

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 401**

51 Int. Cl.:

C08G 8/00 (2006.01)

C08G 8/24 (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

C08H 7/00 (2011.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2014** **PCT/EP2014/056035**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014** **WO14206586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2014** **E 14713090 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2023** **EP 3013877**

54 Título: **Resina fenólica obtenida mediante policondensación de formaldehído, fenol y lignina**

30 Prioridad:

26.06.2013 FR 1356125

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

10.11.2023

73 Titular/es:

**COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE
VEGETALE - CIMV (100.0%)
11-11bis Rue Louis Philippe
92200 Neuilly sur Seine, FR**

72 Inventor/es:

**DELMAS, MICHEL y
BENJELLOUN MLAYAH, BOUCHRA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 953 401 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

Resina fenólica obtenida mediante policondensación de formaldehído, fenol y lignina

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un uso novedoso de un biopolímero puro y no degradado de tipo polifenol natural representado por una lignina particular.

La presente invención se refiere al uso de esa lignina para la producción de una resina sintética del tipo resina "fenólica" mediante sustitución en grandes proporciones de fenol, o un derivado del mismo, con esa lignina particular, en una "proporción de sustitución" de 1 a 1 en peso.

Técnica anterior

- 10 Las resinas fenólicas son resinas termoendurecibles obtenidas mediante policondensación de formol (o formaldehído) y fenol (o un derivado del mismo, cresol, resorcinol, xilenol, etc.).

Los fenoplastos o resinas de fenol-formaldehído (abreviatura: PF) se obtienen a partir de formaldehído y fenol, y la síntesis de polímeros de fenol-formaldehído, que utiliza formaldehído como comonomero, es similar a la de los aminoplastos.

- 15 En una primera etapa, los precursores (también conocidos como prepolímeros u oligómeros, que constituyen la resina) de los polímeros finales se forman a través de un inicio de policondensación (liberación de agua) del formaldehído con el fenol (o ciertos derivados sustituidos del mismo, como los cresoles).

En la segunda etapa de la producción, la estructura final de las macromoléculas se obtiene mediante entrecruzamiento, a unos 150°C.

- 20 Un inconveniente de las resinas fenólicas es especialmente su toxicidad, durante la producción, debido a los altos niveles de monómeros residuales de fenol y formaldehído, a pesar de los intentos de los fabricantes, que hacen todo lo posible por reducir ese aspecto.

- 25 Este es especialmente el caso de las resinas "Resol", que se obtienen mediante reacción de un fenol con un aldehído en presencia de un catalizador básico. Este es también el caso de las resinas "Novolac", producidas en presencia de un catalizador ácido.

Las resinas de fenol-formaldehído se adhieren perfectamente a la madera, el papel y material textil a base de fibras de celulosa.

Los adhesivos o resinas de fenol-formaldehído se presentan en forma de soluciones concentradas de resina en alcohol, así como en forma de soluciones y emulsiones acuosas.

- 30 Algunos de ellos se presentan en forma de polvo que es soluble en agua o alcohol. Esos adhesivos son fáciles de usar y además muestran una gran resistencia de la junta, que muchas veces es más resistente que la propia madera, y también una buena estabilidad frente al envejecimiento, la intemperie y los mohos.

Se conocen numerosos intentos de reducir la cantidad de fenol usado en las resinas de fenol-formaldehído o resinas PF.

- 35 Entre esos intentos, ya se ha propuesto preparar una resina que comprende lignina para la producción de una resina LPF que comprende parcialmente lignina.

- 40 La lignina es un polifenol natural obtenido a partir de la combinación de tres monómeros: alcohol *p*-cumarílico, coniferílico y sinapílico en unidades de *p*-hidroxifenilo, guayacilo y siringilo, respectivamente. Las posiciones orto del ciclo aromático están parcialmente libres en el caso de las unidades de guayacilo y *p*-hidroxifenilo. Por tanto, es posible una sustitución electrófila de esos sitios con formaldehído. Además, la estructura aromática altamente curada de la lignina tiene algunas similitudes con la red de formofenólicos. Ya que la sustitución parcial de fenol con lignina en la síntesis de resinas resol ha sido una amplia fuente de interés.

- 45 En 1965, el documento de patente US 3 189 566 proponía el uso de lignina en la producción de una resina fenólica en una reacción de tipo "Novolac" usando lignina papelera, siendo la lignina un sustituyente parcial del fenol que se usa y reacciona con formaldehído.

En 1981, el documento de patente US 4 306 999 proponía el uso de lignina papelera en sustitución del fenol. Dicho documento indica que los fabricantes de adhesivos o resinas no están equipados para usar polvos y por lo tanto requieren un producto de lignina en forma líquida. Además, la reacción fenol-formaldehído requiere el uso de soluciones de lignina de baja viscosidad para evitar el exceso de agua.

- Con el fin de hacer más "soluble" la lignina, dicho documento proponía producir una solución concentrada de lignina de determinada viscosidad mediante disolución, utilizando un disolvente que comprendía agua y fenol, lo que iba en contra del objetivo consistente en eliminar el fenol. Además, el documento de patente US 4 320 036 (1982) - para la producción de una resina Novolac – proponía proporciones de mezcla de una resina PF Novolac y de una lignina alcalina y de un aglutinante.
- En 1988, el documento de patente US 4 769 434 identificaba los problemas característicos de las ligninas para su integración en resinas fenólicas, identificando especialmente la baja reactividad de las ligninas alcalinas papeleras. Esto era el resultado del número insuficiente de sitios disponibles en cada fragmento de lignina para reaccionar con el formaldehído. Dicho documento identificaba la necesidad de tener más de 0,4 sitios reactivos con un valor de 0,6, partiendo de bagazo.
- Dicho documento mencionaba en su resumen el objetivo consistente en sustituir del 25% al 100% del fenol en la producción de una resina como materia prima, requerida para la preparación de la resina utilizada en los adhesivos para la fabricación de productos a base de madera.
- Dicho documento indicaba de este modo las dificultades de utilizar la lignina, pero los métodos propuestos en ese documento, tales como la ultrafiltración o la modificación química de las ligninas para mejorar la reactividad, son técnica o industrialmente insatisfactorios.
- El documento de patente US 5 177 169, para el uso de lignina en resinas o adhesivos en lugar de fenol, indica que el uso de un producto obtenido a partir de la madera permitiría a los empresarios industriales de la madera controlar la disponibilidad de lignina "desmetilada" en su conjunto.
- El documento de patente US 5 202 403 (1993) se concentraba en las cualidades de rendimiento requeridas para una resina LPF y proponía preparar un precursor de resina con un bajo nivel de alcalinidad que luego se ponía en contacto con lignina.
- El documento de patente de EE. UU. nº 4303562 describe una resina obtenida a partir de una lignina obtenida por un procedimiento con sulfato.
- El documento DE 4226330 describe una resina obtenida a partir de una lignina obtenida por un método organosolv.
- El documento US 4201700 describe una resina obtenida a partir de una sustancia extraída de cáscaras de cacahuete y fruto de nuez pecana.
- El documento WO 00/23490 describe una resina obtenida a partir de una mezcla de al menos dos materiales fenólicos naturales diferentes tales como ligninas para los cuales no se especifica la obtención.
- Hasta la fecha, a pesar de las enseñanzas de esos documentos, no existe una solución que pueda llevarse a cabo industrialmente que permita una sustitución sustancial de la cantidad de fenol en una resina de tipo fenoplástico, con el fin de conseguir la producción de una resina LPF que satisfaga todos los criterios mencionados anteriormente en relación con su producción e implementación industrial, especialmente conservando todas las ventajas y características de las resinas PF.
- Hasta la fecha, los únicos grados de sustitución que se han podido obtener e implementar industrialmente son solo del orden del 20% en peso (100% de fenol sustituido con 20% de ligninas y 80% de fenol).
- La presente invención se refiere a una resina sintética termoendurecible, conocida como resina de lignina-fenol-formaldehído, o resina LPF, que se obtiene mediante policondensación de formaldehído, fenol y lignina en presencia de un catalizador básico o ácido, caracterizada porque la lignina es una lignina que no está modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles, y que dichos grupos funcionales disponibles se seleccionan a partir del grupo que comprende hidroxilos alifáticos e hidroxilos fenólicos,
- en donde la resina comprende un grado de sustitución en peso de fenol con dicha lignina que está entre el 50 y el 70%;
- y en donde dicha lignina que no está químicamente modificada en los grupos funcionales disponibles se produce según un procedimiento para la producción de pasta de papel, ligninas, azúcares y ácido acético, caracterizado porque comprende las siguientes etapas sucesivas consistentes en:
- i) poner las plantas caducifolias o perennes, que se utilizan total o parcialmente, y que constituyen la materia prima lignocelulósica inicial, en presencia de una mezcla de ácido fórmico que contiene al menos un 5% en peso de ácido acético que se lleva a una temperatura de reacción de entre 50°C y 115°C;
 - (ii) a continuación, separar a presión atmosférica la fracción sólida que constituye la pasta de papel procedente de la fase orgánica; comprendiendo también dicho procedimiento una etapa previa consistente en

(iii) realizar una impregnación preliminar de la materia vegetal con la mezcla de ácido fórmico que contiene al menos un 5% en peso de ácido acético, a presión atmosférica y a una temperatura que es al menos 30°C inferior a la temperatura de reacción.

5 El uso novedoso según la presente invención radica en el uso de una lignina particular obtenida a partir de una materia prima vegetal, especialmente paja de trigo, y que está compuesta por oligómeros lineales de bajo peso molecular que se comportan como homólogos de oligómeros y polímeros fenólicos.

10 El uso novedoso de la presente invención ha sido posible gracias a que la lignina pura y sin degradar (denominada de aquí en adelante "Biolignin™" o "lignina CIMV"), es decir, una lignina que no se modifica químicamente en los grupos funcionales disponibles, se prepara a través de un procedimiento, denominado de aquí en adelante "procedimiento CIMV", que está totalmente controlado y descrito en particular en el documento de patente de CIMV, EP-B1-1 180 171.

Este procedimiento para la producción de pasta de papel, ligninas, azúcares y ácido acético se caracteriza porque comprende las siguientes etapas sucesivas consistentes en:

15 i) poner las plantas caducifolias o perennes, que se utilizan total o parcialmente, y que constituyen la materia prima lignocelulósica de partida, en presencia de ácido fórmico que contiene al menos un 5% en peso de ácido acético que se lleva a una temperatura de reacción de entre 50°C y 115°C;

20 (ii) a continuación, separar a presión atmosférica la fracción sólida que constituye la pasta de papel procedente de la fase orgánica, especialmente la que contiene en solución los ácidos fórmico y acético de partida, azúcares monoméricos y poliméricos disueltos, ligninas y ácido acético, obtenida a partir de la materia prima vegetal inicial; comprendiendo también dicho procedimiento una etapa previa consistente en

(iii) realizar una impregnación preliminar de la materia vegetal a presión atmosférica y a una temperatura que es al menos 30°C inferior a la temperatura de reacción.

La pulpa de papel obtenida se somete luego a una o más operaciones adicionales de puesta en contacto con ácido acético entre 50°C y 115°C.

25 La humedad del material lignocelulósico inicial es inferior o igual al 25% en peso de agua con respecto a la materia seca.

La molienda de la materia prima lignocelulósica se realiza para reducirla a fragmentos o astillas con una longitud sustancialmente entre 0,5 y 20 cm.

30 La impregnación mediante inmersión se realiza durante un tiempo de 10 a 30 minutos en la mezcla de ácido fórmico/ácido acético utilizada durante la reacción de fraccionamiento.

El ácido fórmico y el ácido acético se separan de la pulpa, las ligninas y los azúcares mediante evaporación al vacío.

La mezcla de líquido/azúcar se recoge en agua y luego se filtra para separar las ligninas precipitadas de la fase acuosa líquida ácida.

35 La patente de CIMV EP-B1-1 877 618 describe una instalación para realizar una implementación óptima y económica de este procedimiento al permitir especialmente extraer selectivamente los productos tales como las ligninas y los azúcares, y especialmente dicha lignina no modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles.

Dicho documento propone por tanto una instalación para realizar el procedimiento para producir pasta de papel, ligninas y azúcares, en la que:

40 * las plantas caducifolias o perennes, que se utilizan total o parcialmente, y que constituyen la materia prima lignocelulósica (MP) de partida, se ponen en contacto, en una etapa de impregnación, con una mezcla de ácidos orgánicos;

* a continuación, en una etapa de fraccionamiento, la fracción sólida que constituye la pasta de papel se separa de la fase orgánica que contiene especialmente en solución los ácidos orgánicos de partida, los azúcares monoméricos y poliméricos disueltos y las ligninas obtenidas a partir de la materia prima vegetal inicial;

45 * la impregnación y el fraccionamiento se realizan a presión atmosférica;

caracterizándose la instalación porque comprende:

50 - medios para hacer pasar la materia prima, desde aguas arriba a aguas abajo, sucesivamente en un primer punto y al menos un segundo punto para el tratamiento de la materia prima que están dispuestos consecutivamente desde aguas arriba a aguas abajo y constituyen un primer par de puntos de tratamiento consecutivos, comprendiendo cada punto de tratamiento:

- medios de "impregnación" para, en el primer punto, poner temporalmente la materia prima en contacto con una cantidad de una primera mezcla, conocida como mezcla de impregnación, de ácidos orgánicos y, en el segundo punto, poner temporalmente la materia prima en contacto con una cantidad de una segunda mezcla de impregnación de ácidos orgánicos; y

- 5 - medios para, después de la impregnación, recuperar al menos parcialmente dicha cantidad de la segunda mezcla tras la impregnación y para reutilizar al menos parte de la segunda mezcla recuperada para constituir al menos parcialmente dicha primera mezcla de impregnación utilizada en el primer punto.

Cada punto comprende medios para, después de la impregnación, realizar un muestreo de parte de dicha cantidad de segunda mezcla para extraer de ella especialmente las ligninas obtenidas a partir de la materia prima vegetal inicial.

- 10 La posibilidad de realizar un muestreo, con el fin de extracción(es) en cada punto de tratamiento, ofrece muchas ventajas.

Permite especialmente extraer ligninas de pesos moleculares distintos y conocidos, pudiéndose caracterizar esas ligninas, de manera conocida, especialmente mediante espectrometría de masas.

- 15 Además, la solicitud de patente de CIMV EP-A1-2 580 246 propone un procedimiento para separar ligninas y azúcares desde un licor de extracción, conocido como el licor extraído, que comprende, en forma de materia seca (MS), ligninas y azúcares, caracterizado porque consiste en:

a) concentrar el licor extraído, especialmente por evaporación, para obtener un licor concentrado que contiene materia seca en una proporción de entre el 60% y el 70% en peso;

b) preparar una solución mezclando el licor concentrado con agua, en partes iguales en peso;

- 20 c) agitar la mezcla para preparar una dispersión de las ligninas en la mezcla y obtener una suspensión estable de las ligninas en la solución;

d) filtrar la solución que comprende las ligninas en suspensión, especialmente mediante una prensa de filtro,

en cuyo procedimiento:

- dicha mezcla se prepara introduciendo el licor concentrado en agua;

- 25 - la temperatura de la solución, durante la suspensión, está entre 50°C y 60°C.

La agitación de la solución se realiza por rotación.

Después de la etapa de filtración d), el material filtrado se seca para obtener polvo de lignina, cuyo tamaño de partícula está entre 20 y 50 micras.

- 30 La materia seca contiene, sobre una base de peso, aproximadamente el 50% de ligninas y aproximadamente el 50% de azúcares y otros productos.

Estudios de caracterización realizados especialmente por Michel Delmas y Bouchra Mlayah Benjelloun permitieron además establecer la estructura y funcionalidad de la lignina CIMV así preparada, cuyos resultados de investigación se publicaron en los siguientes documentos:

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

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

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

- 40 La lignina de acuerdo con el uso de acuerdo con la invención se distingue porque no está modificada químicamente y porque sus grupos funcionales, especialmente los grupos fenol, están "disponibles".

Descripción detallada de la invención

- 45 La presente invención está dirigida a una resina sintética termoendurecible, conocida como resina de lignina-fenol-formaldehído, o resina LPF, que se obtiene por policondensación de formaldehído, fenol y lignina en presencia de un catalizador básico o ácido, caracterizada porque la lignina es una lignina que no está modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles, y porque dichos grupos funcionales disponibles se seleccionan a partir del grupo que comprende hidroxilos alifáticos e hidroxilos fenólicos,

en donde la resina comprende un grado de sustitución en peso de fenol con dicha lignina que está entre un 50 y 70%;

y porque dicha lignina que no está modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles se produce según un procedimiento para producir pasta de papel, ligninas, azúcares y ácido acético, caracterizado porque comprende las siguientes etapas sucesivas que consisten en:

5 i) poner las plantas caducifolias o perennes, que se utilizan total o parcialmente, y que constituyen la materia prima lignocelulósica de partida, en presencia de una mezcla de ácido fórmico que contiene al menos un 5% en peso de ácido acético que se lleve a una temperatura de reacción de entre 50°C y 115°C;

(ii) a continuación, separar a presión atmosférica la fracción sólida que constituye la pasta de papel de la fase orgánica; comprendiendo dicho procedimiento también una etapa previa que consiste en

10 (iii) realizar una impregnación preliminar de la materia vegetal con la mezcla de ácido fórmico que contiene al menos un 5% en peso de ácido acético, a presión atmosférica y a una temperatura de al menos 30°C por debajo de la temperatura de reacción.

La invención propone de este modo una resina sintética termoendurecible, conocida como LPF, o de lignina-fenol-formaldehído, que se obtiene por policondensación de formaldehído, fenol y lignina en presencia de un catalizador básico o ácido, caracterizada porque la lignina es una lignina que no está modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles. En la presente invención, "lignina que no está modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles" significa una lignina conocida como "BioligninTM" o "Lignina CIMV" tal y como se define y caracteriza de acuerdo con las enseñanzas de los documentos mencionados anteriormente.

20 Dicha lignina tiene una masa molecular baja cuyo Mw está entre 700 g/mol y 2000 g/mol y preferiblemente es igual a 1500 g/mol, tal y como se reivindica en la reivindicación 2.

Dicha lignina comprende grupos funcionales disponibles seleccionados a partir del grupo que comprende hidroxilos alifáticos e hidroxilos fenólicos.

Los hidroxilos alifáticos están presentes en una proporción desde 1,5 mmol/g a 3,0 mmol/g, tal y como se reivindica en la reivindicación 3.

25 Los hidroxilos fenólicos están presentes en una proporción desde 1,1 mmol/g a 2,0 mmol/g y preferentemente en una proporción con un contenido no inferior a 1,5 mmol/g, tal y como se reivindica en la reivindicación 4.

La resina tiene un grado de sustitución en peso del fenol con dicha lignina que está entre el 50 y el 70% según la reivindicación 1, y preferentemente entre el 50 y el 60%.

30 La proporción en peso de dicha lignina y del fenol en la resina es igual a la proporción en peso de fenol en una resina de fenol-formaldehído (PF) que no contiene lignina.

La producción de esta novedosa resina LPF es similar a la de una resina de fenoplasto o fenol-formaldehído PF del estado de la técnica, o de una resina LPF del estado de la técnica con un bajo grado de sustitución o reemplazo en peso de fenol con una lignina.

35 Dicha lignina particular conocida como "BioligninTM" o "Lignina CIMV", se utiliza dispersándola previamente en fenol, usándose entonces la mezcla de fenol-Biolignina CIMV de la misma manera que el fenol "exento de lignina" en una resina PF.

La proporción en peso de dicha lignina en la composición de la resina es igual a la proporción en peso de fenol en una resina PF de fenol-formaldehído "estándar".

40 La resina se sintetiza con una relación de formaldehído a fenol y lignina (F/(P+L)) entre el 35 y 60%, preferiblemente entre el 45 y 50% y óptimamente del 47%, tal y como se reivindica en la reivindicación 5.

Dicha lignina o "BioligninTM" o "Lignina CIMV" se produce según los procedimientos CIMV y por medio de una instalación CIMV como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, dicha lignina o "BioligninTM" o "Lignina CIMV" se extrae de la paja de trigo.

Se puede caracterizar por sus propiedades fisicoquímicas: peso molecular, materia seca, acidez, cenizas, lignina Klason y contenido en hemicelulosas residuales. Un ejemplo de esa lignina puede ser:

Tabla 1: Ejemplo de composición de Biolignin™

Peso molecular	Mn 890 g/mol, Mw 1720 g/mol
Materia seca	95%
Acidez	3,22%
Contenido en cenizas	1,22%
Contenido en Klason	88,5%
Contenido en hemicelulosas residuales	5,15%
Contenido en proteínas	8,4%

- 5 Esta lignina se suministra para su uso en la preparación industrial de la resina novedosa según la invención, en condiciones totalmente satisfactorias, especialmente en forma de un polvo dispersable en fenol.

La expresión "grado de sustitución en peso" se refiere en este documento a la proporción en peso de fenol de una resina PF de fenol-formaldehído, sustituida con "Biolignin™" o "Lignina CIMV".

- 10 A modo de ejemplos, los grupos funcionales de "Biolignin™" o "Lignina CIMV" se pueden cuantificar de la siguiente manera.

Ejemplo 1 (2012):

Peso molecular de la "Biolignin™" = 1500 g/mol

Tabla 2: Cuantificación de un primer ejemplo de Biolignin™

	Aldehído	Acetilo	Hidroxilos	Total
Hidroxilos (fenólicos + alifáticos)	0,60	0,50	2,90	4,00
Hidroxilos fenólicos	0,20	0,05	0,85	1,10
hidroxilos alifáticos	0,40	0,45	2,05	2,90

(mmol/g de Biolignin™)

- 15 Ejemplo 2:

Tabla 3: Ejemplo de Biolignin™ de cuantificación de grupos funcionales de biolignina mediante análisis RMN

Hidroxilo alifático formilado	0,41 mmol/g de Biolignin™
Hidroxilo alifático acetilado	0,46 mmol/g de Biolignin™
Hidroxilo alifático total	1,11 mmol/g de Biolignin™
Hidroxilo fenólico total	1,74 mmol/g de Biolignin™

En este segundo ejemplo de Biolignin™, los hidroxilos fenólicos libres totales se pueden distribuir en las tres unidades (*p*-hidroxifenilo, guayacilo y siringilo) constituyendo la lignina del modo siguiente:

Tabla 4: Reparto de los grupos hidroxilos fenólicos en las tres unidades monoméricas

	Hidroxilo fenólico	Unidad de siringilo	Unidades de guayacilo	Unidades de <i>p</i> -hidroxifenilo
Biolignin™	1,74 mmol/g	0,70 mmol/g	0,86 mmol/g	0,18 mmol/g

- 5 Con 1,5 mmol de hidroxilos fenólicos de "Biolignin™" o "Lignina CIMV" se permite un grado de sustitución del fenol por lignina igual a aproximadamente el 50% en peso.

Se sintetizaron cinco resinas PF (resinas de fenol-formaldehído) y LPF (resinas de lignina-fenol-formaldehído) con diferentes contenidos en sustitución de fenol con lignina (p/p).

- 10 El tiempo de reacción a 90°C se fijó para alcanzar una viscosidad específica. Cuanto mayor era la sustitución de fenol con Biolignin™, más corto era el tiempo de reacción.

Las características de cuatro resinas (LPF1, LPF2, LPF3 y LPF4) y la resina estándar (PF1) se muestran en la siguiente tabla. Esas resinas alcanzaron los requisitos de viscosidad, materia seca y pH para PF industrial

Tabla 5: Características de diferentes PF y LPF sintetizadas a partir de la misma formulación con diferente tasa de sustitución.

	Tasa de sustitución	Tiempo de reacción (min)	pH	Viscosidad P (25°C)	Materia seca
Requisitos industriales de una resina adhesiva			11-12	300-800 cP	>45%
PF1 de referencia	0%	52 min	11,8	3,1 P	47,0%
LPF1	20%	45 min	11,6	4,2 P	47,3%
LPF2	30%	35 min	11,7	4,7 P	47,4%
LPF3	50%	15 min	11,4	4,1 P	47,9%
LPF4	60%	12 min	11,5	4,8 P	47,1%

- 15 Preferiblemente, el contenido en formaldehído libre residual de las resinas debe ser inferior al 0,2% para respetar los requisitos industriales.

La proporción de formaldehído a (fenol + lignina) (F/(P+L)) está entre el 35 y el 60%, preferiblemente entre el 45 y el 50% y óptimamente el 47% para una resina basada en Biolignin™ en un 50 a 70%, preferiblemente en un 50 a 60%.

- 20 La Tabla 6 presenta las características de LPF sustituida al 50% sintetizada con diferentes proporciones de formaldehído a fenol y lignina. El tiempo de reacción se fijó en 15 min. Cada una de las seis resinas LPF alcanza los requisitos de resina estándar en términos de pH y viscosidad. Además, con una proporción de formaldehído inicial a fenol y lignina entre el 35 y 60%, las resinas sustituidas presentan características cercanas a todos los requerimientos industriales.

- 25 Tabla 6: Evolución del formaldehído residual según una proporción másica inicial de formaldehído/(fenol + lignina)

	F/(P+L) inicial (p/p)	pH	Viscosidad (25°C)	Formaldehído residual
LPF 5	79,8%	11,7	2,5 P	8,1%

	F/(P+L) inicial (p/p)	pH	Viscosidad (25°C)	Formaldehído residual
LPF 3	64,0%	11,4	4,1 P	4,4%
LPF 6	56,6%	11,6	3,2 P	2,7%
LPF 7	49,7%	11,5	4,1 P	1,1%
LPF 8	47,1%	11,5	5,2 P	0,5%
LPF 9	39,9%	11,7	5,5 P	0,2%

A modo de ejemplo, las características de una resina LPF optimizada (LPF 10) según la invención con un grado de sustitución del 50% en peso y una proporción de formaldehído a (fenol+lignina) del 47%, son las siguientes:

Tabla 7: Características de una resina LPF optimizada (LPF 10)

Contenido en sustitución	F/(P+L)	Tiempo de reacción	Materia seca	Viscosidad (25°C)	pH	Formaldehído residual
50%	47%	21 min	48,10%	3,4 P	11,9	0,18%

5

A modo de ejemplo, la composición, expresada en peso, de una resina LPF según la invención con un grado de sustitución del 50% en peso es la siguiente:

Tabla 8: Formulación de un ejemplo de resina LPF

Agua	Urea	Fenol	Biolignina	NaOH	Formaldehído
48%	2,7%	12,1%	12,1%	7,3%	17,2%

- 10 Las resinas LPF según la invención a base de "Biolignina™" o "Lignina CIMV" tienen el mismo perfil termomecánico que una resina industrial PF (referencia).

Por tanto, a modo de ejemplos no limitativos de esa composición:

Tabla 9: Ensayos comparativos realizados sobre paneles de madera por medio de resina según la invención

Resina	PF de referencia	Biolignina/fenol 60%/40%	LPF 10
Módulo de Young máximo (MPa)	1500	1314	1720
Temperatura (°C)	139	150	143

- 15 Los ensayos comparativos realizados sobre paneles de madera (tableros de partículas) por medio de una resina según la invención revelan resultados, características y rendimiento al menos iguales a los obtenidos con una resina industrial estándar de adhesivo/PF.

- 20 A modo de ejemplo no limitativo, la resina LPF 10 optimizada se sometió a ensayo en la fabricación de tableros de partículas. Los paneles habían sido caracterizados y se habían comparado con los requerimientos industriales. Los resultados son como siguen en la Tabla 10. Las propiedades mecánicas de los paneles obtenidos alcanzan los requerimientos industriales para tableros de partículas, especialmente en términos de tracción, flexión y módulo.

Tabla 10: Características de los tableros de partículas a base de Biolignin™ en comparación con los requisitos industriales

	% De resina seca	Temperatura de prensado (°C)	Densidad	Tracción (N/mm²)	Flexión (N/mm²)	Módulo (MPa)
LPF10	9%	190°C	681	0,39	13,8	2337
Requerimientos				0,3	13	2050

REIVINDICACIONES

1. Resina sintética termoendurecible, conocida como una resina de lignina-fenol-formaldehído o resina LPF, que se obtiene por policondensación de formaldehído, fenol y lignina en presencia de un catalizador básico o ácido, caracterizada porque la lignina es una lignina que no está modificada químicamente en los grupos funcionales disponibles, y porque dichos grupos funcionales disponibles se seleccionan a partir del grupo que comprende hidroxilos alifáticos e hidroxilos fenólicos,
5 en donde la resina comprende un grado de sustitución en peso de fenol con dicha lignina que está entre el 50 y el 70%;
10 y porque dicha lignina que no está químicamente modificada en los grupos funcionales disponibles se produce según un procedimiento para producir pasta de papel, ligninas, azúcares y ácido acético, caracterizado porque comprende las siguientes etapas sucesivas que consisten en:
 (i) poner las plantas caducifolias o perennes, que se utilizan total o parcialmente, y que constituyen la materia prima lignocelulósica de partida, en presencia de una mezcla de ácido fórmico que contiene al menos un 5% en peso de ácido acético que se lleva a una temperatura de reacción de entre 50°C y 115°C;
15 (ii) a continuación, separar a presión atmosférica la fracción sólida que constituye la pasta de papel de la fase orgánica; comprendiendo dicho procedimiento también una etapa preliminar que consiste en
 (iii) realizar una impregnación preliminar de la materia vegetal con la mezcla de ácido fórmico que contiene al menos un 5% en peso de ácido acético, a presión atmosférica y a una temperatura de al menos 30°C por debajo de la temperatura de reacción.
20 2. Resina según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha lignina tiene una masa molecular baja cuyo Mw está entre 700 g/mol y 2000 g/mol y preferiblemente es igual a 1500 g/mol.
3. Resina según la reivindicación 1, caracterizada porque los hidroxilos alifáticos están presentes en una proporción desde 1,5 mmol/g a 3,0 mmol/g.
25 4. Resina según la reivindicación 3, caracterizada porque los hidroxilos fenólicos están presentes en una proporción desde 1,1 mmol/g a 2,0 mmol/g y preferentemente en un contenido no inferior a 1,5 mmol/g.
5. Resina según la reivindicación 1, caracterizada porque se sintetiza con una proporción de formaldehído a (fenol + lignina) (F/(P+L)) entre un 35 y un 60%, preferiblemente entre un 45 y un 50% y óptimamente de un 47%.