

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202392455 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.01.29(22) Дата подачи заявки  
2021.05.26(51) Int. Cl. C08G 12/12 (2006.01)  
B32B 21/00 (2006.01)  
C08G 12/40 (2006.01)  
C09J 161/24 (2006.01)  
C09J 161/30 (2006.01)

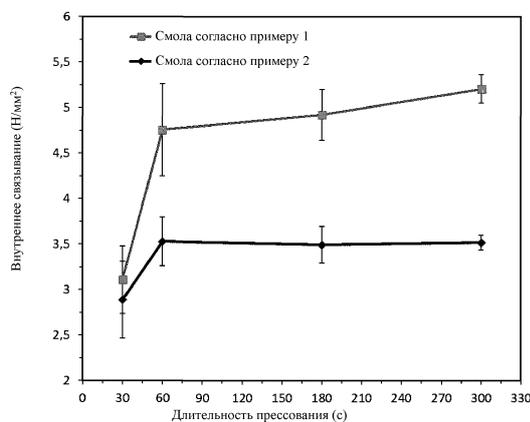
## (54) МОДИФИЦИРОВАННАЯ АМИНОПЛАСТОВАЯ КЛЕЕВАЯ СМОЛА, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОПЛАСТОВОЙ КЛЕЕВОЙ СМОЛЫ

(86) PCT/EP2021/064092

(87) WO 2022/248039 2022.12.01

(71) Заявитель:  
ЛИГНУМ ТЕХНОЛОГИС АГ (СН)(72) Изобретатель:  
Данки Манфред (АТ), Олаэча Луи  
Мигель, Майер Инго, Фрай Рето (СН)(74) Представитель:  
Билык А.В., Поликарпов А.В.,  
Соколова М.В., Путинцев А.И.,  
Черкас Д.А., Игнатьев А.В., Дмитриев  
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Изобретение относится к термоотверждаемой аминопластовой клеевой смоле, которая представляет собой продукт (поли)конденсации (i) по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества, (ii) 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и (iii) по меньшей мере одного второго способного к (поли)конденсации химического вещества. Композитные плиты, такие как плиты на основе древесины, и это лишь один из многих типов композитных плит, могут быть изготовлены с использованием этой клеевой смолы. В частности, производство указанных аминопластовых клеевых смол включает реакцию мочевины с 5-гидроксиметилфурфуrolом (5-ГМФ) и глиоксалем. Кроме того, указанная клеевая смола может быть использована в производстве древесных плит, таких как, но не ограничиваясь ими, древесностружечные плиты, древесноволокнистые плиты и продукты, обычно называемые, среди прочего, фанерой и/или столярными плитами.



A1

202392455

202392455

A1

**Модифицированная аминопластовая клеевая смола, способ ее получения и  
композиционные материалы, полученные с использованием этой  
модифицированной аминопластовой клеевой смолы**

Изобретение относится к термоотверждаемой аминопластовой клеевой смоле, которая представляет собой продукт (поли)конденсации (i) по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества, (ii) 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и (iii) по меньшей мере одного второго способного к (поли)конденсации химического вещества. Композитные плиты, такие как плиты на основе древесины, и это лишь один из многих типов композитных плит, могут быть изготовлены с использованием этой клеевой смолы. В частности, производство указанных аминопластовых клеевых смол включает реакцию мочевины с 5-гидроксиметилфурфуrolом (5-ГМФ) и глиоксалем. Кроме того, указанная клеевая смола может быть использована в производстве древесных плит, таких как, но не ограничиваясь ими, древесностружечные плиты, древесноволокнистые плиты и продукты, обычно называемые, среди прочего, фанерой и/или столярными плитами.

Уровень техники

Реакции между образующими аминопласт химическими веществами, с мочевиной и меламином в качестве наиболее важных, но не исключительных примеров, с различными типами альдегидов, наиболее важным представителем которых является формальдегид, хорошо известны уже примерно 100 лет назад и были описаны в химической литературе в необозримом количестве статей и учебников, таких как Dunky (Urea-formaldehyde (UF-) glue resins. *Int. J. Adhesion Adhesives* 18 (1998) 95 – 107; *Adhesives in the Wood Industry*. In: A. Pizzi, K.L. Mittal (Eds.): *Handbook of Adhesive Technology*, 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker Inc., 2003, pp. 887-956; *Adhesives in the Wood Industry*. In: A. Pizzi, K.L. Mittal (Eds.): *Handbook of Adhesive Technology*, 3<sup>rd</sup> Ed., 2018, pp. 511-574; *Wood Adhesives and Additives*. In: *Springer Handbook of Wood Science and Technology*, A. Teischinger and P. Niemz (Eds.), 2021 (in press); *Wood Adhesives Based on Natural Resources: A Critical Review Part IV. Special Topics. Reviews of Adhesion and Adhesives*, 2021 (in press), Dunky and Niemz (*Wood-Based Panels and Adhesive Resins: Technology and Influential Parameters* (German). Springer, Heidelberg, 2002, pp. 986), а также Dunky and Pizzi (*Wood Adhesives*. In: D.A. Dillard, A.V. Pocius (Eds.): *Adhesion Science and Engineering, Volume 2: Issue Surfaces, Chemistry and Applications*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands. 2003, pp. 1039-1103). Такие аминопластовые клеевые смолы на основе

мочевины и/или меламина в сочетании с формальдегидом на сегодняшний день являются доминирующими клеями, используемыми в производстве древесных плит.

Несмотря на то, что прежняя проблема последующего высокого количества выделений формальдегида из таких древесных плит была в значительной степени устранена, тем не менее, классификация формальдегида как канцерогенного вещества, с одной стороны, и сильное желание отказаться от синтетических химикатов и заменить их веществами природного происхождения привели к намерению, в частности, заменить формальдегид в клеях, поскольку они используются в качестве клеев для композитных плит. В литературе описаны различные альдегиды, заменяющие формальдегид в таких смолах; среди прочего, весьма актуальный обзор таких инициатив дан у Dunky (*Wood Adhesives and Additives*. In: *Springer Handbook of Wood Science and Technology*, A. Teischinger and P. Niemz (Eds.), 2021 (in press); *Wood Adhesives Based on Natural Resources: A Critical Review Part IV. Special Topics. Reviews of Adhesion and Adhesives*, 2021 (in press)).

Среди других альдегидов в центре внимания исследователей были 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) и глиоксаль.

5-ГМФ может вступать в реакцию с мочевиной и меламином. Мочевино-5-ГМФ-формальдегидные (МГФ) смолы с частичной заменой формальдегида на 5-ГМФ получали щелочно-кислотным методом. Выделение формальдегида из древесностружечных плит (ДСП), связанных МГФ, было значительно ниже по сравнению со мочевино-формальдегидной (МФ) смолой; склеенные МГФ плиты также показали лучшие механические свойства по сравнению с плитами с МФ-смолами, а также более низкое водопоглощение и набухание по толщине (Esmacili, N., M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Mohajeri, K. Kabiri and H. Bouhendi, *Hydroxymethyl furfural-modified urea-formaldehyde resin: Synthesis and properties*. *Eur. J. Wood Prod.* 75, 71-80 (2017)).

Ghodoussi. PhD thesis, Oregon State University, Corvallis, OR, USA (1992)) описал в своей докторской диссертации реакцию мочевины с альдегидными группами двух молекул 5-ГМФ, в результате которой образуются гидроксиметиленовые мостики и в конечном итоге, структуры имина после удаления воды.

В EP 291593 A1 (Viswanathan and Westermann, 1987) и US 4692478 (Viswanathan and Westermann, 1986) раскрыто, что углевод химически разлагался в кислых условиях до полимеризуемых реагентов; затем происходила реакция с аммиаком с образованием смолы. Отмечено, что углевод превращается в полимеризуемые реагенты, такие как 5-ГМФ, димеры и олигомеры ГМФ и родственных соединений, и эти химические реагенты затем вступают в дальнейшую реакцию с аммиаком, поскольку этот тип реакции

аналогичен реакции между мочевиной и альдегидом.

В серии патентов и патентных заявок AVA BIOCHEM AG (ранее AVALON Industries AG) описано образование аминопластовых смол на основе мочевины и 5-ГМФ (EP 3366712 A1, EP 3366713 B1, EP 3366714 A1 и EP 3366468 A1). В EP 3366712 A1 заявлено, среди прочего, образование олигомеров ГМФ путем С-С связывания, при этом один из двух С, принадлежащих к ароматическому фурановому кольцу, является основной особенностью используемого 5-ГМФ при производстве аминопластовых смол на основе 5-ГМФ. Аналогичным образом в EP 3366713 B1 заявлено получение смол и древесных композитов, отличающихся тем, что 5-ГМФ содержит олигомер ГМФ и реагирует, среди прочего, с образующими аминопласт реагентами, такими как мочевина или меламин. В приведенном в EP 3366713 примере (пример 1, идентичный примеру 2 в EP 3366712) описано приготовление специальных олигомеров 5-ГМФ, получение смолы, изготовление плиты и испытание плиты. Наконец, в этой серии в EP 3366468 A1 описан тот же тип смол на основе 5-ГМФ и приведен тот же пример, что и в EP 3366713 B1, с приготовлением олигомеров, получением смолы, изготовлением плиты и испытаниями.

Мочевино-глиоксальные смолы с глиоксалем, заменяющим формальдегид, описаны в химической литературе, например, Deng et al. (Deng, S.D., Li, X. H., Xie, X. G., and Du, G. B. (2013). Reaction mechanism, synthesis and characterization of urea-glyoxal (UG) resin. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 32(12), 1773-1786; Deng, S.D., G. Du, X. Li, and Pizzi, A. (2014). Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 2029-2038; Deng, S., Du, G., Li, X., and Xie, X. (2014). Performance, reaction mechanism, and characterization of glyoxal–monomethylol urea (G–MMU) resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5421-5431; Deng S., Pizzi A., Du G., Lagel M.C., Delmotte L., Abdalla S. (2018). Synthesis, structure characterization and application of melamine–glyoxal adhesive resins, *Eur. J. Wood Prod.*, 76, 283-296;) или Younesi-Kordkheili and Pizzi (Younesi-Kordkheili, H. and Pizzi, A. (2018). A comparison between the influence of nanoclay and isocyanate on urea-glyoxal resins. *Int. Wood Prod. J.* 9, 9-14).

Мочевино-глиоксальные смолы (также все еще содержащие формальдегид) известны уже более полувека, но не как клей для дерева, а предпочтительно на рынке текстильной отделки для использования в качестве средств для восстановления после сминания, несминания после стирки («стирай и носи») и долговечного глажения (NPCS Board of Consultants & Engineers, *The Complete Book on Adhesives, Glues & Resins Technology (with Process & Formulations)*, second edition, Asia Pacific Business Press Inc., New Delhi, India (2016)).

Смолы, полученные на основе реакции мочевины с 5-ГМФ и глиоксалем в том же процессе, в литературе пока не упоминались. Глиоксаль в качестве нелетучего и нетоксичного альдегида использовали в качестве замены формальдегида для получения меламино-глиоксальных (MeГ) смол, как сообщили Xi et al. (Xi, X., Liao, J., Pizzi, A., Gerardin, C., Amirou, S., & Delmotte, L. (2019). 5-Hydroxymethyl furfural modified melamine glyoxal resin. *The Journal of Adhesion*, 1-19). Для этих смол имеется проблема более низкой реакционной способности глиоксаля по сравнению с формальдегидом; поэтому 5-ГМФ был использован в качестве модификатора для улучшения характеристик меламино-глиоксальных смол путем получения модифицированной 5-ГМФ меламино-глиоксальной смолы, испытанной в качестве клеевой смолы для фанеры. Более низкая реакционная способность глиоксаля по сравнению с формальдегидом была улучшена добавлением 5-ГМФ; доля 5-ГМФ в этой смоле была невелика, в соответствии с молярным отношением меламина : глиоксаль : 5-ГМФ = 1 : 6 : 0,3; по массе доля 5-ГМФ составляет всего 10% в расчете на сумму альдегидов.

Приготовление и испытание различных смол на основе мочевины и 5-ГМФ в качестве клеев для древесины, известных из рассмотренного выше уровня техники, выявило основные узкие места и недостатки. Смолы обнаружили серьезные проблемы во время производства, если они были приготовлены в соответствии с рецептами, описанными в патентной литературе, такой как EP 3366713 или EP 3366468. На этапе конденсации происходило осаждение молекул, образующихся в результате реакции мочевины и 5-ГМФ, что приводило к неоднородному поведению смолы и сильным отложениям и покрытиям на стенках реактора и на охладительных и нагревательных колоннах. Это препятствует правильному химическому процессу при производстве смолы и является причиной высоких, нерегулируемых и неприемлемых затрат по очистке после каждой производственной партии, что приводит к большому количеству сточных вод, загрязненных химикатами, такими как кислоты или щелочные вещества, высоким затратам на необходимый и в конечном счете потерянный материал и на очистку сточных вод, а также к потере мощности реактора и объему производства.

Другим недостатком, наблюдаемым для смол на основе образующих аминопласт веществ и альдегидов, когда такие смолы описаны в химической и патентной литературе, является низкая стабильность при хранении, которая вызывает (i) с одной стороны, сильное увеличение вязкости смолы при неизменном содержании твердого вещества; это означает, что смола нестабильна в течение промышленно необходимого времени хранения, которое обычно обеспечено и необходимо для (a) производства и поставки смолы у производителя смолы, (б) времени транспортировки смолы от производителя

смолы к производителю композиционного материала, и (в) необходимого срока хранения смолы у производителя композиционного материала; чрезмерная вязкость может вызвать проблемы при перекачивании смолы, что является обычной процедурой у производителя смолы и производителя композиционных материалов, а также проблемы с использованием смолы во время производства композиционного материала, когда речь идет о неравномерном распределении смолы на стадии, где лигноцеллюлозное или нелигноцеллюлозное сырье смешивают со смолой. Правильное и равномерное распределение смолы по лигноцеллюлозному или нелигноцеллюлозному сырью имеет важное значение для достижения достаточных свойств и эксплуатационных характеристик производимых композиционных материалов, а также для проведения процесса производства композиционного материала в экономически эффективном режиме.

Что касается других недостатков смол, то оказалось, что (ii) смолы не были сами по себе стабильны, наблюдалось дальнейшее осаждение, которое в них частично уже происходило во время производства смолы как таковой, и возникало так называемое фазовое разделение, когда часть жидкой смолы оседает в нижней части общего объема смолы, все еще остается жидкой, но с очень высокой (медоподобной) вязкостью и в ряде случаев даже другого химического состава; это опять вызывает серьезные проблемы или даже делает невозможным перекачивание этой высоковязкой фазы, при этом перекачка является обычной процедурой во всем производстве композиционных материалов. Кроме того, такая высокая вязкость, если эту часть смолы еще можно перекачивать, отрицательно влияет на распределение смолы по лигноцеллюлозному или нелигноцеллюлозному сырью, вызывая неравномерное распределение и снижение свойств и эксплуатационных характеристик производимых композиционных материалов. С другой стороны, верхняя и очень низковязкая часть смолы также отрицательно влияет на процесс производства композиционного материала, вызывая эффекты, которые обычно описывают как так называемое чрезмерное проникновение смолы в сырье, что приводит к потере связующего активного вещества и, следовательно, к необходимости повышенного использования материала, что приводит к дополнительным производственным проблемам и более высоким затратам. Эти эффекты недостаточного распределения смолы и чрезмерного проникновения смолы хорошо известны каждому специалисту по производству композиционных материалов и подробно описаны в литературе, в том числе, лишь в качестве двух примеров, у Dunky (Dunky, M. (2018). Adhesives in the Wood Industry. In: A.Pizzi, K.L.Mittal (Eds.): Handbook of Adhesive Technology, 3rd Ed., 2018, pp. 511-574; Dunky, M. (2021). Wood Adhesives and Additives. In: Springer Handbook of Wood

Science and Technology, A.Teischinger and P.Niemz (Eds.), 2021 (in press)).

Задачи и цель данного изобретения заключаются в усовершенствовании термоотверждаемых смол на основе 5-ГМФ, но в тех случаях, когда эти необходимые усовершенствования справедливы для всех типов смол на основе химических веществ, образующих аминопластовые смолы, это означает (i) фрагменты, имеющие  $\text{NH}_2$ - или  $\text{NH}$ -группы, которые (ii) способны реагировать с любым типом альдегидных групп  $\text{R-C(=O)H}$  в хорошо известной схеме реакции. Другая техническая задача данного изобретения состоит в том, чтобы получить композиционный материал, в котором в качестве связующего использована термоотверждаемая смола, такой как, но не ограничиваясь ими, материалы на основе древесины, особенно ориентированно-стружечные плиты OSP, древесно-стружечные плиты, древесноволокнистые панели высокой плотности HDF или древесноволокнистые панели средней плотности MDF или фанера.

#### Подробное описание изобретения

Соответственно, в изобретении предложена термоотверждаемая смола, полученная путем (поли)конденсации

- по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества, с
- 5-гидроксиметилфурфуролом (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и
- по меньшей мере одним вторым способным к (поли)конденсации химическим веществом

в условиях реакции, при которых указанное по меньшей мере одно образующее аминопласт химическое вещество, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), его олигомеры и/или его изомеры и указанное по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество превращаются путем (поли)конденсации в термоотверждаемую смолу.

Согласно изобретению, 5-гидроксиметилфурфурол, его олигомеры и/или его изомеры способны реагировать по меньшей мере с одним образующим аминопласт химическим веществом путем поликонденсации. Кроме того, указанное по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество способно реагировать по меньшей мере с одним образующим аминопласт химическим веществом и/или 5-гидроксиметилфурфуролом (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами посредством поликонденсации.

Термоотверждаемая смола согласно изобретению является, соответственно, продуктом поликонденсации. Предпочтительно химическое вещество, образующее аминопласт, содержит  $\text{NH}_2$  или  $\text{NH}$ -группы, и указанное по меньшей мере одно второе

способное к (поли)конденсации химическое вещество содержит одну или более альдегидных функциональных групп.

В настоящее время неожиданно обнаружено и пока еще не сообщалось в литературе, что (поли)конденсация по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и по меньшей мере одного второго способного к (поли)конденсации химического вещества может преодолеть недостатки, подробно описанные выше.

В частности, в экспериментах выяснилось, что можно избежать осаждения и фазового разделения, что делает процесс пригодным для промышленного применения производства смолы.

Анализ этого практического опыта указывает на тот факт, что увеличение гидрофильных свойств смолы удерживает более крупные молекулы, образующиеся при реакции поликонденсации во время производства смолы, в растворе, тем самым исключая эффекты осаждения и фазового разделения.

Согласно конкретному воплощению, указанное по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество представляет собой по меньшей мере один альдегид, отличный от 5-гидроксиметилфурфурола, его олигомеров или его изомеров.

Предпочтительно, указанное по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество представляет собой глиоксаль.

Кроме того, указанное по меньшей мере одно образующее аминопласт химическое вещество может быть выбрано из группы, состоящей из мочевины, меламина, замещенного меламина, замещенной мочевины, ацетилендимочевины, гуанидина, тиомочевины, производных тиомочевины, диаминоалкана или диамидоалкана или их смесей.

Согласно преимущественному воплощению (поли)конденсации, молярное отношение (a:b:c) (a) общего количества по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества к (b) общему количеству 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и к (c) общему количеству по меньшей мере одного второго способного к (поли)конденсации химического вещества составляет 1 : 0,1-1,0 : 0,05-0,5, предпочтительно 1 : 0,2-0,4 : 0,1-0,3, особенно предпочтительно 1 : 0,3-0,4 : 0,15-0,25.

Термоотверждаемая смола согласно изобретению может иметь содержание твердых веществ 60-85 масс.%, предпочтительно 65-80 масс.%. Все значения содержания

твердых веществ определяли путем выпаривания под вакуумом воды, содержащейся в реакционном растворе после его приготовления, до достижения постоянной массы.

В соответствии с дополнительным преимущественным аспектом, термоотверждаемая смола имеет вязкость 150-1000 мПа·с, предпочтительно 200-600 мПа·с, особенно предпочтительно 200-400 мПа·с. Вязкость в данном случае измеряют непосредственно в данной жидкой смоле без каких-либо модификаций, только температуру жидкой смолы регулируют до 20°C. Измерение проводят обычным способом, известным каждому специалисту, с помощью ротационного вискозиметра (например, вискозиметра Брукфилда), также описанного в EN ISO 3219:1994, Приложение В.

Согласно второму аспекту, изобретение относится к способу получения термоотверждаемой смолы путем (поли)конденсации

- по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества с
- 5-гидроксиметилфурфуролом (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и
- по меньшей мере одним вторым способным к (поли)конденсации химическим веществом

в условиях реакции, при которых указанное по меньшей мере одно образующее аминопласт химическое вещество, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), его олигомеры и/или его изомеры и по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество превращаются путем (поли)конденсации в термоотверждаемую смолу.

Конкретное воплощение способа согласно изобретению предусматривает, что (поли)конденсацию осуществляют при температурах от 10 до 90°C, предпочтительно от 20 до 60°C, особенно предпочтительно от 20 до 50°C.

(Поли)конденсацию можно проводить в растворе до тех пор, пока раствор не достигнет заданной вязкости или реакция не завершится.

Третий аспект данного изобретения относится к способу получения композиционных материалов, включающему следующие стадии:

- обеспечение термоотверждаемой смолы, соответствующей данному изобретению,
- приведение термоотверждаемой смолы в контакт с лигноцеллюлозосодержащим или нелигноцеллюлозосодержащим материалом или их смесью,
- приготовление отверждаемой массы, и
- отверждение отверждаемой массы при формировании композиционного материала, при этом отверждение осуществляют с помощью повышенной температуры и давления.

Конкретное воплощение этого способа характеризуется тем, что

лигноцеллюлозосодержащие материалы или нелигноцеллюлозосодержащие материалы выбирают из группы, состоящей из древесной щепы, древесных волокон, растительных волокон, древесной стружки, древесных нитей, древесных частиц, древесных полос, смесей различных лигноцеллюлозных материалов, неорганических волокон, матов из неорганических волокон и их смесей.

Кроме того, лигноцеллюлозосодержащий или нелигноцеллюлозосодержащий материал смешивают с количеством от 2 масс.% до 20 масс.%, предпочтительно с количеством от 5 масс.% до 15 масс.% термоотверждаемой смолы, в расчете на массу сухого лигноцеллюлозосодержащего или нелигноцеллюлозосодержащего материала.

Стадию приготовления отверждаемой массы можно осуществлять в плоском прессе, прессе непрерывного действия или формовочном прессе.

Преимущественно отверждение смолы осуществляют в прессе при температуре от 160 до 250°C.

Наконец, данное изобретение относится к композиционному материалу, полученному способом согласно данному изобретению, описанным выше, предпочтительно к композитным плитам на основе древесины или неорганических материалов, особенно в виде древесностружечных плит, древесноволокнистых плит, ориентированно-стружечных плит OSB, древесноволокнистых панелей высокой плотности HDF или древесноволокнистых панелей средней плотности MDF, фанеры и/или столярных плит, которые могут быть использованы, среди прочего, в качестве, например, напольных покрытий, стеновых или потолочных панелей.

Изобретение более подробно описано ниже, без ограничения изобретения конкретными приведенными подробностями.

Получение композиционных материалов предпочтительно следует обычным и хорошо известным процессам, описанным в литературе, например, в случае древесных плит Dunky и Niemz (Dunky, M. and Niemz, P. (2002). *Wood-Based Panels and Adhesive Resins: Technology and Influential Parameters* (German). Springer, Heidelberg, p. 986). Способ получения композиционных материалов включает: (i) подготовку и обеспечение целлюлозных или неорганических материалов, таких как частицы, нити или волокна, и это лишь несколько примеров из многих примеров, подходящих для процесса производства композиционных материалов, (ii) приготовление и обеспечение подходящего и необходимого клея и клеевой смеси, включая не только клей, но и другие компоненты, такие как отвердители или сшивающие агенты, (iii) введение других добавок или компонентов, таких как парафин в различных формах в качестве гидрофобизатора, (iv) смешивание различных компонентов, указанных в пунктах (i)-(iii), в соответствии с

известными технологиями, (v) приготовление массы с определенной структурой и размерами при различных последовательностях одного или нескольких слоев, (vi) прессование этой массы под воздействием температуры и различных величин давления в течение определенного времени, при этом температура может изменяться в широком диапазоне, и величины давления подбирают соответствующим образом, чтобы обеспечить получение целевых композиционных материалов, и, наконец, (vii) охлаждение композиционных материалов. Соответствующие условия и подробности на различных стадиях (i)-(vi) зависят от многих параметров, таких как типы древесного или неорганического сырья, типы добавляемых химических компонентов, а также типы, размер и форма композиционных материалов в том виде, в котором они должны быть произведены, и это только наиболее важные параметры. Каждый специалист в области производства композиционных материалов знает большое количество влияющих параметров, которые необходимо учитывать и соблюдать для достижения намеченных результатов.

Приведенные ниже примеры служат лишь примерным и более подробным описанием изобретения без ограничения объема охраны изобретения.

#### Пример 1

В следующем примере описано образование клеевой смолы на основе мочевины, 5-ГМФ и глиоксаля. Сырьевые материалы и используемые в рецептуре количества приведены в следующей таблице 1.

Таблица 1: Сырьевые материалы и их используемые количества в рецептуре, относящейся к примеру 1

Реагенты	Молярная масса (Да) *)	Мольные эквиваленты	Масса используемого сырья (г)
Мочевина	60	3,0	180
5-ГМФ (50 масс.%)	126	1,0	252
Глиоксаль (40 масс.%)	58	0,45	65

\*) округлена до целочисленных значений

В отличие от модифицированной 5-ГМФ меламина-глиоксальной смолы, о которой говорилось выше, в данном случае мочевино-5-ГМФ-смола была модифицирована глиоксалем, при этом доля глиоксаля в общем количестве использованных альдегидов в примере 1 составляет всего 17 масс.%. Количество глиоксаля было скорректировано после неожиданного обнаружения того, что добавление второго альдегида может решить

проблемы с неоднородностями, описанными выше, до необходимого количества, чтобы сохранить эти положительные эффекты.

Для приготовления исходных материалов 548 г 23 масс.% раствора 5-ГМФ концентрировали в ротационном испарителе (rotavapor) под вакуумом при  $p = < 32$  мбар (3,2 кПа) и температуре  $T=42^{\circ}\text{C}$  до достижения содержания твердого вещества 50 масс.%. На этой стадии количество раствора 5-ГМФ уменьшилось с 548 г до 252 г. Таких же результатов можно достичь при непосредственном использовании 50% раствора 5-ГМФ; другой возможностью является использование смесей различных типов 5-ГМФ с различными концентрациями или смешивание раствора 5-ГМФ более низкой концентрации с твердым 5-ГМФ; также растворение соответствующей массы твердого 5-ГМФ в воде с целью получения водного раствора 5-ГМФ с требуемой концентрацией является возможным способом приготовления раствора 5-ГМФ. Повышение концентрации раствора 5-ГМФ, начиная с более низкой концентрации и заканчивая более высокой концентрацией раствора 5-ГМФ после повышения концентрации, не является определенной и необходимой стадией процесса; если выполняют такую стадию повышения концентрации, то для этой стадии не требуется никаких специальных процедурных условий, а также не требуется специальной обработки и изменения химической структуры и свойств 5-ГМФ при приготовлении аминопластовых смол на основе этого 5-ГМФ. То же самое относится и к любому конкретному составу 5-ГМФ повышенной концентрации относительно определенной доли олигомеров; олигомеры не были обнаружены, так как они не предусмотрены и не необходимы для разработки состава смолы, как описано в этом документе.

К этим 252 г 50 масс.% раствора 5-ГМФ добавляли 180 г мочевины и 65 г 40 масс.% раствора глиоксаля; смесь перемешивали при комнатной температуре без нагревания до достижения полного растворения мочевины. После растворения мочевины измеряли рН смеси и доводили до  $\text{pH}=3$  с помощью водного 10% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Необходимое количество серной кислоты не указано и зависит от рН раствора после растворения мочевины. Каждому специалисту хорошо известно, что мочевина может определенным образом влиять на рН из-за разной доли остаточного аммиака в мочеvine. Тесты с разными видами мочевины не показали каких-либо особых и неожиданных эффектов.

Смесь после растворения мочевины и после регулировки рН нагревали до  $40^{\circ}\text{C}$  и перемешивали при 500 об/мин в течение 1 ч, после чего следовало охлаждение и дополнительное 4-часовое перемешивание при комнатной температуре снова при 500 об/мин. По истечении этого срока раствор стал жидким и может храниться как есть;

предпочтительно рН доводят до рН=7.

Для дальнейшего увеличения вязкости, в зависимости от предполагаемого применения, смола, полученная после двух стадий конденсации при 40°C и при комнатной температуре, может быть дистиллирована с целью увеличения содержания твердого вещества смолы. Для определения содержания твердого вещества смолы небольшое количество смолы (приблизительно 0,4-0,5 г) обрабатывали при температуре 50°C и  $p < 32$  мбар (3,2 кПа) в течение 10 минут, а затем еще 10 минут при  $p < 10$  мбар (1,0 кПа), чтобы удалить всю воду. После того, как содержание твердых веществ определено, необходимое количество воды, которое должно быть удалено из смолы, может быть определено расчетным путем, и концентрация смолы может быть повышена до предусмотренного содержания твердого вещества смолы. Содержание твердого вещества смолы может составлять, например, 80 масс.%, не ограничивая предполагаемое содержание твердого вещества смолы другими значениями, в зависимости от режима применения.

Для оптимизации стабильности при хранении экспериментально установлено, что максимально возможная стабильность при хранении достигается при начальном рН после образования смолы рН=9,5 с учетом снижения рН со временем во время хранения, независимо от температуры во время хранения. Кроме того, было доказано, что преимуществом является стабилизация рН смолы во время хранения путем добавления небольшого количества (максимум до 0,5 масс.%) бикарбоната натрия в готовую смолу после ее приготовления.

## Пример 2

Пример 2 аналогичен примеру 1, но с повышенным количеством глиоксаля. При изменении количества глиоксаля не предполагалось и не осуществлялось никакой компенсации для поддержания постоянного отношения эквивалентов альдегидных групп к мочеvine; в обоих примерах общий альдегидный эквивалент увеличивается путем добавления эквивалента глиоксаля к уже имеющемуся эквиваленту альдегидной группы 5- ГМФ.

В примере 2 количество глиоксаля было увеличено по сравнению с примером 1 с 0,45 эквивалента до 0,65. Сырьевые материалы и используемые количества в рецептуре примера 2 приведены в следующей таблице 2. Доля глиоксаля в общем количестве использованных альдегидов в примере 2 составляет 23 масс.%.

Таблица 2: Сырьевые материалы и их используемые количества в рецептуре, относящейся

## к примеру 2

Реагенты	Молярная масса (Да) *)	Мольные эквиваленты	Масса используемого сырья (г)
Мочевина	60	3,0	180
5-ГМФ (50 масс.%)	126	1,0	252
Глиоксаль (40 масс.%)	58	0,65	94

\*) округлена до целочисленных значений

Процедура приготовления смолы в примере 2 идентична процедуре, описанной в примере 1.

## Пример 3

Реакция отверждения смол на основе 5-ГМФ, описанных в двух примерах - 1 и 2, и формирование прочных соединительных линий с использованием двух смол на основе 5-ГМФ в качестве примеров для всех указанных типов смол 5-ГМФ были исследованы с помощью так называемого метода автоматической системы оценки сцепления (ABES; P.E. Humphrey, Device for testing adhesive bonds, патент США 5176028; ASTM D7998-2015). Смолы, описанные в примере 1 и примере 2 (6 капель), были нанесены на образцы шпона и равномерно распределены на площади  $100 \text{ мм}^2$  (20 мм x 5 мм). Испытания ABES проводили при температуре прессы  $120^\circ\text{C}$  в течение 30, 60, 120 и 300 секунд. В соответствии с методикой испытания ABES перекрывающуюся часть связанного образца охлаждали воздушным потоком в течение 30 секунд с последующим определением прочности сцепления в режиме испытания на прочность при сдвиговом растяжении. Для каждого времени прессования испытания повторяли не менее 3 раз. Были определены и оценены средняя прочность при сдвиговом растяжении (МПа) и стандартное отклонение для каждого из периодов времени горячего прессования.

На фиг. 1 показано изменение прочности сцепления со временем прессования для двух смол, описанных в примерах 1 и 2. Для испытаний ABES к двум смолам на основе 5-ГМФ добавляли 5% пшеничной муки.

Возникновение разрушения древесины показало, что было достигнуто отверждение смол. Разрушение древесины означает, что прочность на сдвиг линии соединения выше, чем прочность самого используемого деревянного шпона. Каждый эксперт подтвердит, что возникновение разрушения древесины является самым сильным признаком и доказательством надлежащего результата склеивания.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

(уточненная к уведомлению от 16.01.2024)

1. Термоотверждаемая смола, получаемая путем (поли)конденсации по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества с 5-гидроксиметилфурфуролом (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и по меньшей мере одним вторым способным к (поли)конденсации химическим веществом

в условиях реакции, при которых указанное по меньшей мере одно образующее аминопласт химическое вещество, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), его олигомеры и/или его изомеры и указанное по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество превращаются путем (поли)конденсации в термоотверждаемую смолу.

2. Термоотверждаемая смола по п.1, отличающаяся тем, что указанное по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество представляет собой по меньшей мере один альдегид, отличный от 5-гидроксиметилфурфуrolа, его олигомеров или его изомеров.

3. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что указанное по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество представляет собой глиоксаль.

4. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно образующее аминопласт химическое вещество выбрано из группы, состоящей из мочевины, меламин, замещенного меламин, замещенной мочевины, ацетилендимочевины, гуанидина, тиомочевины, производных тиомочевины, диаминоалкана или диамидоалкана или их смесей.

5. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что при (поли)конденсации молярное отношение (a:b:c) (a) общего количества по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества к (b) общему количеству 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров к (c) общему количеству по меньшей мере одного второго способного к

Заменяющий лист

к ответу на уведомление от 16.01.2024

(поли)конденсации химического вещества составляет 1:0,1-1,0:0,05-0,5, предпочтительно 1:0,2-0,4:0,1-0,3, особенно предпочтительно 1:0,3-0,4:0,15-0,25.

6. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, характеризующаяся содержанием твердого вещества 60-85 масс.%, предпочтительно 65-80 масс.%, причем все значения содержания твердого вещества определяют путем выпаривания содержащейся в реакционном растворе воды после его приготовления в вакууме до достижения постоянной массы.

7. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, характеризующаяся вязкостью 150-1000 мПа·с, предпочтительно 200-600 мПа·с, особенно предпочтительно 200-400 мПа·с, причем все значения вязкости измеряют с помощью ротационного вискозиметра при 20°C в соответствии с ISO 3219:1994.

8. Способ получения термоотверждаемой смолы посредством (поли)конденсации по меньшей мере одного образующего аминопласт химического вещества с 5-гидроксиметилфурфуролом (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и по меньшей мере одним вторым способным к (поли)конденсации химическим веществом

в условиях реакции, при которых указанное по меньшей мере одно образующее аминопласт химическое вещество, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), его олигомеры и/или его изомеры и по меньшей мере одно второе способное к (поли)конденсации химическое вещество превращаются путем (поли)конденсации в термоотверждаемую смолу.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что (поли)конденсацию проводят при температурах от 10 до 90°C, предпочтительно от 20 до 60°C, особенно предпочтительно от 20 до 50°C.

10. Способ по п.8 или п.9, отличающийся тем, что (поли)конденсацию проводят в растворе до тех пор, пока раствор не достигнет заданной вязкости или реакция не завершится.

11. Способ получения композиционных материалов, включающий следующие стадии:

обеспечение термоотверждаемой смолы, по одному из пп.1-5,  
приведение термоотверждаемой смолы в контакт с лигноцеллюлозосодержащим или нелигноцеллюлозосодержащим материалом или их смесью,  
приготовление отверждаемой массы, и  
отверждение отверждаемой массы при формовании композиционного материала, при этом отверждение осуществляют с помощью повышенной температуры и давления.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что лигноцеллюлозосодержащие материалы или нелигноцеллюлозосодержащие материалы выбирают из группы, состоящей из древесной щепы, древесных волокон, растительных волокон, древесной стружки, древесных нитей, древесных частиц, древесных полос, смесей различных лигноцеллюлозных материалов, неорганических волокон, матов из неорганических волокон и их смесей.

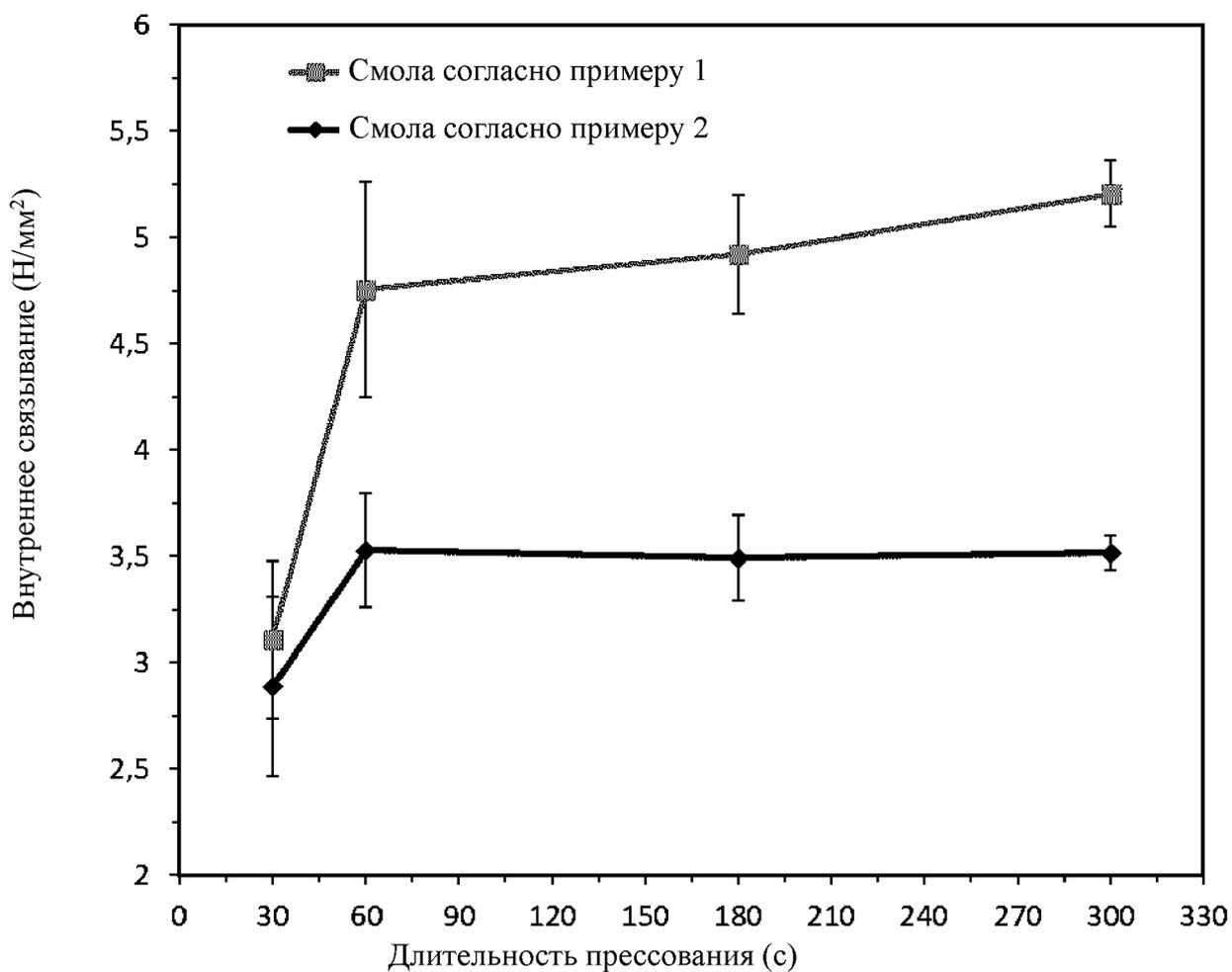
13. Способ по п.11 или п.12, отличающийся тем, что лигноцеллюлозосодержащий или нелигноцеллюлозосодержащий материал смешивают с количеством от 2 масс.% до 20 масс.%, предпочтительно с количеством от 5 масс.% до 15 масс.% термоотверждаемой смолы в расчете на массу сухого лигноцеллюлозосодержащего или нелигноцеллюлозосодержащего материала.

14. Способ по одному из пп.11-13, отличающийся тем, что стадию приготовления отверждаемой массы проводят в плоском прессе, прессе непрерывного действия или формовочном прессе.

15. Способ по одному из пп.11-14, отличающийся тем, что отверждение смолы проводят в прессе при температуре от 160 до 250°C.

16. Композиционный материал, полученный способом по одному из пп.11-15, предпочтительно композитные плиты на основе древесины или неорганических материалов, особенно в виде древесностружечных плит, древесноволокнистых плит, ориентированно-стружечных плит OSP, древесноволокнистых панелей высокой плотности

HDF или древесноволокнистых панелей средней плотности MDF, фанеры и/или столярных плит, для таких применений, как, например, панели для полов, стен или потолков.



**Фиг. 1**