

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490364 (13) A1

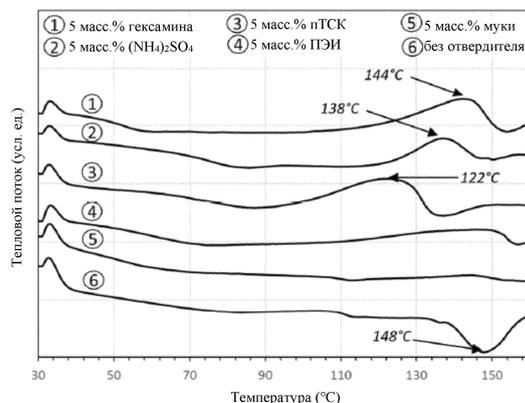
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.06.05(22) Дата подачи заявки
2021.10.22(51) Int. Cl. C08G 12/12 (2006.01)
B32B 21/14 (2006.01)
C08G 12/40 (2006.01)
C09J 161/24 (2006.01)
C09J 161/30 (2006.01)
B27N 3/00 (2006.01)

(54) МОДИФИЦИРОВАННАЯ АМИНОПЛАСТОВАЯ КЛЕЯЩАЯ СМОЛА, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭТОЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОПЛАСТОВОЙ КЛЕЯЩЕЙ СМОЛЫ

(86) PCT/EP2021/079346
(87) WO 2023/066500 2023.04.27(71) Заявитель:
ЛИГНУМ ТЕХНОЛОГИС АГ (СН)(72) Изобретатель:
Данки Манфред (АТ), Олаэчеа Луи
Мигель, Майер Инго, Фрай Рето (СН)(74) Представитель:
Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Изобретение относится к термоотверждаемой аминопластовой клеящей смоле, которая представляет собой (поли)конденсат (i) по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, (ii) 5-гидроксиметилфурфураля (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и (iii) по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества, получаемый в присутствии органической сульфоновой кислоты. Эта клеящая смола может быть использована для получения композиционных плит, таких как древесные плиты, которые являются одним из множества типов композиционных плит. Один из аспектов получения указанных аминопластовых клеящих смол включает реакцию мочевины с 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ) и глиоксалем в присутствии органической сульфоновой кислоты в качестве отвердителя. Согласно другому аспекту указанная клеящая смола может быть использована в производстве древесных плит, примеры которых включают, без ограничений, древесностружечные плиты, доски из прессованных опилок, древесноволокнистые плиты и изделия, в том числе обычно называемые клееной фанерой и/или реечными щитами, в присутствии органической сульфоновой кислоты во время отверждения.



A1

202490364

202490364

A1

**МОДИФИЦИРОВАННАЯ АМИНОПЛАСТОВАЯ КЛЕЯЩАЯ СМОЛА, СПОСОБ
ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ЭТОЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОПЛАСТОВОЙ
КЛЕЯЩЕЙ СМОЛЫ**

Изобретение относится к термоотверждаемой аминопластовой клеящей смоле, которая представляет собой (поли)конденсат (i) по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, (ii) 5-гидроксиметилфурфураля (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и (iii) по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества, полученный в присутствии органической сульфоновой кислоты. Эта клеящая смола может быть использована для получения композиционных плит, таких как древесные плиты, которые являются одним из множества типов композиционных плит. Один из аспектов получения указанных аминопластовых клеящих смол включает реакцию мочевины с 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ) и глиоксалем в присутствии органической сульфоновой кислоты в качестве отвердителя. Согласно другому аспекту, указанная клеящая смола может быть использована в производстве древесных плит, примеры которых включают, без ограничений, древесностружечные плиты, доски из прессованных опилок, древесноволокнистые плиты и изделия, в том числе обычно называемые клееной фанерой и/или реечными щитами, в присутствии органической сульфоновой кислоты во время отверждения.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Реакции химических веществ, образующих аминопласт, с мочевиной и меламином, как наиболее важные, но не единственные примеры, с различными типами альдегидов, наиболее важным представителем которых является формальдегид, хорошо известны уже приблизительно 100 лет и описаны в химической литературе, в огромном количестве статей и учебников, таких как Dunky (Urea-formaldehyde (UF-) glue resins [Мочевина-формальдегидные (МФ) клейкие смолы]. *Int. J. Adhesion Adhesives* 18 (1998) 95–107; *Adhesives in the Wood Industry* [Клеящие вещества в деревообрабатывающей промышленности]. In: A. Pizzi, K.L. Mittal (Eds.): *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd

Ed., Marcel Dekker Inc., 2003, pp. 887-956; Adhesives in the Wood Industry. In: A. Pizzi, K.L. Mittal (Eds.): Handbook of Adhesive Technology, 3rd Ed., 2018, pp. 511-574; Wood Adhesives and Additives [Клеящие вещества и добавки для древесины]. In: Springer Handbook of Wood Science and Technology, A. Teischinger, P. Niemz (Eds.), 2021 (in press); Wood Adhesives Based on Natural Resources: A Critical Review Part IV [Клеящие вещества для древесины из природных источников: Критический обзор, часть IV]. Special Topics. Reviews of Adhesion and Adhesives, 9 (2021) 2, 189-268), Dunky, Niemz (Wood-Based Panels and Adhesive Resins [Древесные плиты и клеящие смолы]: Technology and Influential Parameters (German). Springer, Heidelberg, 2002, 986 p.), и Dunky, Pizzi (Wood Adhesives [Клеящие вещества для древесины]. In: D.A. Dillard, A.V. Pocius (Eds.): Adhesion Science and Engineering, V. 2: Issue Surfaces, Chemistry and Applications. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands. 2003, pp. 1039-1103). Такие аминопластовые клеящие смолы на основе мочевины и/или меламина в комбинации с формальдегидом являются преобладающими клеящими веществами, используемыми в промышленном изготовлении древесных плит.

Несмотря на то, что остро стоявшая ранее проблема высоких выбросов формальдегида из таких древесных плит была в основном устранена, тем не менее, отнесение формальдегида к канцерогенным веществам с одной стороны и предпочтительность устранения синтетических химических реактивов и их замена веществами природного происхождения дали толчок к изысканию возможности замены формальдегида в клеящих веществах, используемых для склеивания композиционных плит. В литературе были описаны различные альдегиды для замены формальдегида в таких смолах; в том числе Dunky (Wood Adhesives and Additives. In: Springer Handbook of Wood Science and Technology, A. Teischinger, P. Niemz (Eds.), 2021 (in press); Wood Adhesives Based on Natural Resources: A Critical Review Part IV. Special Topics. Reviews of Adhesion and Adhesives, 9, (2021) 2, 189-268) привел весьма актуальный обзор предпринимаемых усилий.

Наряду с другими альдегидами, в центр внимания исследователей попали 5-гидроксиметилфурфураль (5-ГМФ) и глиоксаль.

5-ГМФ может реагировать с мочевиной и меламином. Смолы на основе мочевины, 5-ГМФ и формальдегида (МГФ) с частичной заменой формальдегида на 5-ГМФ были получены кислотнo-щелочным способом. Выбросы формальдегида из древесностружечных плит (ДП), скрепленных МГФ, были значительно ниже по сравнению с мочевиноформальдегидной смолой (МФ); плиты, скрепленные МГФ, также

демонстрировали улучшенные механические свойства по сравнению с плитами, с МФ смолами, а также меньшее поглощение воды и вспучивание по толщине (Esmaeili, N., M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Mohajeri, K. Kabiri, H. Bouhendi, Hydroxymethyl furfural-modified urea-formaldehyde resin: Synthesis and properties [Мочевиноформальдегидная смола, модифицированная гидроксиметилфурфуралем: Синтез и свойства]. *Eur. J. Wood Prod.* 75 (2017) 71-80).

Мочевиноглиоксальные смолы, в которых формальдегид заменен глиоксалем, описаны в химической литературе, такой как Deng et al. (Deng, S.D., Li, X. H., Xie, X. G., Du, G. B. (2013). Reaction mechanism, synthesis and characterization of urea-glyoxal (UG) resin [Механизм реакций, синтез и характеристики мочевиноглиоксальных (МГ) смол]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 32 (2013) 12, 1773-1786; Deng, S.D., G. Du, X. Li, Pizzi, A. (2014). Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin [Эксплуатационные свойства и механизм реакции мочевиноглиоксальных (МГ) смол с нулевым выбросом формальдегида]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 4, 2029-2038; Deng, S., Du, G., Li, X., Xie, X. (2014). Performance, reaction mechanism, and characterization of glyoxal–monomethylol urea (G–MMU) resin [Эксплуатационные свойства, механизм реакции и характеристика смол на основе глиоксаля, монометилола и мочевины]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 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 [Синтез, структурные характеристики и применение меламиноглиоксальных клеящих смол]. *Eur. J. Wood Prod.*, 76, (2018) 283-296); или Younesi-Kordkheili, Pizzi (Younesi-Kordkheili, H., Pizzi, A. (2018). A comparison between the influence of nanoclay and isocyanate on urea-glyoxal resins [Сравнение влияния наноглины и изоцианата на мочевиноглиоксальные смолы]. *Int. Wood Prod. J.* 9, (2018) 9-14).

Мочевиноглиоксальные смолы (также все еще содержащие формальдегид) известны уже более полувека, но не в качестве клеящих веществ для древесины, а предпочтительно для финишной обработки текстиля для использования в качестве агентов для упругого восстановления после смятия, немнущихся текстильных изделий и несминаемости (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, получаемые реакцией мочевины с 5-ГМФ и глиоксалем по такой же методике, не были упомянуты в литературе. Глиоксаль, как нелетучий и нетоксичный

альдегид, использовали в качестве замены формальдегиду при получении меламиноглиоксальных (МГ) смол, как описано в Xi et al. (Xi, X., Liao, J., Pizzi, A., Gerardin, C., Amirou, S., & Delmotte, L. (2019). 5-Hydroxymethyl furfural modified melamine glyoxal resin [Меламиноглиоксальная смола, модифицированная 5-гидроксиметилфурфуралем]. *The Journal of Adhesion*, 1-19). Эти смолы имеют недостатки из-за более низкой реакционной способности глиоксаля по сравнению с формальдегидом; таким образом, 5-ГМФ использовали в качестве модификатора для улучшения эксплуатационных свойств меламиноглиоксальных смол с получением модифицированной 5-ГМФ меламиноглиоксальной смолы, которую испытывали в качестве клеящей смолы для клееной фанеры. Более низкая реакционная способность глиоксаля по сравнению с формальдегидом была улучшена в результате добавления 5-ГМФ; доля 5-ГМФ в этой смоле была невелика согласно молярному отношению меламина : глиоксаль : 5-ГМФ = 1 : 6 : 0,3; массовая доля 5-ГМФ составляет лишь 10% от суммарной массы альдегидов.

Несмотря на то, что проблема возможной неоднородности была решена введением в качестве третьего компонента глиоксаля, как описано в международной патентной заявке РСТ/EP2021/064092, низкая реакционная способность при отверждении остается главным недостатком всех аминопластовых 5-ГМФ смол. Это особенно заметно при сравнении смол на основе 5-ГМФ с мочевиноформальдегидной (МФ) смолой, применяемой в качестве аминопластового полимера, поскольку этот тип смолы является самым важным среди аминопластовых смол, и он предназначен для замены смолами на основе 5-ГМФ. Обычно отверждение аминопластовых смол на основе 5-ГМФ аналогично отверждению стандартных фенольных смол на основе фенола и формальдегида.

Другой проблемой всех жидких аминопластовых смол на основе 5-ГМФ является относительно низкая вязкость даже при высоком содержании твердых веществ (высокой концентрации). Достаточная вязкость при некоторой заданной концентрации до некоторой степени отражает размер молекул смолы (степень конденсации). Если степень конденсации низка или слишком низка, что означает, что вязкость при некотором содержании твердых веществ низка или слишком низка, то смола может легко проникать через пористую поверхность древесины; если это проникновение протекает слишком легко, этот процесс обычно называется чрезмерным проникновением, остаточное количество смолы на поверхности древесины слишком мало для образования достаточной поверхности склеивания; это приводит к пониженной прочности скрепления и, в частности, к снижению так называемого процента разрушения по древесине. Процент

разрушения по древесине означает, что при проведении испытания клееного изделия разрушается соседний со смолой приклеенный древесный материал, а не поверхность склеивания, что обычно является предпочтительным. Это означает, что образованная поверхность склеивания как таковая, свойства которой определены когезионной прочностью скрепления самой отвержденной клеящей смолы, а также адгезионной прочностью скрепления, определяемой силами притяжения между приклеенным древесным материалом и когезионным клеевым слоем, прочнее, чем приклеенный материал. В таком случае обычно говорят, что прочность скрепления достаточна. Более подробно указанное описано в многочисленных публикациях, два примера которых включают Dunky (Dunky, M. Adhesives in the Wood Industry. In: A. Pizzi, K.L. Mittal (Eds.): Handbook of Adhesive Technology, 3rd Ed., 2018, p. 511-574; Dunky, M. (2021). Wood Adhesives and Additives. In: Springer Handbook of Wood Science and Technology, A. Teischinger, P. Niemz (Eds.), in press).

Напротив, слишком большая вязкость, обусловленная наличием очень крупных молекул смолы и определяющая неподходящие параметры текучести и проникновения клеящей смолы в склеиваемый древесный материал, также приводит к слишком низкой прочности скрепления, но этот случай не имеет отношения к недостаткам описанных в настоящем документе смол на основе 5-ГМФ. Более подробно указанное явление также описано в литературе, например, в работе Dunky (цитируемая литература приведена выше).

Целью и задачей настоящего изобретения является улучшение двух неблагоприятных аспектов, описанных выше, которые состоят в недостаточных размерах молекул смолы, что может приводить к большому или даже чрезмерному проникновению, и низкой реакционной способности при отверждении жидких термоотверждаемых смол на основе 5-ГМФ; однако, эти необходимые улучшения подходят для применения ко всем типам смол на основе аминопластов, поскольку образуются частицы химических веществ, то есть (i) фрагменты, включающие группы NH_2 - или NH -, которые (ii) способны реагировать с альдегидными группами R-C(=O)H любого типа в соответствии с хорошо известными реакционными путями. Другая техническая задача настоящего изобретения состоит в предоставлении композиционного материала, в котором жидкую термоотверждаемую смолу используют в качестве связующего материала, примеры которого включают, без ограничений, материалы на основе древесины, в частности, ориентированно-стружечные плиты (ОСП), древесностружечные плиты, доски из

прессованных опилок, древесноволокнистые плиты высокой плотности (ДВПВП) или древесноволокнистые плиты средней плотности (ДВПСП) или клееную фанеру.

5-ГМФ состоит из двух функциональных групп, которые присоединены к ненасыщенному гетероциклическому фурановому кольцу. Одна функциональная группа представляет собой альдегидную группу, вторая функциональная группа представляет собой гидроксильную группу. Исходя из общих знаний химии, следует ожидать, что обе функциональные группы будут легко вступать в реакции с подходящими реакционными партнерами, если таковые будут доступны. Такие реакционные партнеры доступны, например, фенол в случае фенол-5-ГМФ смолы, или мочевины в случае мочевино-5-ГМФ смолы. Предполагаемые схемы уравнений реакций, протекающих между фенолом или мочевиной и обеими функциональными группами, описаны в литературе, такой как Zhang et al. (2015, 2016) или Yuan et al. (2014) в случае реакции 5-ГМФ с фенолом (Zhang, Y., Yuan, Z., & Xu, C. Engineering biomass into formaldehyde-free phenolic resin for composite materials [Превращение биомассы в на содержащую формальдегида фенольную смолу для композиционных материалов]. *AIChE Journal*, 61 (2015) 4, 1275-1283; Zhang, Y., Nanda, M., Tymchyshyn, M., Yuan, Z., Xu, C. Mechanical, thermal, and curing characteristics of renewable phenol-hydroxymethylfurfural resin for application in bio-composites [Механические, термические характеристики и характеристики отверждения возобновляемой фенол-гидроксиметилфурфуральной смолы для применения в биокомпозиционных материалах]. *Journal of Materials Science*, 51 (2016) 2, 732-738; Yuan, Z., Zhang, Y., Xu, C. C. Synthesis and thermomechanical property study of Novolac phenol-hydroxymethyl furfural (PHMF) resin [Синтез и исследование термомеханических свойств смолы Novolac на основе фенола и гидроксиметилфурфурала (РГМФ)]. *RSC Advances*, 4 (2014) 60, 31829-31835); или Esmaeili et al. (2017) в случае реакции 5-ГМФ с мочевиной (N. Esmaeili, M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Mohajeri, K. Kabiri, H. Bouhendi, Hydroxymethyl furfural-modified urea-formaldehyde resin: Synthesis and properties [Модифицированная гидроксиметилфурфуралем мочевиноформальдегидная смола: Синтез и свойства]. *Eur. J. Wood Prod.* 75 (2017) 71-80).

Однако работа авторов изобретения показала, что с мочевиной преимущественно реагирует альдегидная группа 5-ГМФ (в отсутствие или в присутствии глиоксаля), а не гидроксильная группа 5-ГМФ. Это является большим недостатком, поскольку ожидалось, что в случае аминопластовой смолы на основе 5-ГМФ обе функциональные группы 5-ГМФ, т.е. альдегидная группа и гидроксильная группа, будут реагировать с мочевиной. Альдегидная группа может реагировать даже с двумя молекулами мочевины, в то время

как гидроксильная группа может связывать только одну молекулу мочевины; тем не менее, отсутствие реакции гидроксильной группы ослабляет систему, снижая скорость отверждения и плотность поперечных связей. Скорость отверждения важна для достижения короткого времени при прессовании древесных плит, что приводит к высокой производительности заданной производственной линии, то есть к снижению производственных затрат. Плотность поперечных связей является мерой когезионной прочности скрепления и непосредственно влияет на такие свойства древесных плит, как прочность, влагостойкость, водостойкость и долговечность.

Соответственно, задача настоящего изобретения состоит в предоставлении жидких аминопластовых термоотверждаемых смол на основе 5-ГМФ, которые имеют более высокую плотность поперечных связей, а также повышенную скорость отверждения. Кроме того, задача настоящего изобретения состоит в предоставлении способа получения аминопластовых термоотверждаемых смол на основе 5-ГМФ, которые имеют более высокую плотность поперечных связей, а также повышенную скорость отверждения. Кроме того, задача настоящего изобретения состоит в предоставлении композиционных материалов и способа их получения, включающего использование вышеуказанных жидких аминопластовых термоотверждаемых смол на основе 5-ГМФ.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Соответственно, настоящее изобретение относится к жидкой термоотверждаемой смоле, которая может быть получена (поли)конденсацией:

- по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминокласт, с
- 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и
- по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества
- в присутствии по меньшей мере одной органической сульфоновой кислоты

в условиях проведения реакции, при которых указанное по меньшей мере одно химическое вещество, образующее аминокласт, 5-гидроксиметилфурфураль (5-ГМФ), его олигомеры и/или его изомеры и по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество вступают в реакцию (поли)конденсации с образованием жидкой термоотверждаемой смолы.

Все химические вещества, если их не добавляют в твердой форме, добавляют в виде водных растворов определенной концентрации. При получении жидкой термоотверждаемой смолы органические растворители не требуются.

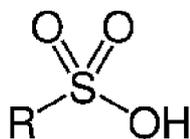
После получения жидкой термоотверждаемой смолы в результате проведения химической реакции между указанными выше исходными материалами, может быть проведен этап отгонки для повышения содержания твердых веществ в жидкой смоле и для повышения ее вязкости в соответствии с технологическими целями или необходимостью.

В лабораторном масштабе этап отгонки предпочтительно проводят в подходящем оборудовании для отгонки, таком как, роторный испаритель, например, в высоком вакууме под давлением от 28 до 32 мбар (2800-3200 Па) при 40°C. Количество удаляемой воды рассчитывают из содержания твердых веществ в жидкой термоотверждаемой смоле до отгонки и целевого содержания твердых веществ после концентрирования. В промышленном масштабе этот этап испарения также проводят в виде обычной процедуры в вакууме и при несколько повышенной температуре. Точные условия промышленного этапа испарения зависят от характеристик конкретного оборудования.

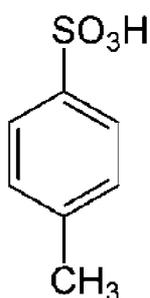
Все содержания твердых веществ выражены в процентах от жидкой смолы, и их определяли путем испарения воды из реакционного раствора после его получения в вакууме (7 мбар (700 Па)) при 50°C до достижения постоянной массы.

Другой аспект настоящего изобретения относится к реакции отверждения указанной термоотверждаемой смолы в присутствии по меньшей мере одной органической сульфоновой кислоты. Неожиданно было обнаружено, что добавление по меньшей мере одной органической сульфоновой кислоты может повышать плотность поперечных связей при формировании трехмерной химической сетчатой структуры в реакции отверждения указанной термоотверждаемой смолы. Кроме того, оказалось, что скорость отверждения при заданных величинах температуры и pH повышается при замене органическими сульфоновыми кислотами кислот или кислотных химических веществ, которые не являются органическими сульфоновыми кислотами; одним из неограничивающих примеров таких органических сульфоновых кислот является пТСК (пара-толуолсульфоновая кислота).

Основные задачи изобретения, такие как усовершенствование получения жидкой термоотверждаемой смолы, а также улучшение параметров процесса отверждения указанной жидкой термоотверждаемой смолы, были неожиданно реализованы при добавлении выбранных так называемых органических сульфоновых кислот, имеющих следующую общую химическую формулу:



R представляет собой так называемый органический остаток и может иметь различный химический состав. Остаток R может быть, например, выбран из группы, состоящей из линейных или разветвленных алкильных групп или незамещенных или замещенных арильных групп. В настоящем изобретении предпочтительными являются арилсульфоновые кислоты. В случае пара-толуолсульфоновой кислоты (пТСК), которая является особенно предпочтительной, органическим остатком является толуольный фрагмент, присоединенный по пара-положению к сульфоновой группе. Химическая структура пТСК соответствует следующей химической формуле:



Сульфоновые кислоты в целом и пТСК в частности, как самый важный представитель этого класса химических веществ, обладают высокой кислотностью, и, таким образом, могут регулировать кислотность в реакторе во время этапа получения смолы и во время этапа отверждения в прессе для горячего прессования.

Неожиданно было показано, что при использовании органической сульфоновой кислоты в процессе получения жидких аминопластовых термоотверждаемых смол на основе 5-ГМФ, эти смолы получают более высокую степень сшивки по сравнению с жидкими аминопластовыми термоотверждаемыми смолами на основе 5-ГМФ, получаемыми при добавлении других кислот или кислотных веществ. Кроме того, неожиданно, что происходит ускорение протекания реакции отверждения при образовании поперечных связей, проводимой в способе получения отвержденных смол, что было обнаружено при определении параметров отверждения, которые являются критерием качества для высоких эксплуатационных характеристик при производстве композиционных материалов.

Этот неожиданный факт не был ранее упомянут в литературе и не может быть установлен, исходя из общей промышленной практики. Органические сульфоновые кислоты, такие как пТСК, частично используют при компаундировании систем на основе лаков или литейных систем, в которых, однако, 5-ГМФ не используют в качестве сырья. Использование органических сульфоновых кислот, таких как пТСК, для регулирования

pH в кислотном диапазоне также способствует протеканию реакций между гидроксильными группами и мочевиной, что значительно увеличивает количество возможных путей протекания химической реакции. Таким образом, недостатком смол на основе 5-ГМФ, получаемых и отверждаемых с использованием в качестве катализаторов получения и отверждения смолы, как описано ниже, кислот, не являющихся органическими сульфоновыми кислотами, является недостаточное вовлечение или полное отсутствие вовлечения OH-групп фрагмента 5-ГМФ смолы на основе 5-ГМФ в процесс конденсации и/или отверждения. В настоящем документе термин «катализаторы» относится к обоим процессам: к получению смолы и к отверждению смолы; для отверждения смолы также часто используют термин «отвердитель», и в настоящем документе оба термина используют как взаимозаменяемые.

Такое неожиданное увеличение количества путей протекания химической реакции обеспечивает одновременное протекание большего количества и различных реакций, и дополнительные специальные эффекты улучшенного образования молекулярной сетчатой структуры смолы, а также ускоренного формирования плотной трехмерной сетчатой структуры при отверждении.

Предпочтительно при получении указанной жидкой термоотверждаемой смолы по меньшей мере одну органическую сульфоновую кислоту добавляют в массовом отношении от 1,0 до 3,0 масс.%, предпочтительно от 1,4 до 2,6 масс.%, особенно предпочтительно от 1,7 до 2,4 масс.% по отношению к сумме по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, 5-гидроксиметилфурфурала (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества. Все процентные содержания, относящиеся к органической сульфоновой кислоте, вычисляют по отношению к 100% вещества в расчете на сумму по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, 5-гидроксиметилфурфурала (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества. Количество добавляемой органической сульфоновой кислоты затем вычисляют в соответствии с ее концентрацией в воде. Например, органическую сульфоновую кислоту используют в виде водного раствора концентрацией, например, 65%. Следовательно, ее количество определяют относительно (теоретической) 100% сульфоновой кислоты. Это означает, что количество не зависит от эффективной концентрации кислоты. Эффективное количество затем вычисляют из приведенных выше данных и соответствующей заданной концентрации.

Более подробно использование органических сульфоновых кислот, таких как пТСК, в получении смолы и отверждении во время производства композиционных материалов, примеры которых включают, без ограничений, древесные плиты, описано ниже в примерах. Добавление органической сульфоновой кислоты зависит от типа органической сульфоновой кислоты, а также от типа реакции получения самой термоотверждаемой смолы или применения и отверждения указанной термоотверждаемой смолы при производстве композиционных материалов. В частности, в случае использования пТСК кислота может быть добавлена в виде твердого вещества или водного раствора.

Согласно настоящему изобретению, 5-гидроксиметилфурфураль, его олигомеры и/или его изомеры могут вступать в реакцию поликонденсации с по меньшей мере одним химическим веществом, образующим аминопласт. Кроме того, по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество может вступать в реакцию поликонденсации с по меньшей мере одним химическим веществом, образующим аминопласт, и/или с 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами.

Соответственно, термоотверждаемая смола согласно настоящему изобретению представляет собой поликонденсат. Предпочтительно, химическое вещество, образующее аминопласт, включает группы NH_2 или NH , и по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество включает одну или более альдегидных функциональных групп.

Согласно одному из конкретных воплощений, по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество представляет собой по меньшей мере один альдегид, отличающийся от 5-гидроксиметилфурфурала, его олигомеров и/или его изомеров.

Предпочтительно по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество представляет собой глиоксаль.

Кроме того, по меньшей мере одно химическое вещество, образующее аминопласт, 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 одному из предпочтительных воплощений, молярное отношение в (поли)конденсации (a:b:c) (a) общего количества по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, к (b) общему количеству 5-гидроксиметилфурфурала

(5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров к (с) общему количеству по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого 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).

Содержание твердых веществ в жидкой термоотверждаемой смоле согласно настоящему изобретению может составлять от 60 до 85 масс.%, предпочтительно от 65 до 80 масс.%. Содержание твердых веществ в смоле может быть доведено до требуемой величины в соответствующем этапе испарения.

Общее содержание твердых веществ может быть определено испарением из полученного реакционного раствора воды в вакууме (7 мбар (700 Па)) при 50°C до достижения постоянной массы. Содержание твердых веществ затем вычисляют на основании масс, полученных до и после сушки.

Согласно дополнительному предпочтительному аспекту, вязкость термоотверждаемой смолы составляет от 150 до 1000 мПа·с, предпочтительно от 200 до 600 мПа·с, особенно предпочтительно от 200 до 400 мПа·с. Согласно настоящему изобретению, вязкость определяют непосредственно в конкретной жидкой смоле без проведения модификации, лишь температуру жидкой смолы доводят до 20°C. Измерения производят обычным способом, известным специалистам, на ротационном вискозиметре (таким как вискозиметр Brookfield), также описанном в EN ISO 3219:1994, Приложение В.

Согласно настоящему изобретению, а также как указано в международной патентной заявке PCT/EP2021/064092, 5-гидроксиметилфурфураль (5-ГМФ) и его олигомеры и/или его изомеры могут вступать в реакцию поликонденсации с по меньшей мере одним химическим веществом, образующим аминокласт. Кроме того, по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество может вступать в реакцию поликонденсации с по меньшей мере одним химическим веществом, образующим аминокласт, и/или с 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами.

Соответственно, термоотверждаемая смола согласно настоящему изобретению представляет собой поликонденсат. Предпочтительно, химическое вещество, образующее аминокласт, включает группы NH₂- или NH-, и по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество включает одну или более альдегидных функциональных групп.

Как указано в международной патентной заявке PCT/EP2021/064092, было обнаружено, что (поли)конденсация по меньшей мере одного химического вещества,

образующего аминопласт, 5-гидроксиметилфурфурала (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества позволяет устранить недостатки, подробно описанные выше.

Однако, другие недостатки, такие как относительно низкая вязкость (при определенном содержании твердых веществ в водной смоле) и низкая реакционная способность при отверждении сохранялись и не были устранены процедурой согласно изобретению, описанному в международной патентной заявке РСТ/EP2021/064092.

Согласно второму аспекту, настоящее изобретение относится к способу получения жидкой термоотверждаемой смолы (поли)конденсацией следующих компонентов:

- по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, с
- 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и
- по меньшей мере одним вторым (поли)конденсируемым химическим веществом
- в присутствии по меньшей мере одной органической сульфоновой кислоты

в условиях проведения реакции, при которых указанное по меньшей мере одно химическое вещество, образующее аминопласт, 5-гидроксиметилфурфураль (5-ГМФ), его олигомеры и/или его изомеры и по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество вступают в реакцию (поли)конденсации с образованием термоотверждаемой смолы.

Особенности и предпочтительные воплощения качества и количества добавляемых органических сульфоновых кислот описаны выше.

Согласно способу настоящего изобретения, реагенты подвергают (поли)конденсации с образованием термоотверждаемой смолы при условии, что для регулирования кислотного рН в процессе образования смолы используют органическую сульфоновую кислоту, пример которой включает, без ограничений, паратолуолсульфоновую кислоту (пТСК), вместо других кислот или кислотных веществ, которые применяют в обычной практике. Другое условие заключается в том, что для отверждения смолы также применяют органическую сульфоновую кислоту, пример которой включает, без ограничений, пТСК, которую добавляют в смолу для регулирования низкого рН. Органическую сульфоновую кислоту, пример которой включает, без ограничений, пТСК, предпочтительно используют для достижения неожиданно обнаруженного специфического эффекта, который более подробно описан ниже.

В конкретном воплощении способа согласно изобретению (поли)конденсацию проводят при температурах, в диапазоне от 10 до 90°C, предпочтительно в диапазоне от 20 до 60°C, особенно предпочтительно в диапазоне от 20 до 50°C.

(Поли)конденсация может быть проведена в растворе до достижения заданной вязкости раствора или до завершения реакции.

Третий аспект настоящего изобретения относится к способу получения композиционных материалов, включающему следующие этапы:

- предоставление жидкой термоотверждаемой смолы согласно настоящему изобретению;
- обеспечение контакта термоотверждаемой смолы с материалом, содержащим лигноцеллюлозу или не содержащим лигноцеллюлозу, или их смесью;
- получение отверждаемой массы; и
- отверждение отверждаемой массы с образованием композиционного материала, где указанное отверждение выполняют при повышенной температуре и повышенном давлении (например, в стандартных условиях *vis-à-vis*, описанных в ISO 2533:1975, т.е. при 15°C и 101,325 кПа);

где отверждение смолы, содержащейся в отверждаемой массе, инициируют снижением pH смолы посредством добавления органической сульфоновой кислоты, применяемой в качестве кислотного отвердителя.

Специальное условие этого аспекта изобретения состоит в том, что для регулирования кислотного pH в процессе образования смолы используют органическую сульфоновую кислоту, пример которой включает, без ограничений, паратолуолсульфоновую кислоту (пТСК), вместо других кислот или кислотных веществ, которые применяют в обычной практике. Другое условие заключается в том, что для отверждения смолы также применяют органическую сульфоновую кислоту, пример которой включает, без ограничений, пТСК, которую добавляют в смолу для регулирования низкого pH. Органическую сульфоновую кислоту, пример которой включает, без ограничений, пТСК, предпочтительно используют для достижения неожиданно обнаруженного специфического эффекта, заключающегося в повышенной плотности поперечных связей, а также в более высокой скорости отверждения смолы, как более подробно описано ниже.

Для отверждения указанной термоотверждаемой смолы при производстве композиционных материалов органическую сульфоновую кислоту предпочтительно добавляют в количестве от 5 до 20 масс.%, предпочтительно от 7 до 15 масс.%, особенно

предпочтительно от 8 до 12 масс.%. Все процентные содержания, относящиеся к органической сульфоновой кислоте, вычисляют как 100% вещества в расчете на твердую массу жидкой термоотверждаемой смолы. Для вычисления количества водного раствора органической сульфоновой кислоты, которое необходимо добавить, соответствующие процентные содержания, указанные выше в данном абзаце, например, пересчитывают с использованием концентрации органической сульфоновой кислоты и содержания твердых веществ в жидкой смоле.

Жидкие смолы, получаемые и используемые согласно тому, что рассмотрено в данном описании и соответствующих пунктах формулы изобретения, состоят из двух основных компонентов, которые представляют собой (i) конденсированные молекулы, полученные из исходных материалов, используемых в метода получения, и (ii) воду. Возможно остающееся небольшое количество мономеров (исходные материалы) для простоты включают в количество конденсированных молекул. Вода поступает с растворами различных исходных материалов, если их добавляют не в твердой форме, и, кроме того, частично ее добавляют, если необходимо достичь определенной концентрации реакционной смеси.

Содержание твердых веществ в жидкой смоле, которая по определению согласно настоящему изобретению представляет собой водную жидкую смолу, определяют, удаляя (отгонкой) воду, содержащуюся в готовой жидкой смоле, и этот этап также может быть назван этапом сушки. Часть, остающаяся после отгонки всей воды и достижения постоянной массы на этапе отгонки, затем принимают за содержание твердых веществ в смоле и определяют как «массу остатка жидкой смолы до начала этапа сушки».

Как известно специалистам в области техники конденсированных смол, определяемое содержание твердых веществ в смоле зависит от условий проведения этапа сушки. Согласно изобретению, условия проведения сушки для определения содержания твердых веществ представляли собой сушку в высоком вакууме (7 мбар (700 Па)) при 50°C до достижения во время стадии сушки равновесной массы. Все величины содержания твердых веществ в жидких смолах, описанные в данном изобретении, определены таким способом.

Одно из конкретных воплощений этого способа отличается тем, что содержащие лигноцеллюлозу материалы или не содержащие лигноцеллюлозу материалы выбраны из группы, состоящей из древесной стружки, древесного волокна, растительного волокна, древесной стружки пластинчатой формы, древесной крупномерной стружки, древесных частиц, древесных полос, смесей различных лигноцеллюлозных материалов,

неорганического волокна, неорганических волокнистых ковров и смесей перечисленных материалов.

Далее, содержащий лигноцеллюлозу или не содержащий лигноцеллюлозу материал смешивают с твердым остатком в количестве от 2 масс.% до 20 масс.%, предпочтительно с твердым остатком термоотверждаемой смолы в количестве от 5 масс.% до 15 масс.% от в расчете на массу сухого содержащего лигноцеллюлозу или не содержащего лигноцеллюлозу материала.

Предпочтительно, отверждение смолы при производстве композиционного материала, пример которого включает, без ограничений, древесностружечная плита, выполняют в прессе при температурах от 160 до 250°C (т.е. при температуре плит пресса или лент пресса). Этап прессования отверждаемой массы, которая содержит, наряду с другими ингредиентами, в основном древесный материал, такой как частицы или волокна, и клеящую систему, может быть проведен в прессе с плоскими плитами, прессе непрерывного действия или формовочном прессе; эти методики хорошо известны и описаны в технической литературе, такой как Dunky, Niemz (Dunky, M., Niemz, P. (2002). *Wood-Based Panels and Adhesive Resins: Technology and Influential Parameters* (German). Springer, Heidelberg, 986 p.). Необходимое механическое давление при закрытии пресса и уплотнении отверждаемой массы (на техническом языке в основном называемой “ковром”, например “ковром из стружек” в случае древесностружечных плит или “волокнистым ковром” в случае древесноволокнистых плит) зависит, наряду с другими параметрами, в основном от плотности получаемого композиционного материала. В зависимости от типа пресса, давление может быть постоянным в течение всего прессования или, согласно обычной практике, изменяться в соответствии с определенной программой прессования и зависеть либо от времени, либо от изменения толщины прессуемой отверждаемой массы. Вышеуказанная клеящая система включает жидкую термоотверждаемую смолу, органическую сульфоновую кислоту, такую как пТСК, в качестве инициатора кислотной реакции отверждения («отвердитель»), и другие возможные ингредиенты, которые могут быть добавлены в клеящую смесь, неограничивающие примеры которых включают воду, средства для устранения прилипания, антивспенивающие средства, красители и другие. Различные компоненты клеящей смеси могут быть предварительно смешаны до того, как их наносят в виде клеящей смеси на древесный материал, или, как хорошо известно и применяется на практике, они также могут быть распылены по отдельности.

Наконец, настоящее изобретение относится к композиционному материалу, получаемому способом согласно настоящему изобретению, как описано выше, предпочтительно к композиционным плитам на основе древесины или неорганических материалов, в частности, в виде древесностружечных плит, древесноволокнистых плит, панелей ОСП, панелей ДВПВП или ДВПСП, клееной фанеры и/или реечных щитов, которые могут быть применены, помимо прочего, например, в качестве панелей для изготовления полов, стен или потолка.

Настоящее изобретение описано более подробно в нижеследующих Примерах, однако, изобретение не ограничено приведенными в них конкретными особенностями.

Композиционные материалы предпочтительно получают в соответствии с обычными и хорошо известными методами, которые описаны в литературе; например, в случае древесных плит Dunky, Niemz (Dunky, M., Niemz, P. (2002). *Wood-Based Panels and Adhesive Resins: Technology and Influential Parameters* (German). Springer, Heidelberg, 986 p.). Метод получения композиционных материалов включает: (i) получение и предоставление целлюлозных или неорганических материалов, неограничивающие примеры которых, выбранные из множества примеров, подходящих для получения композиционных материалов, включают частицы, полосы или волокна; (ii) получение и предоставление подходящего и необходимого клея и клеящей смеси, включающей не только клеящее вещество, но и другие компоненты, такие как отвердители или сшивающие агенты; (iii) предоставление других добавок или компонентов, таких как парафин в различных формах, используемый как гидрофобный агент; (iv) смешивание различных компонентов, указанных в пунктах (i)-(iii) с помощью хорошо известных методик; (v) получение массы, содержащей определенные структуры с определенными размерами в виде различных последовательностей из одного или нескольких слоев; (vi) прессование этой массы при повышенной температуре и различном давлении в течение определенного времени, где температуру можно варьировать в широком диапазоне, и давление выбирают соответствующим образом для достижения формирования требуемых композиционных материалов; и, наконец, (vii) охлаждение композиционных материалов. Соответствующие условия и особенности проведения различных этапов (i)-(vi) зависят от многих параметров, где наиболее важными параметрами являются такие как типы древесины или неорганических исходных материалов, типы добавляемых химических компонентов и типы, размер и форма получаемых композиционных материалов. Специалисту в области техники получения композиционных материалов известно

огромное множество важных параметров, которые необходимо учитывать и отслеживать для достижения требуемых результатов.

Следующие примеры приведены лишь для иллюстрации и более подробного описания изобретения и не ограничивают объем изобретения.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

В первом эксперименте по улучшению параметров отверждения смолы на основе 5-ГМФ, полученной согласно международной патентной заявке PCT/EP2021/064092, различные отвердители и сшивающие агенты смешивали с такой 5-ГМФ смолой и исследовали способом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Сшивающие агенты представляют собой химические вещества, которые могут вступать в химические реакции со смолой, в результате чего размер молекул увеличивается, благодаря сшивке различных молекул друг с другом химическими связями. В этой серии экспериментов к смоле добавляли (i) сульфат аммония ((NH₄)₂SO₄) в качестве типичного отвердителя для аминопластовых смол, (ii) гексаметиленetetрамин (гексамин, (CH₂)₆N₄), который часто используют для образования поперечных сшивок в таннинах, и (iii) полиэтиленимин (ПЭИ) (каждый из которых добавляли в количестве 5 масс.% по отношению к содержанию твердых веществ в смоле), и (iv) пара-толуолсульфоновую кислоту (пТСК, в количестве 10 масс.% по отношению к содержанию твердых веществ в смоле); температурный профиль ДСК отслеживали в диапазоне от 30 до 160°C при повышении температуры со скоростью 10°C/мин. Из термограмм, показанных на Фиг. 1, видно, что без отвердителя или сшивающего агента (линия ⑥) наблюдали отсутствие экзотермического пика. Обычно реакция отверждения является экзотермическим процессом, и на термограмме есть соответствующий экзотермический пик. Вместо этого, регистрировали эндотермический пик при 148°C. При добавлении пшеничной муки (линия ⑤) без отвердителя или сшивающего агента или при добавлении ПЭИ в качестве сшивающего агента (линия ④), эндотермический пик исчезал, и появлялся небольшой, но очень широкий экзотермический пик; это указывает только на незначительное протекание реакций отверждения или образования поперечных связей. При добавлении сульфата аммония (линия ②) или гексаметилентетрамина (линия ①) появлялись экзотермические пики при 138°C и 144°C, соответственно. Неожиданно, наиболее интересный результат был получен при добавлении пТСК к 5-ГМФ смоле и проведении ДСК исследований

(линия ③). В этом случае регистрировали значительный сдвиг экзотермического пика в сторону более низких температур; экзотермический сигнал начинался с 90-100°C и заканчивался при 136°C, достигая максимума при 122°C. Эти результаты ДСК являются неожиданным свидетельством в этой серии экспериментов; в то время как добавление сульфата аммония и гексаметилентетрамина привело к слабо экзотермическому протеканию реакции отверждения, именно добавление пТСК привело к значительному и подходящему улучшению.

На Фиг. 1 представлено сопоставление кривых ДСК смолы на основе 5-ГМФ согласно международной патентной заявке РСТ/ЕР2021/064092, где композиция выражена как молярного отношения компонентов 5-ГМФ : М (мочевина) : Г (глиоксаль) = 1 : 3 : 0,45; смолы (без добавления кислот, отвердителей или сшивающих агентов (линия ⑥)); с добавлением 5 масс.% (в расчете на жидкую смолу) пшеничной муки (линия ⑤); с добавлением 5 масс.% ПЭИ (в расчете на жидкую смолу) (линия ④); с добавлением 10 масс.% пТСК (в расчете на твердую смолу) (линия ③); с добавлением 5 масс.% (в расчете на твердую смолу) сульфата аммония ((NH₄)₂SO₄) (линия ②); и с добавлением 5 масс.% (в расчете на твердую смолу) гексаметилентетрамина (линия ①).

Пример 2

В другом эксперименте, в котором характеризовали улучшение параметров отверждения 5-ГМФ смолы за счет добавления органической сульфоновой кислоты, были определены величины времени гелеобразования при 100°C. В этих испытаниях применяли пара-толуолсульфоновую кислоту (пТСК) в качестве отвердителя, полиэтиленимин (ПЭИ) в качестве сшивающего агента в различных количествах и при различных рН. В случае пТСК величину рН регулировали непосредственно добавлением пТСК; в случае ПЭИ величину рН регулировали добавлением NaOH для повышения рН и серной кислоты для понижения рН. Время гелеобразования определяли с помощью устройства GELNORM[®] при 100°C.

Величины времени гелеобразования определяли при 100, 110, 120 и 130°C, соответственно, с помощью измерительного устройства GELNORM[®] GT-S Slim Line Geltimer со встроенным управлением и оборудованием для определения времени. В пробирку наливали определенное количество жидкого образца различных смесей, содержащих смолу (включающей смолу и кислоту/отвердитель/сшивающий агент); пробирку помещали в измерительное устройство, и смесь, содержащую смолу, перемешивали в устройстве при различных температурах до образования геля.

Результаты представлены в Таблице 1.

Из данных, представленных в Таблице 1, видно, что гель образуется только при добавлении 10 масс.% пТСК (процентное количество выражено как твердая пТСК в расчете на содержание твердых веществ в смоле), с достижением рН = 2. Измеренные величины времени гелеобразования составляли от 65 до 70 минут при 100°С (т.е. Пр. #1, несколько повторов испытаний). Смолу 5-ГМФ, используемую в экспериментах и указанную в Таблице 1, получали в соответствии с основной рецептурой, описанной в международной патентной заявке РСТ/ЕР2021/064092, где композиция выражена как молярное отношение компонентов было 5-ГМФ : М : Г = 1 : 3 : 0,45.

С другой стороны, использование полиэтиленimina (ПЭИ) в качестве сшивающего агента, даже при очень разных рН, таких как рН = 11 (Пр. #2) и рН = 2 (Пр. #3), не привело к образованию геля. Это указывает на то, что гелеобразование, как неожиданно было обнаружено, в действительности усиливается/инициируется в присутствии в реакционной среде сульфоновых кислот, таких как пТСК, а не только заданным рН. Реометрические испытания в присутствии соляной кислоты (HCl) и пТСК подтвердили, что соответствующее повышение вязкости за счет протекания реакции отверждения при малой продолжительности реакции происходит только при использовании пТСК.

Таблица 1

Время гелеобразования при 100°С в различных смесях 5-ГМФ смол с использованием пТСК или других компонентов для регулирования рН или в качестве отвердителя, или сшивающего агента

Пр. #	Добавлен отвердитель или сшивающий агент	рН	Время (мин.)
1	Подкислено с помощью 10 масс.% пТСК (выражена как твердая пТСК в расчете на содержание твердых веществ в смоле); результаты нескольких повторов	2,0	от 65 до 70
2	10% ПЭИ (в расчете на жидкую смолу) + NaOH для регулирования рН	11,0	> 120
3	10% ПЭИ (в расчете на жидкую смолу) + серная кислота для регулирования рН	2,0	> 120
4	3% ПЭИ (в расчете на жидкую смолу) добавлено в 5-ГМФ смолу + NaOH для регулирования рН	9,6	> 120

5	3% ПЭИ (в расчете на жидкую смолу) + NaOH для регулирования pH	7,0	> 120
---	--	-----	-------

Пример 3

Эксперименты по определению времени гелеобразования также проводили при более высоких температурах (110, 120 и 130°C), и результаты сравнивали с результатами Примера 1, в котором время гелеобразования измеряли при 100°C. Эксперименты по определению времени гелеобразования при указанных более высоких температурах проводили с той же смесью, содержащей смолу, и с тем же регулируемым pH, что и в эксперименте #1, описанном в Примере 1. Результаты, включающие время гелеобразования при 100°C, полученное в Примере 1 в эксперименте #1 (взято значение 65 минут, как один из результатов многократных испытаний при 100°C), показаны на Фиг. 2. Повышение температуры, как и ожидалось, снижает время гелеобразования; это снижение имеет практически линейный характер. Образование геля из смолы, инициируемое пТСК, может быть объяснено увеличением размера молекул в результате конденсации гидроксильных групп 5-ГМФ-фрагментов, содержащихся в олигомерах, поскольку это явление было неожиданно обнаружено при использовании в качестве отвердителя пТСК. Снижение времени гелеобразования соответствует обычному повышению реакционной способности при более высоких температурах, которое также может быть выражено так называемым уравнением Аррениуса, которое описывает связь скорости реакции с температурой реагирующей системы.

Смола, используемая в этих измерениях, соответствует 5-ГМФ смолам, описанным в международной патентной заявке РСТ/EP2021/064092. Использовали конкретный состав смолы, используемой в описанных в данном документе экспериментах, из расчета молярных отношений трех компонентов 5-ГМФ : мочевины : глиоксаль = 1,0 : 3,0 : 0,45. Для регулирования пониженного pH = 2,0, вновь применяли 10 масс.% пТСК (рассчитанную на твердую пТСК в расчете на твердую смолу).

На Фиг. 2 показано снижение времени гелеобразования исследованной 5-ГМФ смолы с использованием пТСК в качестве отвердителя при более высоких температурах.

Как было неожиданно обнаружено, органические сульфоновые кислоты, пример которых включает, без ограничений, пТСК, могут эффективно активировать реакцию между гидроксильными группами 5-ГМФ и мочевиной, что приводит к повышению степени конденсации и, следовательно, к увеличению размера молекул и вязкости. Этот

дополнительный реакционный путь приводит к образованию более плотной сетчатой структуры, а также к уменьшению времени гелеобразования, которое является индикатором образования отвержденной трехмерной сшитой структуры.

Пример 4

В Примере 3 также проводили измерения с помощью реометра в изотермических условиях при 60°C, 70°C и 80°C, соответственно.

Используемая в этом примере смола также представляла собой смолу на основе 5-ГМФ, полученную согласно рецептуре международной патентной заявки РСТ/ЕР2021/064092. Конкретный состав смолы, используемой в этих исследованиях, соответствовал молярному отношению трех компонентов 5-ГМФ : мочевины : глиоксаль = 1,0 : 3,0 : 0,45. Для доведения рН до 3 использовали пТСК. Количество пТСК, добавляемое для инициирования механизма кислотного отверждения, составляло 10 масс.% (вычисляют как 100% вещество) в расчете на содержание твердых веществ в смоле; было определено, что содержание твердых веществ в смоле составило 80%. Вязкость определяли при различных температурах, и полученные величины показаны на Фиг. 3.

Вязкость измеряли реометром Discovery HR-2 от TA Instruments с использованием конфигурации НВП (нагрев верхней пластины) с одноразовыми пластинами размером 25 мм. Вязкость измеряли в диапазоне скоростей сдвига от 10 до 100 с⁻¹. В тех измерениях, где проводили нагревание, на часть образца, сообщающуюся с воздухом, наносили покрытие из силиконового масла для предотвращения испарения воды.

При нагревании в изотермических условиях при 60°C (светло-серая линия) наблюдали непрерывное повышение вязкости, начиная с 30 мПа·с, которая спустя 30 минут достигла 70 мПа·с. При нагревании в изотермических условиях при 70°C (темно-серая линия) наблюдали аналогичное повышение вязкости, как при 60°C; при проведении измерений величина вязкости несколько ниже из-за более высокой температуры. Наконец, при нагревании в изотермических условиях при 80°C (черная линия) наблюдали значительное повышение вязкости (несмотря на то, что измерение вязкости проводили при 80°C, а при более высокой температуре вязкость всегда ниже), что указывает на бурное протекание реакции при этой более высокой температуре. Эти эксперименты показывают, что использование пТСК может увеличивать размеры молекул и вязкость в зависимости от температуры, на что указывает неожиданно обнаруженное протекание бурной реакции включающее ОН группы фрагмента 5-ГМФ. Такое поведение является

важной основой для целенаправленного получения молекул размеров, необходимых для различных применений 5-ГМФ смолы.

На Фиг. 3 показано повышение с течением времени вязкости 5-ГМФ смолы + 10% пТСК (добавляемой в пересчете на 100% пТСК в расчете на содержание твердых веществ в смоле) при различных температурах изотермической обработки (60°C, 70°C, и 80°C). Отмечено резкое повышение вязкости, начиная с приблизительно 20 минуты эксперимента при 80°C. Вязкость определяли при указанных температурах и выражали в [Па·с].

Пример 5

Для инициирования конденсации гидроксильной группы 5-ГМФ и для доказательства того, что эта реакция действительно протекает, раствор, содержащий 50 масс.% 5-ГМФ, оставляли реагировать при 95°C в течение 1 часа с (i) HCl, (ii) H₂SO₄ или (iii) пТСК; кислотность смеси во всех случаях доводили до pH = 2,0. Каждую смесь затем анализировали способом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-ФП). Результаты показаны на Фиг. 4. ИК-ФП представляет собой метод спектроскопии, в котором взаимодействие инфракрасного излучения/света с образцом регистрируют при поглощении, эмиссии или отражении света. Если частота излучения совпадает с частотой колебания связи, то излучение поглощается, и амплитуда такого колебания возрастет. Связь конкретного типа имеет колебания при характеристическом волновом числе (волновое число = 1/длина волны излучения в см), и этот инструмент позволяет с успехом идентифицировать функциональные группы и химические структуры в молекуле. Более подробно этот способ описан литературе, например, P. Griffiths, J.A. de Hasseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd ed.), Wiley-Blackwell. ISBN 978-0-471-19404-0 (2007).

Как показано на Фиг. 4А, в результате реакции с использованием соляной кислоты HCl в качестве кислоты/отвердителя (спектр ②) не обнаружено отличий в ИК-ФП полосах и характеристиках по сравнению с ИК-ФП спектром, полученным с использованием чистого 5-ГМФ (спектр ①). Использование серной кислоты (H₂SO₄, спектр ③) привело к появлению незначительных измерений в спектре в области между 1150 и 1075 см⁻¹ (см. выделенный прямоугольник на Фиг. 4А); однако, только при использовании пТСК в качестве кислоты для регулирования пониженного pH (спектр ④) появляется четкий и выраженный колебательный пик при 1123 см⁻¹, который, очевидно, отражает образование мостиков простого эфира. В исследованиях ИК-ФП гуминов,

полученных из 5-ГМФ, эту полосу относят к образованию связей простого эфира (Tsilomelekis et al., Green Chem. 18 (2016) 1983-1993; Sumerskii et al., Russ. J. Appl. Chem. 83 (2010) 320-327). Эти же авторы также отмечают некоторое уширение пиков в области от 1250 до 1150 см^{-1} , которое также видно в спектре 5-ГМФ после реакции с пТСК. Все эти реакции были проведены при $\text{pH} = 2,0$, вне зависимости от используемой кислоты. На основе полученных данных можно заключить, что это возможное образование связей простого эфира связано с присутствием пТСК, а не с величиной pH смеси.

В следующей части данного Примера 5 смеси затем исследовали так называемой гель-проникающей хроматографии (ГПХ) для обнаружения возможного образования димеров или олигомеров 5-ГМФ (Фиг. 4В).

ГПХ представляет собой хроматографический способ, который позволяет различать олигомеры или полимеры в соответствии с гидродинамическим объемом отдельных молекул. В грубом приближении, при равной степени ветвления или образования поперечных связей, этот гидродинамический объем пропорционален молярной массе.

Измерения ГПХ проводили в следующих аналитических условиях: Образцы анализировали с помощью Agilent Technologies Series 1100 с использованием колонки Plgel MIXED-E, 300 x 10 мм, 3 мкм, также от Agilent, при 30°C, и с использованием в качестве подвижной фазы ДМФА (диметилформамид). Измерения проводили, впрыскивая 10 мкл 5 мг/мл раствора (растворитель ДМФА) испытуемого образца и измеряя при скорости потока 0,8 мл/мин в течение 12 минут в одном эксперименте. Обнаружение производили с помощью УФ детектора.

На различных ГПХ кривых, показанных на Фиг. 4В, также видно некоторое незначительное образование димеров/олигомеров в присутствии HCl и серной кислоты; однако, значительное образование димеров отмечено только в присутствии пТСК (Фиг. 4В).

Фиг. 4: (А): ИК-ФП спектры: 5-ГМФ (95%) (спектр ①); 50 масс.% раствор 5-ГМФ после протекания реакции при $\text{pH} = 2$ в течение 1 часа при 95°C в присутствии HCl (спектр ②); 50 масс.% раствор 5-ГМФ после протекания реакции при $\text{pH} = 2$ в течение 1 часа при 95°C в присутствии H_2SO_4 (спектр ③) и 50 масс.% раствор 5-ГМФ после протекания реакции при $\text{pH} = 2$ в течение 1 часа при 95°C в присутствии пТСК (спектр ④). (В): Сопоставление кривых ГПХ 50 масс.% раствора 5-ГМФ после протекания реакции при $\text{pH} = 2$ в течение 1 часа при 95°C в присутствии HCl (·····), H_2SO_4 (---) или пТСК (сплошная черная линия).

Как было первоначально обнаружено эмпирически и на основе результатов, полученных в Примерах 1-4, можно заключить, что протекают реакции, показанные в приведенной ниже химической схеме (Фиг. 5), в которых гидроксильная группа 5-ГМФ реагирует с пТСК, что, в конечном итоге, приводит к образованию мостиков простого эфира между двумя молекулами 5-ГМФ, образованных их гидроксильными группами. Более конкретно, 5-ГМФ конденсируется с пТСК с образованием тозилата (пара-толуолсульфоната), который является более реакционноспособным в отношении гидроксильной группы непрореагировавшего 5-ГМФ. Кроме того, тозилат также должен быть более реакционноспособным в отношении других нуклеофилов, таких как амины или тиолы.

Не привязываясь к какой-либо теории, можно отметить, что реакционная схема, показанная на Фиг. 5, демонстрирует возможное образование простых эфирных связей между гидроксильными группами двух молекул 5-ГМФ при использовании пТСК.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Термоотверждаемая смола, получаемая (поли)конденсацией по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, с 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и по меньшей мере одним вторым (поли)конденсируемым химическим веществом

в присутствии по меньшей мере одной органической сульфоновой кислоты

в условиях проведения реакции, при которых указанное по меньшей мере одно химическое вещество, образующее аминопласт, 5-гидроксиметилфурфураль (5-ГМФ), его олигомеры и/или его изомеры и по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество вступают в реакцию (поли)конденсации с образованием термоотверждаемой смолы.

2. Термоотверждаемая смола по п. 1, отличающаяся тем, что органическая сульфоновая кислота представляет собой пара-толуолсульфоновую кислоту (пТСК).

3. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одну органическую сульфоновую кислоту добавляют в массовом отношении от 1,0 до 3,0 масс.%, предпочтительно от 1,4 до 2,6 масс.%, особенно предпочтительно от 1,7 до 2,4 масс.% по отношению к сумме масс по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, 5-гидроксиметилфурфураля (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества.

4. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество представляет собой по меньшей мере один альдегид, отличающийся от 5-гидроксиметилфурфураля, его олигомеров или его изомеров.

5. Термоотверждаемая смола по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество представляет собой глиоксаль.

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

7. Термоотверждаемая смола по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что при (поли)конденсации молярное отношение (a:b:c) (a) общего количества по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, к (b) общему количеству 5-гидроксиметилфурфурала (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров к (c) общему количеству по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества составляет 1,0:(0,1-1,0):(0,05-0,5), предпочтительно 1,0:(0,2-0,4):(0,1-0,3), особенно предпочтительно 1,0:(0,3-0,4):(0,15-0,25).

8. Термоотверждаемая смола по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание твердых веществ составляет от 60 до 85 масс.%, предпочтительно от 65 до 80 масс.%, где общее содержание твердых веществ определяют испарением воды из реакционного раствора после его получения в вакууме до достижения постоянной массы.

9. Термоотверждаемая смола по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что вязкость составляет от 150 до 1000 мПа·с, предпочтительно от 200 до 600 мПа·с, особенно предпочтительно от 200 до 400 мПа·с, где все величины вязкости измеряют с использованием ротационного вискозиметра при 20°C согласно ISO 3219:1994.

10. Способ получения термоотверждаемой смолы (поли)конденсацией по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, с 5-гидроксиметилфурфуралем (5-ГМФ), его олигомерами и/или его изомерами и по меньшей мере одним вторым (поли)конденсируемым химическим веществом

в присутствии по меньшей мере одной органической сульфоновой кислоты, в частности, пара-толуолсульфоновой кислоты (пТСК),

в условиях проведения реакции, при которых указанное по меньшей мере одно химическое вещество, образующее аминопласт, 5-гидроксиметилфурфураль (5-ГМФ), его

олигомеры и/или его изомеры и по меньшей мере одно второе (поли)конденсируемое химическое вещество вступают в реакцию (поли)конденсации с образованием термоотверждаемой смолы.

11. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что по меньшей мере одну органическую сульфоновую кислоту добавляют в массовом отношении от 1,0 до 3,0 масс.%, предпочтительно от 1,4 до 2,6 масс.%, особенно предпочтительно от 1,7 до 2,4 масс.% по отношению к сумме масс по меньшей мере одного химического вещества, образующего аминопласт, 5-гидроксиметилфурфурала (5-ГМФ), его олигомеров и/или его изомеров и по меньшей мере одного второго (поли)конденсируемого химического вещества.

12. Способ по любому из двух предшествующих пунктов, отличающийся тем, что (поли)конденсацию проводят при температурах в диапазоне от 10 до 90°C, предпочтительно в диапазоне от 20 до 60°C, особенно предпочтительно в диапазоне от 20 до 50°C.

13. Способ по любому из пп. 10-12, отличающийся тем, что (поли)конденсацию проводят в растворе до тех пор, пока вязкость раствора не достигнет заранее заданного значения или до завершения реакции, при этом рН регулируют добавлением органической сульфоновой кислоты.

14. Способ получения композиционных материалов, включающий следующие этапы:

предоставление термоотверждаемой смолы по любому из пп. 1-9;

обеспечение контакта термоотверждаемой смолы с содержащим лигноцеллюлозу или не содержащим лигноцеллюлозу материалом, или их смесью;

получение отверждаемой массы; и

отверждение отверждаемой массы с образованием композиционного материала, где указанное отверждение выполняют при повышенных температуре и давлении;

отличающийся тем, что отверждение отверждаемой массы инициируют снижением рН раствора посредством добавления органической сульфоновой кислоты как кислотного отвердителя для отверждаемой массы.

15. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что органическую сульфоновую кислоту добавляют в отношении от 5 до 20 масс.%, предпочтительно от 7 до 15 масс.%, особенно предпочтительно от 8 до 12 масс.% по отношению к содержанию твердых веществ в смоле.

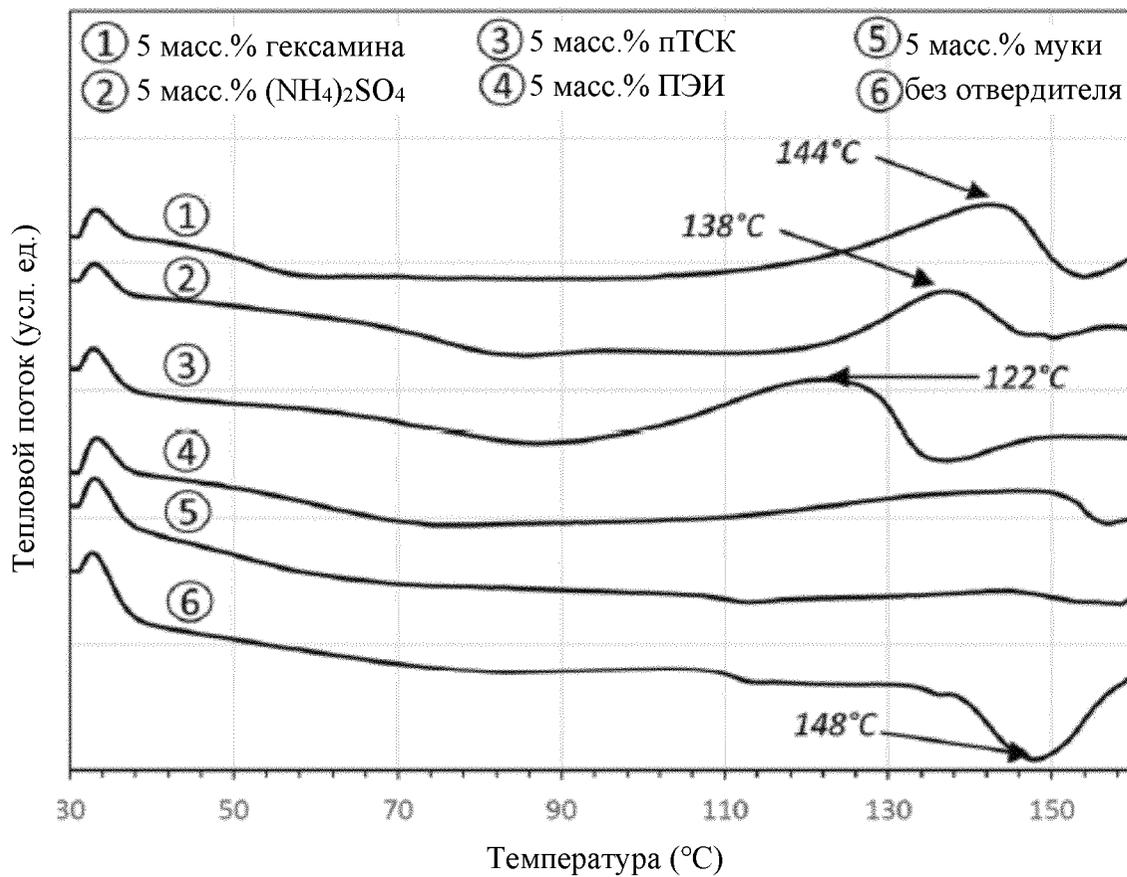
16. Способ по одному из двух предшествующих пунктов, отличающийся тем, что содержащие лигноцеллюлозу материалы или не содержащие лигноцеллюлозу материалы выбраны из группы, состоящей из древесной стружки, древесного волокна, растительного волокна, древесной стружки пластинчатой формы, древесной крупномерной стружки, древесных частиц, древесных полос, смесей различных лигноцеллюлозных материалов, неорганического волокна, неорганических волокнистых ковров и их смесей.

17. Способ по одному из пп. 14-16, отличающийся тем, что содержащий лигноцеллюлозу или не содержащий лигноцеллюлозу материал смешивают с термоотверждаемой смолой в количестве от 2 масс.% до 20 масс.%, предпочтительно в количестве от 5 масс.% до 15 масс.% в расчете на массу сухого содержащего лигноцеллюлозу или не содержащего лигноцеллюлозу материала.

18. Способ по одному из пп. 14-17, отличающийся тем, что этап получения отверждаемой массы выполняют в прессе с плоскими плитами, прессе непрерывного действия или формовочном прессе.

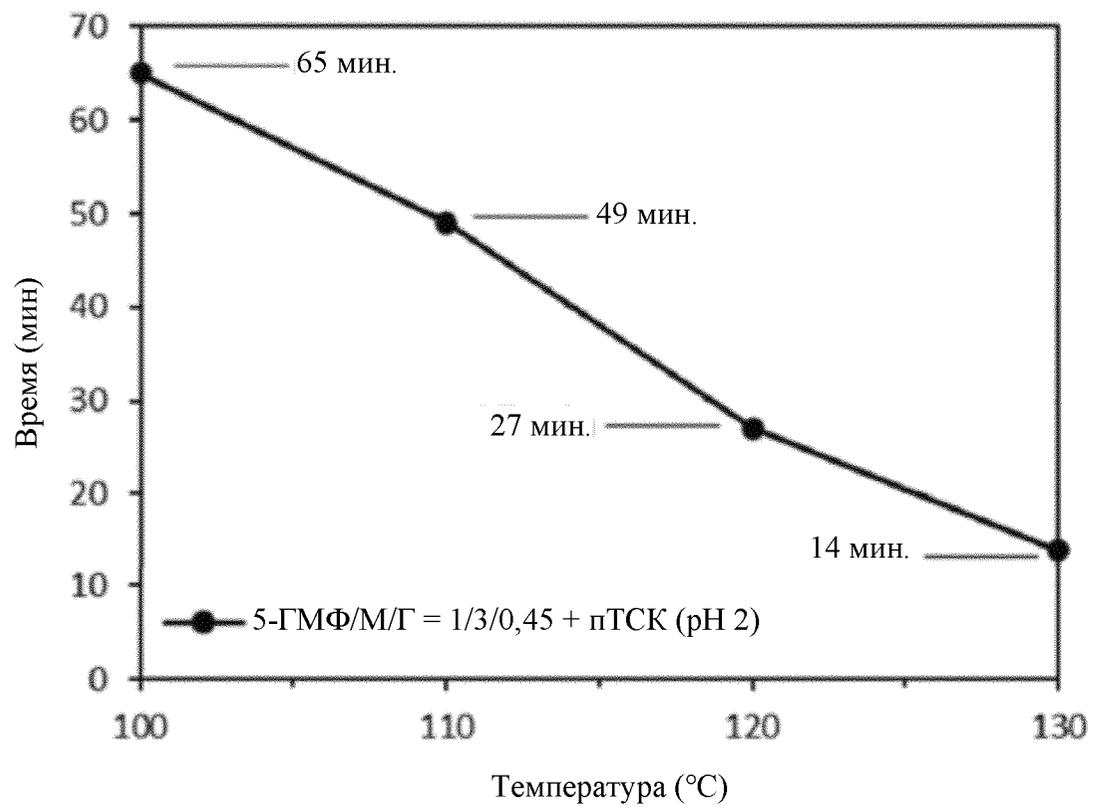
19. Способ по одному из пп. 14-18, отличающийся тем, что отверждение смолы выполняют в прессе при температуре пресса от 160 до 250°C.

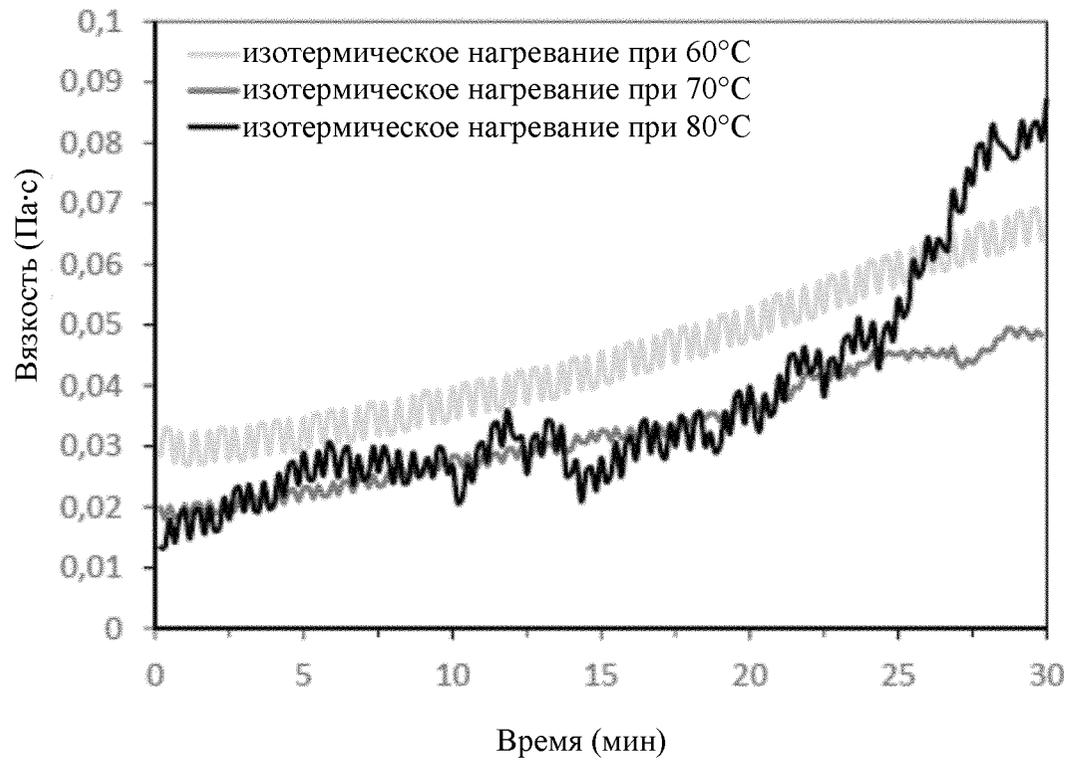
20. Композиционный материал, получаемый способом по одному из пп. 14-19, предпочтительно композиционные плиты, основным компонентом которых являются древесные или неорганические материалы, в частности, композиционные плиты в виде древесных древесностружечных плит, древесноволокнистых плит, плит ОСП (ориентированно-стружечных плит), плит ДВПВП (древесноволокнистых плит высокой плотности) или ДВПСП (древесноволокнистых плит средней плотности), клееной фанеры и/или реечных щитов, предназначенный для применения, например, в качестве панелей для полов, стен или потолка.



Фиг. 1

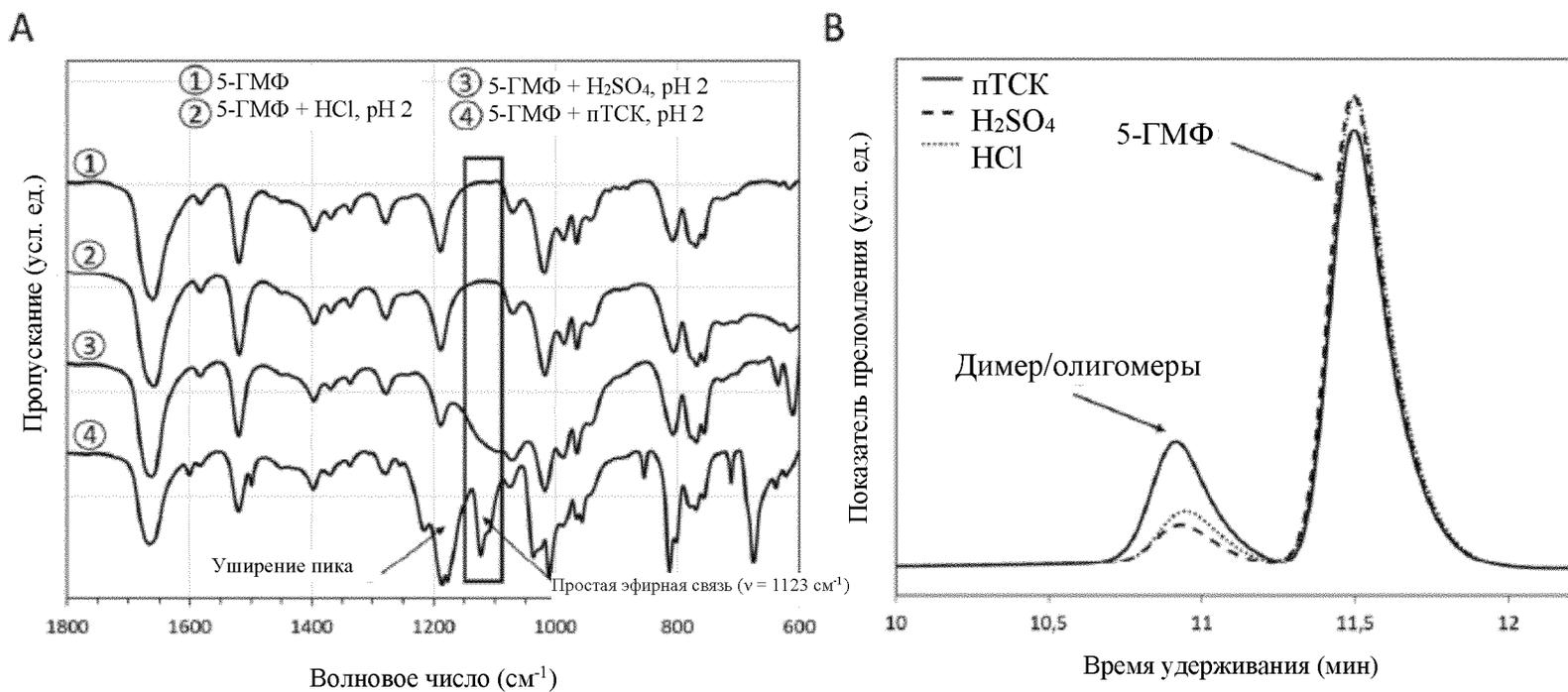
Фиг. 2

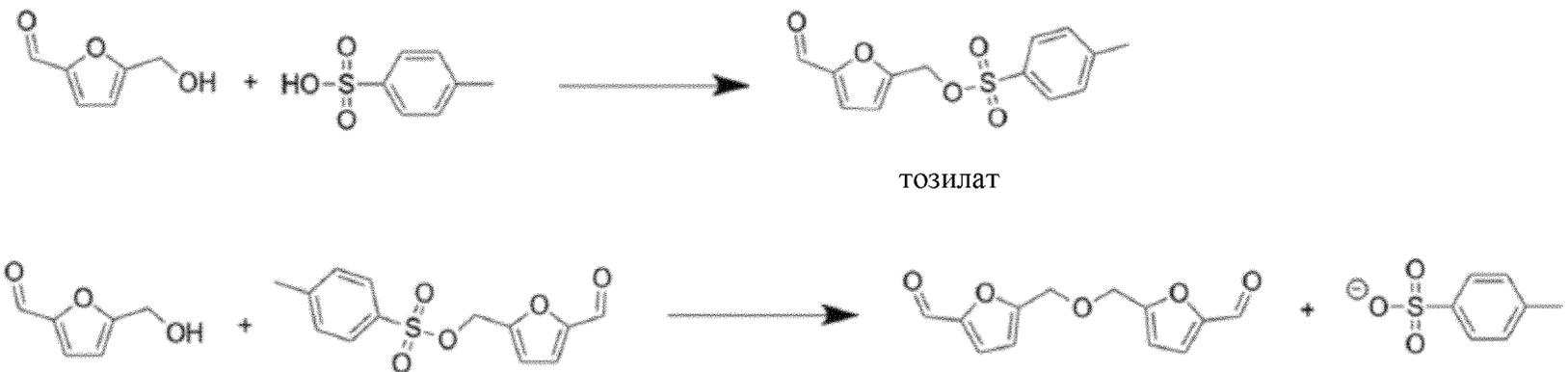




Фиг. 3

Фиг. 4





Фиг. 5