dòng dưới, một cách liên tục tại cột thứ nhất và ít nhất một cột thứ hai để xử lý nguyên liệu thô được sắp xếp liên tiếp từ dòng trên xuống dòng dưới và tạo ra cặp các cột xử lý liên tục thứ nhất, mỗi cột xử lý bao gồm:

- thiết bị "ngâm", tại cột thứ nhất, để đặt tạm thời nguyên liệu thô tiếp xúc với một lượng hỗn hợp thứ nhất, được gọi là hỗn hợp ngâm chứa các axit hữu cơ, và tại cột thứ hai, để đặt tạm thời nguyên liệu thô tiếp xúc với một lượng hỗn hợp ngâm thứ hai chứa các axit hữu cơ; và

- thiết bị để, sau khi ngâm, thu hồi ít nhất một phần lượng hỗn hợp thứ hai và để tái sử dụng ít nhất một phần hỗn hợp thứ hai được thu hồi để tạo ra ít nhất một phần hỗn hợp ngâm thứ nhất được sử dụng tại cột thứ nhất.

13. Nhựa theo điểm 12, khác biệt ở chỗ, trong hệ thống máy móc này, mỗi cột bao gồm các thiết bị dùng để, sau khi ngâm, lấy mẫu một phần lượng hỗn hợp thứ hai nêu trên để chiết từ đó lượng lignin mà không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn có nguồn gốc từ các nguyên liệu thực vật ban đầu.

14. Nhựa theo điểm 12, khác biệt ở chỗ, lignin không bị biến đổi hóa học tại các nhóm chức có sẵn nêu trên được tách khỏi đường từ chất chiết lỏng, được biết đến là chất lỏng được chiết, bao gồm, dạng chất khô, lignin và đường, thông qua một quá trình

tách bao gồm các bước:

a) cô đặc chất lỏng đã chiết, để thu được chất lỏng cô đặc có chứa chất khô với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 60% đến 70% trọng lượng;

b) điều chế dung dịch bằng cách trộn chất lỏng cô đặc nêu trên với nước, theo các phần trọng lượng bằng nhau;

c) khuấy hỗn hợp để phân tán lignin trong hỗn hợp và thu được huyền phù ổn định của lignin trong dung dịch; và

d) lọc dung dịch chứa lignin trong huyền phù,

trong quá trình này:

- hỗn hợp nêu trên được điều chế bằng cách đưa chất lỏng cô đặc vào trong nước;

- nhiệt độ của dung dịch, trong suốt quá trình tạo huyền phù, nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C.

15. Nhựa theo điểm 14, khác biệt ở chỗ, trong bước a) cô đặc chất lỏng đã chiết bằng cách cho bay hơi.

16. Nhựa theo điểm 14, khác biệt ở chỗ, trong bước d) lọc dung dịch chứa lignin trong huyền phù bằng thiết bị lọc ép.