

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 294**

51 Int. Cl.:

C08G 8/00 (2006.01)
B22C 1/22 (2006.01)
B32B 27/42 (2006.01)
C07G 1/00 (2011.01)
C09J 161/00 (2006.01)
C09J 197/00 (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2013 PCT/EP2013/074720**
87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14080033**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2013 E 13795506 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2922885**

54 Título: **Procedimiento para producir polímeros análogos a resinas de fenol-formaldehído**

30 Prioridad:

26.11.2012 AT 505432012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2018

73 Titular/es:

**ANNIKKI GMBH (100.0%)
Dr. Auner Strasse 20/1
8074 Raaba-Grambach, AT**

72 Inventor/es:

**WIRTZ, DÖRTHE HENDRIKE;
KOCH, MONIKA;
DYBOV, ALEXANDER y
STAUNIG, NICOLE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 656 294 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir polímeros análogos a resinas de fenol-formaldehído

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros análogos a resinas de fenol-formaldehído basados en lignina.

10 La lignina, que se puede usar para producción de análogos de resinas de fenol según la invención, se puede extraer de materiales lignocelulósicos. En la descomposición clásica de la madera para la producción de pulpa de celulosa se usan en general procesos de descomposición no selectivos, mediante los cuales se separan del material lignocelulósico lignina y xilano al mismo tiempo a altas temperaturas en presencia de reactivos que contienen azufre. La lignina separada además mediante condensación de anillo y ataque de los reactivos que contienen azufre transforma fuertemente su estructura y normalmente puede usarse solo como combustible. Además, mediante procesos a alta temperatura se pueden originar sustancias heterocíclicas (por ejemplo, furfural) a partir de azúcares, lo que hace necesario laboriosos procesos de reciclado y procesos de purificación.

15 En la bibliografía se conocen diferentes procesos para el aislamiento/separación de lignina a partir de pulpa de celulosa. En lo sucesivo se describirán los procesos que han encontrado una aplicación industrial, es decir, "procesos para hacer pulpa de soda" (proceso de soda), "procesos para hacer pulpa Kraft" (proceso Kraft) y "procesos para hacer pulpa de sulfito" (proceso de sulfito). Se pueden encontrar muchos ejemplos y descripciones detalladas de las técnicas en "Handbook for Pulp & Paper Technologies", 2ª Edición, G. A. Smook, Angus Wilde Publications (1992)". Aquí se describirá el estado de la técnica por medio de publicaciones que muestran respectivamente las mejoras y modificaciones más actuales de los procesos mencionados.

20 El proceso de soda fue desarrollado en 1851 por Burgess y Watts y renuncia al uso de compuestos de azufre perjudiciales para el medio ambiente. Como sustancia química de descomposición se utiliza solo NaOH, por lo que el proceso se debe realizar a altas temperaturas para una deslignificación suficiente. En comparación con otros procesos se produce una mayor degradación de hidratos de carbono, de modo que se obtiene un menor grado de polimerización y una menor resistencia a la rotura en la celulosa. Además, el proceso solo es apropiado para materiales fácilmente blanqueables. En algunos casos, se añade antraquinona para estabilizar los hidratos de carbono (proceso de soda-antraquinona). El proceso de soda ofrece frente al proceso Kraft una posibilidad de obtener lignina sin, o con muy poco contenido en azufre. Para obtener el mismo efecto de deslignificación que con el proceso Kraft, el proceso de separación de lignina se debe llevar a cabo, no obstante, a temperaturas aún más altas que el proceso Kraft, por lo que se obtiene lignina muy condensada. Además, mediante el calentamiento de los hidratos de carbono a las temperaturas del proceso de soda se forman sustancias heterocíclicas como furfural, que se deben separar de forma laboriosa.

25 El proceso de sulfito se patentó por primera vez por Benjamin Tilghman en el año 1867. El primer procedimiento industrial que utilizó este proceso, empezó en 1874 en Suecia. Mediante este proceso, se añaden principalmente mezclas de diferentes sales de ácido sulfuroso como reactivos activos. Las más extendidas son las sales de calcio y magnesio. Mediante la elección de los contraiones el proceso se puede practicar en un medio desde ácido fuerte a básico. También se ha mostrado útil en algunos casos una combinación en dos etapas de los dos. Los procedimientos clásicos funcionan en un intervalo ácido fuerte (calcio, pH=1-2) o ácido débil (magnesio, pH=3-4). Mediante el sulfito, además, la lignina se modifica químicamente y se hace más soluble en agua. Debido a su impacto sobre el medio ambiente el proceso de sulfito tiene hoy un significado secundario. Aunque estos procesos de sulfito no solo logran considerable masa molecular de celulosa, sino que también evitan la degradación de la lignina, tienen la gran desventaja de que la lignina obtenida puede contener una proporción de azufre de aprox. el 5% (S. Brudin, P. Schoemaker, J. Sep. Sci. 2010, 33, 439-452), lo que reduce mucho su posible uso. Además, la lignina obtenida es soluble en agua, por lo que, en efecto, muestra buenas propiedades como emulgente, sin embargo, es más difícil de aislar.

30 El proceso Kraft fue desarrollado en 1884 por Carl Ferdinand Dahl en Danzig (véase, por ejemplo, el documento US 296.935) y comprendía un procedimiento por el que la lignina se libera de la pulpa de celulosa por medio de una mezcla de Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaOH y NaS con una sobrepresión de 5-14 atmósferas. Además, la lignina se obtiene como lignina alcalina soluble en el licor negro y contiene una alta proporción de azufre. La lignina del proceso Kraft contiene entre el 1,5 y el 3,0% de azufre (Marton J. "Lignins; Occurrence, formation, structure and reactions", 1971, Wiley-Interscience, Eds. Sarkanen K.V. y Ludwig C.H., EE UU, p 666). En la mayoría de los casos se quema como fuente de energía para la generación de los requisitos de calor para el proceso, pero también encuentra uso como relleno en resinas de fenol-formaldehído. El procedimiento Kraft representa actualmente el procedimiento más frecuente para la producción de pulpa de papel. Una ventaja del proceso Kraft es la posibilidad relativamente fácil para la producción celulosa deslignificada, fácilmente más blanqueable. Una gran desventaja del mismo es que la lignina de alta calidad para el uso adicional solo es restringidamente apropiada, ya que después de la separación de otros componentes de materia prima mediante reacciones de condensación a alta temperatura su estructura se modifica mucho. Además, la lignina está muy modificada con azufre mediante la reacción con sulfuro.

65

Como concepto relativamente nuevo para la obtención de lignina en los últimos tiempos los procesos organosolv se han retomado de nuevo. Estos se describieron por primera vez en la década de 1970. Por entonces se desarrollaron estrategias para una “cocción extendida”, que esencialmente se basa en aumentar el “grado de deslignificación” y disminuir los costes de blanqueo. Como solventes se usan principalmente alcoholes como etanol o metanol, que principalmente deben aumentar la solubilidad de la lignina, mientras que como productos químicos de descomposición intrínsecos siguen actuando ácidos, álcalis, sulfito o sulfuro, o reactivos oxidantes (H. Hergert, 1998, Developments in organosolv pulping; En: R.A. Young y M. Akhtar, Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry; John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 5-68).

Básicamente los procesos organosolv se pueden subdividir en variantes ácidas y básicas. Un proceso ácido es, por ejemplo, el proceso Allcell, que fue adquirido y desarrollado adicionalmente por la empresa LIGNOL (C. Arato, E.K. Pye, G. Gjennestad, 2005, The Lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals; Appl. Biochem. Biotechnol., Vol. 121-124, p.871-882). Como sustrato se pueden utilizar madera, paja o bagazo. La reacción química subyacente es la disociación autohidrolítica de hemicelulosa a un valor de pH de 2,0-3,8, que se produce mediante el ácido acético disociado del xilano (condiciones: 180-195°C, concentración de etanol: 35-70% en peso, proporción de líquido respecto a sólido: de 4:1 a 10:1, tiempo de reacción 30-90 minutos). Mediante ello en parte se disocia celulosa en forma de oligosacáridos insolubles y una gran parte de hemicelulosa a oligo y monosacáridos solubles. Una parte de las pentosas en las condiciones de reacción se oxida a furfural. Asimismo, la lignina se hidroliza en parte y precipita junto con otros productos de descomposición en el licor de cocción, del que después se obtienen los productos de descomposición. La otra parte no hidrolizada permanece sólida y se puede, por ejemplo, hidrolizar enzimáticamente a azúcares y fermentar a etanol. La lignina que permanece en el sólido (20-25% de la original) precipita como un residuo de fermentación y solo se puede quemar.

Se puede decir que, por una parte, en procesos organosolv ácidos la cantidad de lignina obtenida es relativamente baja y la descomposición de lignina no se puede desacoplar de la descomposición de hemicelulosa. Debido a la relativamente mala descomposición de la lignina se forma una materia fibrosa con un contenido residual de lignina, que en caso de su uso como materia prima química requeriría considerables esfuerzos de blanqueamiento y que no es adecuada para este uso. Por tanto, se dirige principalmente al uso como materia prima para la obtención de bioalcohol, aunque hay informes que indican que la accesibilidad de la lignina residual en pulpa de celulosa es relativamente alta (E.K. Pye, J. H. Lora, 1991, The Allcell Process - A Proven Alternative to Kraft Pulping, TAPPI Journal Marzo 1991, 113-117).

Los procesos organosolv básicos se estudiaron considerablemente menos en el pasado que los ácidos, ya que el empleo de altas cantidades de sosa, en especial mediante el uso de paja como sustrato, pone altas exigencias técnicas en la recuperación de la sosa (documento WO8201568).

En Alemania en la década de los 90 se desarrolló el proceso Organocell para la cocción de pulpa de celulosa para su uso industrial (N. Zier, 1996, Strukturelle Merkmale eines Organosolv-Lignins bei Variation der Parameter; Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Dresde). El proceso transcurre en dos etapas, empezando con una impregnación en alcohol-agua (proporción: 3:7) a 110-140°C y seguidamente cocción a 165-170°C con adición de sosa al 30% y antraquinona al 0,1%, referido al peso seco del sustrato. El proceso es adecuado para la descomposición de madera dura y blanda, así como también para plantas anuales. La calidad de la pulpa es comparable con la pulpa Kraft y se pudo blanquear con oxígeno sin cloro. Según varias informaciones la instalación se volvió a cerrar poco después de la puesta en funcionamiento por problemas técnicos, que en parte tenían relación con la recuperación de las altas cantidades de sosa (El-Sakhawy et al., 1996: Organosolv pulping, (3), ethanol pulping of wheat straw; Cellul. Chem. Technol. 30, 281-296).

Para un proceso de biorrefinería rentable que aspira no la obtención de bioalcohol, sino al uso de todos los componentes principales de la lignocelulosa como materia prima química o material, es necesaria la obtención de una proporción lo más alta posible de la lignina existente. Esto debería realizarse en una corriente de producto uniforme con baja contaminación mediante productos de descomposición de otros componentes.

De los documentos WO 2011/014894 y WO 2012/027767 se conocen procedimientos a baja temperatura para la separación de la lignina mencionada de material lignocelulósico como paja, bagazo, cultivos energéticos y otras cáscaras. El proceso de descomposición prevé un proceso a baja temperatura para la deslignificación a menos de 100°C, según lo cual el material enriquecido con celulosa y hemicelulosa resultante se puede tratar con al menos una enzima que corta hidratos de carbono. Una variante es el uso de xilanasas, mediante lo cual se degrada selectivamente el xilano y se produce material muy enriquecido con celulosa. Una desventaja de tal procedimiento a baja temperatura es el alto contenido en lignina de la celulosa comparado con la pulpa de procesos Kraft o de soda.

Los sistemas de resinas basados en fenol-formaldehído (resinas PF) son tecnológicamente importantes desde ya hace muchos años debido a su resistencia, durabilidad y dureza. Los productos principales son por un lado cuerpos moldeados (como, por ejemplo, bolas de billar) pero por otro lado también materiales compuestos como tableros de virutas. En el presente documento la resina de PF funciona como aglutinante entre diferentes capas de madera. Debido a la escasez de materias primas fósiles y los precios crecientes del petróleo en los últimos años los costes de producción para el fenol petroquímicamente obtenido han subido mucho. Debido a alta toxicidad de los

subcomponentes formaldehído y fenol, que están en forma de monómeros no polimerizados en todos los materiales PF, además se ve desde aspectos sanitarios y ecológicos un interés creciente en nuevos materiales. Estos materiales deben mostrar las mismas propiedades o similares que los plásticos termoestables de PF clásicos, no obstante contener monómeros menos tóxicos.

La lignina es por la estructura química un análogo natural de resinas PF. También aquí se encuentran compuestos aromáticos unidos a través de grupos alquilo en combinación con grupos hidroxilo alquílicos y aromáticos. Además, la lignina tiene una alta termoestabilidad y funciona como secuestrante de radicales, por lo cual la introducción en materiales resistentes a la intemperie puede ser una gran ventaja. Debido a la alta similitud de los materiales y el precio más bajo ya desde 1930 se investiga sustituir partes de fenol por lignina. La sustitución de fenol en resinas PF mediante lignina, en especial mediante lignina Kraft, es una de las áreas más estudiadas en la investigación de lignina. Sin embargo, las ligninas Kraft o de sulfito se muestran, por los olores desagradables que aparecen durante el procesamiento, como menos adecuadas para la producción de tableros de virutas. Además, la sustitución de fenol por lignina hasta ahora solo es posible hasta el 40% en peso, sin ocasionar propiedades muy desventajosas en el material. Un problema es que la reactividad de todas las ligninas existentes hasta ahora con formaldehído es claramente menor, que la del fenol (A. Pizzi, J. Adhesion Sci. Technol. 2006, 20, 8, 829-846). Por ello, en general son necesarios altos tiempos de prensado para la producción de tableros de virutas. Por tanto, a pesar de la investigación durante décadas solo unos pocos procedimientos se han convertido en comercializables.

Partiendo de trabajos de Calvé (L. R. Calvé, documento CA2042476) en Norteamérica se producen materiales aglutinantes basados en lignina, que consisten en un sistema binario de resina de fenol-formaldehído tanto de alto como de bajo peso molecular, así como lignina de madera como aditivo. Mediante el uso del sistema binario se podría producir un material de endurecimiento rápido y resistente, en donde la proporción en peso de PF binario respecto a lignina es preferiblemente 80:20 (en base a peso seco).

Asian Lignin Manufacturing Pvt. Ltd. usó según su propia declaración lignina de paja lo que permite una sustitución de fenol del 20-30%.

En los últimos 30 años muchos otros procedimientos se patentaron o publicaron, respectivamente, sin embargo, no encontraron ningún uso industrial. Así, Cook et al. (documento US5010156) reivindicaron resinas de fenol-formaldehído modificadas con lignina en las que la proporción de fenol respecto a lignina de una descomposición organosolv de madera dura está entre 0,25:1 y 3:1 (relativo al porcentaje en peso) y la proporción de formaldehído:fenol entre 0,25:1 y 0,5:1. Con lignina de bagazo Khan y col. (Khan, M. A. et al., Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin, Int. J. Adhesion & Adhesives 2004, Vol. 24, 485-493) lograron una sustitución de hasta el 50% del fenol, en donde se consiguió una estabilidad térmica similar que con las resinas PF. Otros grupos describen en general la producción de resinas de lignofenol aceptables con una proporción de lignina del 20-30% en peso.

En el documento US4769434 se reivindica una cola para madera con buenas propiedades de adhesión. Para ello, una lignina de bagazo se deja reaccionar con formaldehído al 6% en peso durante 40 minutos a 50°C y después se mezcla con fenol al 9,4% en peso y un relleno al 6% en peso. El material obtenido muestra fuerza de adhesión aceptable, sin embargo, la proporción de fracturas de madera en ensayos de tracción era más bien baja. El material se ensayó, además, en diferentes mezclas con resinas PF clásicas.

Para mejorar la reactividad de la lignina usada, con frecuencia se llevan a cabo modificaciones químicas para aumentar el comportamiento de disolución de la lignina. En particular, se preparan prepolímeros con formaldehído, epóxidos, isocianatos o mediante la adición de grupos hidroxiaromáticos adicionales. Así, la lignina se metila en prereacciones con formaldehído (por ejemplo, B. L. R. Calvé, documento CA2042476; D. Gardner, T. Sellers, Jr., Forest Products J. 1986, 36,61-67) y posteriormente se mezcla un prepolímero de resina PF. Se describe otro ejemplo en el documento EP0540836. Aquí las fracciones de lignina con bajo peso molecular medio obtenidas del procedimiento organosolv se hacen prereaccionar con fenol en una proporción en peso entre 1:20 hasta 3:1 a altas temperaturas (100-180°C) en condiciones ácidas y posteriormente se condensan con formaldehído a lignina-fenol-novolak. Para tratamiento adicional se añade del 4-14% de un endurecedor (hexametilentetramina, resinas epoxi, resoles fenólicos, resinas amino). Mediante estas prereacciones los tiempos de prensado se podrían acortar significativamente.

Una sustitución completa de fenol por lignina no se ha descrito hasta ahora en la bibliografía. Sin embargo, puesto que el fenol es tanto muy tóxico como no producible de forma respetuosa con el medio ambiente, hay muchos esfuerzos para sustituir este con compuestos aromáticos naturales. En primer lugar, se debe nombrar el alcohol furfúrico, que se puede obtener de azúcares. Un ejemplo para ello se describe en el documento US528874, en donde se podría conseguir un contenido en lignina en el material de hasta el 50%. Sin embargo, también se debió añadir en el ejemplo mencionado una resina de urea al 14% en peso.

En el documento US20020173564 se divulga cola para madera, partiendo de alcohol furfúrico y anhídrido maleico, que se transforma en presencia de hasta el 30% de lignina con una mezcla de catalizadores de cloruro de cinc y

cloruro de hierro (III). Como material de relleno se usa harina de cáscara de nueces. La caracterización del material se midió exclusivamente sobre la fuerza de adhesión de los tableros de madera encolados con el mismo.

Sin embargo, tales sistemas muestran desventajas, como:

- 5
- El derivado de lignina obtenido del lixiviado de la madera muestra una reactividad química limitada, por lo cual no se permite una sustitución completa del fenol. A este respecto es necesaria una activación química del derivado de lignina correspondiente mediante la adición del correspondiente agente entrecruzador.
 - Se deben añadir aceleradores, para poder cumplir las exigencias de las resinas PF comerciales.
 - 10 - Se deben añadir aldehídos reactivos en grandes cantidades, como formaldehído, que lo mismo que el fenol se clasifica como tóxico.

15 Así, por ejemplo, en los documentos DE 40 307 18 y WO 01/03332 se describen procedimientos para la producción de resinas de fenol con el uso de lignina, en donde se deben añadir grandes cantidades de aldehídos. Documentos adicionales que producen resinas a partir de diferentes tipos de lignina, entre otros, con formaldehído y opcionalmente fenol son los documentos DE 10 00 150 B, US 4 769 434, EP 0 540 837, US 2002/065400, US 3 886 101, US 2 201 797 y US 3 697, 498.

20 Sorprendentemente se ha encontrado ahora un procedimiento en el que los componentes tóxicos de fenol y formaldehído para la producción de resinas PF se pueden sustituir a un gran nivel, de modo que solo se debe usar una pequeña cantidad de tales compuestos tóxicos. Además, el uso de fenol se puede evitar del todo.

25 En un aspecto la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de polímeros análogos a resinas de fenol-formaldehído (análogos de resina PF), en donde un componente fenólico se hace reaccionar con formaldehído, que se caracteriza en que el componente fenólico de la resina se sustituye desde el 60% hasta el 100%, por ejemplo, el 60%, preferiblemente el 80%, aún más preferiblemente el 100% por una lignina y que la cantidad de formaldehído es más del 0% en peso, pero como máximo el 5% en peso, relativo a la masa total de materiales de partida aromáticos.

30 En un procedimiento de la presente invención, en un aspecto adicional, la cantidad de formaldehído es como máximo el 5% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso, en particular preferiblemente menos del 0,5% en peso, lo más preferiblemente menos del 0,05% en peso relativo a la masa total de materiales de partida aromáticos, por ejemplo, más del 0%, como el 0,01% en peso, el 0,02% en peso, el 0,03% en peso, el 0,04% en peso, el 0,05% en peso, hasta el 5% en peso, por ejemplo, de más del 0% al 0,5% en peso, por ejemplo, de más del 0% al 0,05% en peso.

35 La cantidad de formaldehído usada debe ser en cualquier caso más del 0%, pero opcionalmente puede ser menor del 0,05%. El experto en la materia puede determinar fácilmente la cantidad necesaria mediante ensayos sencillos.

40 Además, la lignina usada no necesita ninguna activación química adicional y el análogo a resina PF resultante muestra sorprendentemente propiedades de adhesión comparables a una resina PF clásica.

45 En una forma de realización del procedimiento según la invención la reacción de la lignina con o sin fenol con formaldehído se produce a una temperatura de 50°C a 95°C, en particular de 65°C a 90°C.

En una forma de realización el procedimiento según la invención comprende que el material resultante para el endurecimiento completo, opcionalmente en material compuesto se calienta a una temperatura de 100°C o más.

50 La cantidad total añadida de lignina y fenol se denomina en el presente documento "(masa total) de compuestos aromáticos".

55 En un procedimiento según la presente invención, sea partiendo de sustancias puras o partiendo de soluciones de descomposición lignocelulósicas, se produce una solución acuosa básica (alcalina), con del 5 al 80% en peso, por ejemplo, del 10 al 60% en peso, preferiblemente, del 35-55% en peso de compuestos aromáticos.

En un procedimiento según la presente invención se pueden añadir sustancias adicionales, por ejemplo, sustancias que conoce el experto en la materia como, por ejemplo, rellenos (por ejemplo, serrín), endurecedor o plastificante.

60 La temperatura usada para endurecer en un procedimiento según la presente invención es al menos 100°C, por ejemplo, de 100°C a 200°C, como de 100°C a 150°C, por ejemplo, de 110°C a 130°C.

En una forma de realización de un procedimiento según la presente invención la lignina usada se obtiene mediante una descomposición de lignocelulosa a baja temperatura, que se caracteriza en que

65 A) el material lignocelulósico se trata con una solución acuosa que contiene un alcohol, por ejemplo, un alcohol de C₁₋₆ y muestra un valor de pH de 10 a 14, a una temperatura de 50 a 100°C, por ejemplo, 100°C y menor,

preferiblemente 85°C y menor, en particular preferiblemente 70°C y menor, de donde se separa la solución acuosa en la que está disuelta la lignina que se cortó de la lignocelulosa, del sólido que presenta un material enriquecido con celulosa y hemicelulosa,

- 5 B) la lignina obtenida en A) sea total o fraccionada tras la separación del alcohol de la solución de descomposición precipitada como sólido seco, o tras la separación del alcohol directamente disuelta en la solución de descomposición, opcionalmente tras la separación de agua, se usa para la formación de resina.

10 En un procedimiento según la presente invención según la medida A) se ajusta el valor de pH con una base, preferiblemente una base inorgánica, por ejemplo, un hidróxido, como sosa, potasa. La concentración de base en la reacción típicamente es desde 1 a 10 ml L⁻¹, preferiblemente de 2 a 6 mol L⁻¹, aún más preferiblemente de 4,5 a 5,5 mol L⁻¹.

15 En un procedimiento según la presente invención según la medida A) se usa como material lignocelulósico que contiene lignina material orgánico, por ejemplo, plantas anuales, como hierba (seca), o partes de hierbas, preferiblemente hierba, paja, cultivos energéticos, como, por ejemplo, pasto varilla, hierba de elefante o abacá, sisal, bagazo, o sustrato de lignocelulosa atípico, como cáscaras, por ejemplo, lemma, como cáscara de arroz, en particular preferiblemente paja, cultivos energéticos, bagazo o cáscaras, aún más preferiblemente paja o bagazo, por ejemplo, paja, como paja de trigo. Además, preferiblemente el contenido sólido al principio del proceso de deslignificación según la medida A) es preferiblemente del 3-30% en peso del material lignocelulósico en la solución
20 acuosa y el sólido preferiblemente tiene una consistencia del 3-30% en peso, en particular del 5-20% en peso.

En un procedimiento según la presente invención en A) se usa como alcohol preferiblemente un alcohol alifático, como un alcohol de C₁₋₆, en particular preferiblemente un alcohol de C₁₋₄, como etanol o isopropanol.

25 Además, la forma de realización según las medidas A) y B) se basa en un procedimiento según la presente invención en la realización de que de un material lignocelulósico tratado con una solución básica acuosa que tiene un alcohol, en particular un alcohol de C₁₋₆ y un valor de pH de 10,0 a 14,0, se puede obtener lignina mucho menos condensada.

30 Según las medidas B) en un procedimiento de la presente invención se puede añadir ácido a una solución alcohólica alcalina de lignina y la lignina precipitada se separa, y opcionalmente del filtrado se separa alcohol para la obtención de lignina adicional. Mediante la adición de ácido el valor de pH de la solución alcalina, alcohólica que contiene lignina, por ejemplo, la solución de descomposición, se puede bajar de un valor de pH de pH 7 a pH 1, preferiblemente de pH 7 a pH 2, en particular preferiblemente hasta pH 2,5 a pH 1,5. En un procedimiento según la presente invención según la medida B) el valor de pH de la solución alcalina, alcohólica se puede disminuir
35 gradualmente entre pH 7 y pH 1 mediante la adición de ácido, en donde tras cada etapa de la disminución de pH la lignina precipitada se separa, en particular se separa mediante centrifugación o filtración, en particular en donde las fracciones de lignina obtenidas se secan y el alcohol que se encuentra aun eventualmente en la(s) fracción(es) de lignina obtenida(s) se recupera mediante secado.

40 Se ha mostrado que en una forma de realización del procedimiento según la presente invención según la medida B) las fracciones de lignina con mayor peso molecular precipitan mediante la adición de ácido, mientras que fracciones de lignina con menor peso molecular permanecen en solución. Después de la separación de la fracción de lignina precipitada, por ejemplo, mediante filtración, se pueden precipitar fracciones de lignina adicionales mediante la separación del alcohol de la solución restante, por ejemplo, del filtrado restante, en donde el peso molecular de las fracciones de lignina precipitadas será menor cuanto más alcohol se separe de la solución. En una forma de realización de la presente invención según la medida B), por tanto, se proporciona un procedimiento para la obtención fraccionada de lignina de mayor y menor peso molecular, que se caracteriza en que a una solución alcohólica alcalina de lignina se le añade ácido, la fracción de lignina de alto peso molecular precipitada se separa y se elimina alcohol de la solución resultante tras la separación para precipitar fracciones de lignina de menor peso
45 molecular, preferiblemente por evaporación, evaporación al vacío, destilación.

50 En un procedimiento según la presente invención según la medida B) la fracción de lignina de bajo peso molecular puede mostrar un Mn (peso molecular medio en número) de 650 D, preferiblemente de 750 D a 1000 D y un Mw (peso molecular medio en peso) de 1000 D a 1500 D, preferiblemente 1250 D; y la fracción de lignina de alto peso molecular puede mostrar un Mn de 1000 D a 1500 D, preferiblemente de 1100 D a 1200 D y un Mw entre 3000 D y 7000 D, preferiblemente de 4500 D a 5000 D.

55 En un procedimiento según la presente invención se puede usar, por tanto, lignina con un Mn (peso molecular medio en número) de 650 D a 5000 D.

60 La descomposición de lignina según la medida A) en un procedimiento según la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de 100°C y por debajo, preferiblemente de 40°C a 90°C, en particular preferiblemente de 50°C a 70°C. Se ha mostrado que mediante el uso de temperaturas de más de 100°C aparecen productos de condensación de lignina aumentados, por ejemplo, fragmentos fenólicos condensados de las fórmulas que se producen mediante reacciones de condensación de anillo. Se ha encontrado por medio de análisis de RMN 2D que el contenido de tales
65

fragmentos en la lignina aislada según la presente invención, sorprendentemente, es esencialmente menor que en ligninas de comparación que se produjeron mediante una extracción a alta temperatura, como se muestra en la tabla 1 a continuación:

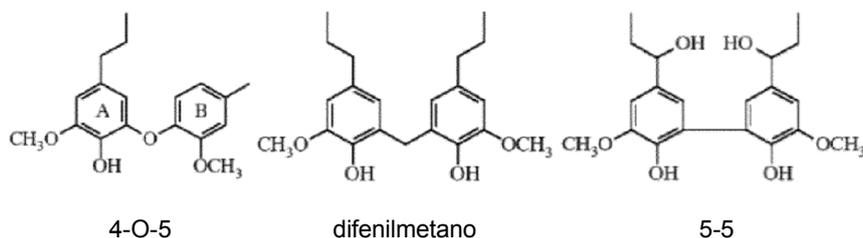


Tabla 1

Lignina	Fragmentos fenólicos condensados en lignina, mmol/g			
	Difenilmetano	4-0-5	5-5	Total
Lignina obtenida según el procedimiento según la presente invención	0,02	0,06	0,10	0,18
Lignina de soda de paja de trigo	0,04	0,09	0,12	0,25
Lignina de soda de hierba sarkanda	0,36	0,21	0,28	0,84
Lignina de soda de fibra agraria	0,40	0,25	0,31	0,96
Lignina de organosolv de madera dura	0,45	0,25	0,27	0,97

Además, en el proceso de descomposición según la medida A) no se deben usar reactivos que contienen azufre, como se ha indicado anteriormente, de modo que la lignina aislada según esta forma de realización del procedimiento según la presente invención está libre de azufre de los reactivos que contienen azufre.

Para la obtención de una fuerza de adhesión deseada, que se puede medir con ayuda de la tensión de rotura, las respectivas combinaciones porcentuales de todos los componentes, así como los parámetros de la reacción temperatura, duración de la reacción y concentración de sólidos se pueden ajustar en un procedimiento según las medidas A) y B) correspondientemente.

Las resinas de análogos de PF que se producirían según la presente invención, por ejemplo, las que con el procedimiento según la presente invención alcanzaron fuerza de adhesión o tensión de rotura, respectivamente, son nuevos y también objeto de la presente invención.

En otro aspecto la presente invención proporciona resinas análogas de PF elaborables según un procedimiento de la presente invención y en otro aspecto adicional se pueden producir materiales, por ejemplo, compuestos moldeados que se producen a partir de un prepolímero análogo de PF, en particular, según un procedimiento de la presente invención.

La presente solicitud también divulga un procedimiento para la producción de polímeros análogos a resinas PF, en donde

- o bien lignina sin fenol, o con fenol en una cantidad máxima del 40% en peso, preferiblemente del 20% en peso, se pone en contacto con H₂O en condiciones básicas, o una solución de descomposición acuosa básica que contiene lignina se mezcla opcionalmente con fenol de tal modo que en el caso que se use fenol, el fenol está en una cantidad de máximo el 40% en peso, preferiblemente el 20% en peso, en donde opcionalmente se elimina agua de la solución,
- una mezcla de a) con formaldehído en una cantidad de máximo el 5% en peso, preferiblemente por debajo del 1% en peso, preferiblemente por debajo del 0,5% en peso, aún más preferiblemente por debajo del 0,05% en peso, relativo a la masa total de materiales de partida aromáticos, por ejemplo, más del 0%, como el 0,01% en peso, el 0,02% en peso, el 0,03% en peso, el 0,04% en peso, el 0,05% en peso hasta el 5% en peso como, por ejemplo, de más del 0% hasta el 0,5% en peso, por ejemplo, de más del 0% hasta el 0,05% en peso se lleva a reacción a temperatura elevada y, opcionalmente
- el material originado se calienta para endurecimiento total, opcionalmente en material compuesto, a una temperatura de 100°C o más.

De esta manera, la resina se produce según las etapas a) y b). Además, la resina se obtiene en forma de una masa viscosa que se puede almacenar como tal hasta su uso.

En la etapa c) la resina según la invención se endurece para combinación de material compuesto.

Además, una temperatura elevada en la etapa b) incluye una temperatura que es más alta que la temperatura ambiente, pero más baja de 100°C, por ejemplo, de 40 a 95°C, como de 65 a 90°C.

- 5 En un aspecto adicional se divulga un procedimiento para la producción de polímeros análogos a resinas de fenol-formaldehído, en donde un componente fenólico se hace reaccionar con formaldehído, que se caracteriza en que el componente fenólico de la resina se sustituye hasta el 60% al 100%, en particular hasta el 80% al 100% por una lignina.
- 10 Con los siguientes ejemplos se muestra la influencia del contenido en lignina y formaldehído la influencia de la fuente de lignina, así como la duración de la reacción en la calidad del material producido.

En los siguientes ejemplos las temperaturas se dan en grados Celsius (°C). Se usan las siguientes abreviaturas:

15	EtOH	etanol
	min	minuto
	resina PF	sistema de resina basado en fenol-formaldehído
	rt	temperatura ambiente

20 **Ejemplo 1**

a) Descomposición

- 25 100 g de paja de trigo (contenido en lignina del 21,0% en peso, contenido en xilano del 20,9% en peso, contenido en celulosa del 36,8% en peso, relativo a la masa seca) se trituró hasta un tamaño de partícula de 2 cm. La paja triturada se resuspendió en una mezcla de H₂O, EtOH (contenido en alcohol del 40% en volumen) y NaOH (8% en peso relativo a la masa seca), de modo que se alcanzó un contenido en sólidos del 10% en peso. La mezcla obtenida se agitó mecánicamente a una temperatura constante de 70°C durante 18 horas. Posteriormente el sólido obtenido se comprimió y se lavó con una cantidad suficiente de H₂O, en donde se obtuvieron un material enriquecido con celulosa y hemicelulosa y una solución enriquecida con lignina.
- 30

Rendimiento sólido: 60,1 ± 3,1% en peso

Deslignificación: 78 ± 6%

Contenido en lignina del sólido: 7,9 ± 1,1% en peso

- 35 Lignina extraída por 100 g de paja de trigo: 16,4 ± 1,3 g

Azúcar extraído por 100 g de paja de trigo: 6,0 ± 1,0 g

b) Precipitación de lignina

- 40 El filtrado comprimido de a) se juntó con el agua de lavado y a presión reducida a 50°C se liberó de EtOH. La precipitación de la lignina se inició mediante la adición lenta de H₂SO₄ hasta un valor de pH de 2. La suspensión obtenida se dejó madurar durante 5 horas a temperatura ambiente con agitación lenta, tras lo cual la lignina precipitada se separó en una centrifuga y posteriormente se secó en un desecador. Se obtuvieron mediante ello 18,1 ± 2,1 g de lignina con un contenido en agua del 10 ± 3% en peso.
- 45

c) Formación de análogos de PF

- 50 Se mezclaron 136 mg de la lignina obtenida en b) con 60 mg de fenol y se disolvieron en 164 µl de H₂O y 60 µl de NaOH acuosa (50% en peso). A esta solución se añadieron 2,8 µl de formalina (al 37% en H₂O), tras lo cual la mezcla se calentó 120 min a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 63 µl de H₂O. Con ello se obtuvo una masa marrón viscosa que se extendió uniformemente en una placa de madera redonda pequeña (Ø = 25 mm) con una espátula. Posteriormente sobre esta placa de madera se colocó una segunda placa del mismo tipo, tras lo cual ambas se comprimieron juntas en un tornillo de banco y se endurecieron a 120°C durante una hora. Ambas placas de madera se pegaron entre sí y no se pueden separar mediante fuerza manual.
- 55

Ejemplo 2

- 60 Se mezclaron 180 mg de una lignina obtenida según el ejemplo 1 b) con 45 mg de fenol y se disolvieron en 164 µl de H₂O y 60 µl de NaOH acuosa (50% en peso). A esta solución se añadieron 2,8 µl de formalina (al 3,7% en H₂O), tras lo cual la mezcla se calentó durante 120 min a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 68 µl de H₂O. Con ello se obtuvo una masa marrón viscosa que se extendió uniformemente en una placa de madera redonda pequeña (Ø = 25 mm) con una espátula. Posteriormente sobre esta placa de madera se colocó una segunda placa del mismo tipo, tras lo cual ambas se comprimieron juntas en un tornillo de banco y se endurecieron a 120°C durante una hora. Ambas placas de madera se pegaron entre sí y no se pueden separar mediante fuerza manual.
- 65

Ejemplo 3

Se mezclaron 180 mg de una lignina obtenida según el ejemplo 1 b) con 45 mg de fenol y se disolvieron en 164 µl de H₂O y 60 µl de NaOH acuosa (50% en peso). A esta solución se añadieron 2,8 µl de formalina (al 0,37% en H₂O), tras lo cual la mezcla se calentó durante 120 min a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 68 µl de H₂O. Con ello se obtuvo una masa marrón viscosa que se extendió uniformemente en una placa de madera redonda pequeña (Ø = 25 mm) con una espátula. Posteriormente sobre esta placa de madera se colocó una segunda placa del mismo tipo, tras lo cual ambas se comprimieron juntas en un tornillo de banco y se endurecieron a 120°C durante una hora. Ambas placas de madera se pegaron entre sí y no se pueden separar mediante fuerza manual.

Ejemplo 4

Se mezclaron 202 mg de una lignina obtenida según el ejemplo 1 b) con 23 mg de fenol y se disolvieron en 164 µl de H₂O, así como 60 µl de NaOH acuosa (50% en peso). A esta solución se añadieron 2,8 µl de formalina (al 0,37% en H₂O), la mezcla obtenida se calentó durante 120 min a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 68 µl de H₂O. Con ello se obtuvo una masa marrón viscosa que se extendió uniformemente en una placa de madera redonda pequeña (Ø = 25 mm) con una espátula. Posteriormente sobre esta placa de madera se colocó una segunda placa del mismo tipo, tras lo cual ambas se comprimieron juntas en un tornillo de banco y se endurecieron a 120°C durante una hora. Ambas placas de madera se pegaron entre sí y no se pueden separar mediante fuerza manual.

Ejemplo 5

Se disolvieron 225 mg de una lignina obtenida según el ejemplo 1 b) en 164 µl de H₂O y 60 µl de NaOH acuosa (50% en peso). A esta solución se añadieron 2,8 µl de formalina (al 0,37% en H₂O), tras lo cual la mezcla se calentó durante 120 min a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 68 µl de H₂O. Con ello se obtuvo una masa marrón viscosa que se extendió uniformemente en una placa de madera redonda pequeña (Ø = 25 mm) con una espátula. Posteriormente sobre esta placa de madera se colocó una segunda placa del mismo tipo, tras lo cual ambas se comprimieron juntas en un tornillo de banco y se endurecieron a 120°C durante una hora. Ambas placas de madera se pegaron entre sí y no se pueden separar mediante fuerza manual.

Ejemplo 6

Se disolvieron 225 g de lignina Green Value comercialmente disponible en 164 µl de H₂O, así como 60 µl de NaOH acuosa (50% en peso). A esta solución se añadieron 2,8 µl de formalina (al 0,37% en H₂O), tras lo cual la mezcla se calentó durante 120 min a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 68 µl de H₂O. Con ello se obtuvo una masa marrón viscosa que se extendió uniformemente en una placa de madera redonda pequeña (Ø = 25 mm) con una espátula. Posteriormente sobre esta placa de madera se colocó una segunda placa del mismo tipo, tras lo cual ambas se comprimieron juntas en un tornillo de banco y se endurecieron a 120°C durante una hora. Ambas placas de madera se pegaron entre sí y no se pueden separar mediante fuerza manual.

Ejemplo 7

Se disolvieron 225 g de lignina Protobind™ 1000 comercialmente disponible en 164 µl de H₂O y 60 µl de NaOH acuosa (50% en peso). A esta solución se añadieron 2,8 µl de formalina (al 0,37% en H₂O), tras lo cual la mezcla obtenida se calentó durante 120 min a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 68 µl de H₂O. Con ello se obtuvo una masa marrón viscosa que se extendió uniformemente en una placa de madera redonda pequeña (Ø = 25 mm) con una espátula. Posteriormente sobre esta placa de madera se colocó una segunda placa del mismo tipo, tras lo cual ambas se comprimieron juntas en un tornillo de banco y se endurecieron a 120°C durante una hora. Ambas placas de madera se pegaron entre sí y no se pueden separar mediante fuerza manual.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de polímeros análogos a resinas de fenol-formaldehído, en donde un componente fenólico se hace reaccionar con formaldehído, **caracterizado en que** el componente fenólico de la resina se sustituye por lignina desde el 60% al 100%, preferiblemente desde el 80% al 100% y en que la cantidad de formaldehído representa más del 0% en peso, pero como máximo el 5% en peso relativo a la masa total de materiales de partida aromáticos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado en que** el componente fenólico de la resina se sustituye hasta el 100% por una lignina.
- 15 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado en que** la cantidad de formaldehído es mayor del 0% en peso, pero como máximo el 0,5% en peso, en particular como máximo el 0,05% en peso relativo a la masa total de materiales de partida aromáticos.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la reacción de la lignina con o sin fenol con formaldehído se produce a una temperatura de 50°C a 95°C, en particular de 65°C a 90°C.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado en que** el material obtenido se calienta para el endurecimiento total, opcionalmente en material compuesto, a temperaturas de 100°C y más.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado en que** la lignina usada se obtiene mediante una descomposición de lignocelulosa a baja temperatura, en particular mediante una descomposición de lignocelulosa a baja temperatura, que **se caracteriza en que**
 - 35 A) se trata material lignocelulósico con una solución acuosa que contiene un alcohol de C₁₋₆ y muestra un valor de pH de 10 a 14, a una temperatura de 50 a 100°C, por ejemplo, 100°C e inferior, en particular 85°C e inferior, en particular 70°C e inferior, por lo cual la solución acuosa en la que está disuelta la lignina que se ha separado de la lignocelulosa, se separa del sólido que representa un material enriquecido en celulosa y hemicelulosa,
 - 40 B) la lignina obtenida en A) se usa en la formación de resina, ya sea totalmente o fraccionada después de la eliminación de alcohol de la solución de descomposición, precipitada como sólido seco, o después de la eliminación de alcohol directamente disuelta en la solución de descomposición, opcionalmente tras la eliminación de agua.
- 45 7. Polímeros análogos a resina de fenol-formaldehído que se pueden producir según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 6.
- 40 8. Materiales, que se pueden producir a partir de polímeros análogos a resinas de fenol-formaldehído según la reivindicación 7.