



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110831731 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 21

(21) 申请号 201880044071.8

(22) 申请日 2018.06.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110831731 A

(43) 申请公布日 2020.02.21

(30) 优先权数据  
1755078 2017.06.07 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.12.30

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/065047 2018.06.07

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/224598 FR 2018.12.13

(73) 专利权人 木帝股份公司  
地址 法国巴黎

(72) 发明人 蒂莫泰·布瓦图泽特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038  
专利代理师 张力更

(51) Int.Cl.  
B27K 5/00 (2006.01)  
B05D 7/06 (2006.01)  
B27K 3/08 (2006.01)  
B27K 3/15 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 6830784 B2, 2004.12.14

审查员 龙颖

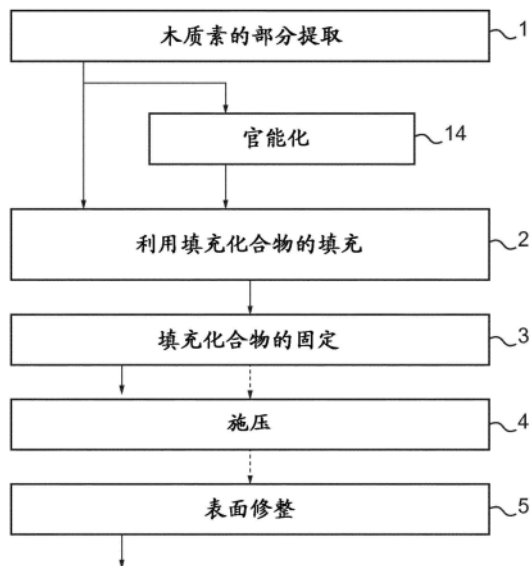
权利要求书2页 说明书27页 附图4页

## (54) 发明名称

木质纤维素材料的通过超临界或亚临界途径的部分脱木质素以及填充的方法

## (57) 摘要

本发明涉及木质纤维素材料的处理方法,该木质纤维素材料优选为木材,所述方法包括以下的相继步骤:(1)提取步骤,用于利用超临界或亚临界相流体提取木质素,以提取初始材料的木质素的40-85%(以%重量表示);(2)填充步骤,用于优选在超临界或亚临界相流体的存在下利用填充化合物进行填充;以及(3)修整步骤,用以获得由被引入到纤维素和木质素的网络中的转化的填充化合物的三维网络形成的复合材料结构。



1. 木质纤维素材料的结构的处理方法,所述方法包括以下的相继步骤:

(1) 至少一个提取步骤,用于利用至少一种超临界或亚临界相流体从木质纤维素材料的结构中提取木质素,该木质素被部分地提取;

(2) 至少一个填充步骤,用于利用至少一种填充化合物填充部分脱木质素的结构,以产生填充的部分脱木质素的结构;以及

(3) 至少一个修整步骤,用于修整该填充的部分脱木质素的结构,以获得由被引入到纤维素和木质素的网络中的转化的填充化合物的三维网络形成的复合材料结构,

修整步骤(3)是用于固定填充化合物的步骤,

其中木质纤维素材料的微观构造被保持,并且所述方法排除获得木质纤维素材料的纤维浆,

该方法还包括位于提取步骤(1)和填充步骤(2)之间的中间官能化步骤,该中间官能化步骤用于将由步骤(1)获得的部分脱木质素的结构官能化,其是羟基基团的活化步骤,或者氧化步骤,

该羟基基团的活化是在有机共反应剂存在下的任何反应,该有机共反应剂具有足够的亲电功能以使得能够在该共反应剂的碳原子和羟基的氧原子之间产生C-O键,或者是适合于优化填充步骤(2)的作用的在共反应剂与羟基的氧原子之间的任何反应,该氧化步骤是其中将亲水性官能团引入到纤维素的原纤维上的步骤。

2. 根据权利要求1所述的处理方法,其中该木质纤维素材料为木材。

3. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中在步骤(1)中,该木质素以%重量表示的40-85%的含量被提取,相对于初始存在于该材料中的木质素计。

4. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中木质纤维素材料的结构是修整构件。

5. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中木质纤维素材料的结构是装修构件。

6. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中木质纤维素材料的结构是结构构件。

7. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中该木质纤维素材料是绿色木材。

8. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中该木质纤维素材料是湿木材。

9. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中该木质纤维素材料是干木材。

10. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中提取步骤(1)的超临界或亚临界相流体选自:

- 超临界相二氧化碳CO<sub>2</sub>;
- 至少一种超临界相醇,所述醇选自叔丁醇和异丙醇;
- 亚临界相水。

11. 根据权利要求10所述的处理方法,其中该超临界相二氧化碳CO<sub>2</sub>与至少一种极性助溶剂混合,该极性助溶剂选自二噁烷、水、甲醇、乙醇、乙酸、丙酮及其混合物。

12. 根据权利要求10所述的处理方法,其中该亚临界相水与至少一种碱或至少一种酸混合。

13. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中提取步骤(1)通过如下方式进行:在动态模式或静态模式下使用超临界相的二氧化碳CO<sub>2</sub>,持续2-72小时,压力为8-40MPa并且温度为50-200°C。

14. 根据权利要求1或2所述的处理方法,其中提取步骤(1)的超临界或亚临界相流体为

超临界相二氧化碳CO<sub>2</sub>,其与水和乙醇以下述比例的混合物混合:30%水-70%乙醇至70%水-30%乙醇,以%体积计。

15.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中提取步骤(1)的超临界或亚临界相流体为超临界相二氧化碳CO<sub>2</sub>,其与水和乙醇以等于下述比例的混合物混合:50%水-50%乙醇,以%体积计。

16.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中提取步骤(1)在至少一种酶的存在下进行,所述酶选自以下物质形成的组:漆酶、木质素过氧化物酶、锰过氧化物酶和木聚糖酶,所述酶存在于超临界或亚临界相流体中。

17.根据权利要求16所述的处理方法,其中该超临界或亚临界相流体还包含至少一种催化剂,所述催化剂选自2,2'-连氨基-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)、1-羟基苯并三唑、N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-羟基-N-苯乙酰胺、(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基、紫尿酸及其混合物。

18.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中填充步骤(2)在高压单元中在至少一种在其中溶解有填充化合物的超临界或亚临界相流体的存在下进行。

19.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中填充步骤(2)在其中溶解有包含填充化合物的单体溶液的超临界或亚临界相流体的存在下进行。

20.根据权利要求19所述的处理方法,其中填充步骤(2)的单体溶液包含至少一种选自以下的单体:

- 由石油获得的单体;和
- 生物来源的单体;
- 及其混合物。

21.根据权利要求20所述的处理方法,其中该由石油获得的单体选自甲基丙烯酸酯;邻苯二甲酸酯;腈;苯乙烯和苯乙烯的衍生物;乙烯基化合物;烯属化合物;丁二烯;异戊二烯;及其混合物。

22.根据权利要求20所述的处理方法,其中该生物来源的单体选自萜烯;甘油以及甘油的衍生物;糖的衍生物;糠醛的衍生物;乳酸和甲酸的衍生物;由蓖麻油生产的单体;羟基烷酸;生物乙烯;生物乙二醇;生物丙烯;生物1,4-丁二醇;木质素的衍生物;及其混合物。

23.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中在提取步骤(1)的流体中回收的溶解的木质素被用在木质素的增值方法中,以用于制造建筑材料、航空用材料、包装材料、生物燃料、药物化合物或化学化合物。

24.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中木质纤维素材料是针叶木材,并且在该结构中存在的木质素的以%重量表示的50-85%在提取步骤(1)期间被提取。

25.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中木质纤维素材料是针叶木材,并且在该结构中存在的木质素的以%重量表示的50-75%在提取步骤(1)期间被提取。

26.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中木质纤维素材料是阔叶木材并且在该结构中存在的木质素的以%重量表示的40-60%在提取步骤(1)期间被提取。

27.根据权利要求1或2所述的处理方法,其中木质纤维素材料是阔叶木材并且在该结构中存在的木质素的以%重量表示的45-55%在提取步骤(1)期间被提取。

## 木质纤维素材料的通过超临界或亚临界途径的部分脱木质素 以及填充的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及木质纤维素材料的改性处理方法。尤其是,本发明涉及木质纤维素材料的结构的部分脱木质素和填充的方法。该木质纤维素材料优选是木材。通过这种方法获得的任何改性木质纤维素材料(被称为“复合材料”)使得其天然构造基本上并且有利地被保持。

### 背景技术

[0002] 现有技术

[0003] 已知可以通过用至少一种单体和/或聚合物浸渍木材来改善木材的某些机械性能,例如抗压强度和抗弯强度。这种利用单体和/或聚合物浸渍的木材通常被称为木材复合材料。它通常是表面浸渍的实木,即基本上在从表面开始的小厚度(通常从表面开始的4-6mm深度)上浸渍。

[0004] 一种生产木材复合材料的已知方法包括将待处理木材浸入在其中溶解有单体和/或聚合物的流体如水溶液中,并对流体加压以将单体和/或聚合物引入木材。但是,这种方法需要长时间并且需要使用高压以便深度浸渍木材。

[0005] 因而寻求对这种方法进行改进,例如通过使用部分真空来进行。但是没有出现任何令人满意的解决方案,因为如此设想的所有技术都受到其长持续时间的损害,这主要归因于难以深度浸渍木材的孔隙。

[0006] 还已知利用甲基丙烯酸甲酯(MMA)浸渍木材,然后聚合如此浸渍的单体。该聚合可例如通过使用高能辐射如激光束或伽马射线来进行。这种方法是缓慢的,并且使用高能辐射被证明是特别高成本的。

[0007] 此外,在文献W0 90/02612中已经提出通过使用超临界相流体在酸性或碱性(碱类)介质中用单体浸渍木材。这种超临界相流体有助于将单体或聚合物浸渍到多孔木材中。

[0008] 在W0 90/02612中提出的第一实施方式包括在保持在超临界条件下的第一流体的存在下用碱性或酸性介质浸渍木材,在保持在超临界条件下的第二流体的存在下由这种介质消化(digestion)浸渍的木材,以便从木材中提取可提取物质和木质素,其然后可与该流体分离。如此获得的由基本上离散的纤维构成的木材被回收,然后被转化成纸。

[0009] 这种第一实施方式仅专用于木屑(“chips”),因为看起来木质素如果不是全部的话也会是非常大的一部分被从木材中提取,这导致破坏了木材的内部构造。因而,在W0 90/02612的实施例中,一旦可提取物质和木质素被提取,则这些木屑就成为浆料状态。如此获得的浆料(处于附聚成糊料的离散纤维的状态下)使得能够获得相对于现有技术来说在机械性能方面具有更高质量的(压缩木料类型的)木材板。

[0010] 在W0 90/02612中提出的第二实施方式包括用超临界相的第一流体处理包含纤维素的材料,以便从包含纤维素的材料中提取可提取物质(但不是木质素);从该材料分离包含可提取物质的流体,以获得包含较少可提取物质的材料;在足以使得将单体浸渍到材料

中的条件下使包含纤维素和较少可提取物质的材料与包含可聚合单体的第二超临界相流体接触；单体沉淀到纤维素的内部；并且沉淀的单体原位聚合。这种材料具有改善的性能。

[0011] 这种第二实施方式尤其用于具有特定尺寸的木块。因而，在实施例中，大块或原木 (“large blocks or logs”) 用MMA或用苯乙烯进行处理。

[0012] 但是，在W0 90/02612中描述的两种实施方式不能保持木材的微观构造，同时使填充材料充分替代木质素。这是因为，根据此文献的处理要么导致脱木质素是几乎全部的并且导致获得浆料，要么导致脱木质素是极其轻微的，或者甚至根本没有。

[0013] 更近一些，文献W02010/089604已经描述了获得通过如下方式获得的木质纤维素材料部件：利用具有酸性pH的乙酸酐基配制剂浸渍材料，然后利用水性有机产品基配制剂浸渍材料，随后加压以便将两种溶液浸渍到材料中，然后加热以交联在如此浸渍的木质纤维素材料中存在的有机材料。这使得能够制造硬化的木质纤维素复合材料部件。但是，由有机产品对材料部件的填充只能是部分的或者甚至是表面的（即如上所指出的，在从表面开始的小厚度上）。这意味着对相对厚的部件的处理无法提供改善的机械强度性能。

[0014] “相对厚”在这里通常指的是根据USA美国标准对于“原木(logs)”（构架木材块）来说的大约10.16cm(4英寸)，或者根据法国锯木厂标准对于木板厚度来说的27mm。

[0015] 因此，迄今为止已知的用于浸渍木材或其他任何木质纤维素材料以制备更大强度的材料的方法是实施复杂且相对昂贵的方法。并且，其实施过于缓慢以致不能实际设想工业生产木材复合材料。

[0016] 因而迄今为止仍然需要提供一种处理木质纤维素材料（优选木材）的结构的方法，以获得保持木材构造的结构，并且其由相对于处理前的木质纤维素材料来说尤其在抗弯强度和抗压强度方面具有改善的机械性能的材料构成。“处理木质纤维素材料”在此被理解为是指处理构成这种材料的物质。

## 发明内容

[0017] 本发明的目的之一是减轻现有技术处理方法的上述缺点，并且特别是提供一种有效且可工业规模实施的处理木质纤维素材料的方法，其使得能够获得保持木材构造并且具有改善的机械、化学和/或光学性能的材料。

### [0018] 发明概述

[0019] 本发明的目的因而在于木质纤维素材料的结构的处理方法，该木质纤维素材料优选为木材，所述方法包括以下的相继步骤：

[0020] (1) 至少一个提取步骤，用于利用至少一种超临界或亚临界相流体从木质纤维素材料的结构中提取木质素，该木质素以%重量表示的40-85%重量的含量被提取，相对于初始存在于该材料中的木质素计；

[0021] (2) 至少一个填充步骤，用于利用至少一种填充化合物填充部分脱木质素的结构，以产生填充的部分脱木质素的结构；以及

[0022] (3) 至少一个修整(finition)步骤，用于修整该填充的部分脱木质素的结构，以获得由被引入到纤维素和木质素的网络中的转化的填充化合物的三维网络形成的复合材料结构。

[0023] 根据本发明的木质纤维素材料的结构的处理方法包括了以下的新颖且创新性的

组合:该结构的部分脱木质素,之后是由在如此脱木质素的结构内稳定化的化合物进行的填充。尤其是,任选地伴随有助溶剂的超临界或亚临界相流体的受控使用使得能够改善提取步骤(1)。

[0024] 步骤(1)至(3)的这种组合有利地使得能够获得下述这样的复合材料:所述复合材料基本上保持材料的结构并且由两个互穿网络形成,其中木质纤维素材料的构造已经在纳米尺度上被改变,但在微观和宏观尺度上基本上得以保持。

[0025] 根据本发明的一种优选变化形式,该方法还包括至少一个位于提取步骤(1)和填充步骤(2)之间的中间官能化步骤,该中间官能化步骤用于将由提取步骤(1)获得的部分脱木质素的结构官能化。该填充步骤则不是在由提取步骤(1)获得的部分脱木质素的结构上进行,而是在由该中间官能化步骤获得的部分脱木质素的结构上进行。

[0026] 通过根据本发明的方法获得的复合材料的结构包含木质素、半纤维素、纤维素和至少一种填充化合物,该复合材料形成被引入到纤维素和木质素的结构中的转化的填充化合物的三维网络。相对于处理之前的材料,通过本发明的方法转变成复合材料的木质纤维素材料的性能(无论是机械的、化学的和/或光学的性能)都得到显著改善。

[0027] 本发明的另一目的还在于适于实施根据本发明的方法的设备。

[0028] 本发明的详细描述

[0029] 定义

[0030] 木质纤维素材料的“构造(architecture)”是指一种分级的整体(ensemble hiérarchisé),其具有多尺度(即宏观、微观或纳米尺度)的组织,以确保该整体的机械牢固性。通过本发明方法获得的木质纤维素材料的结构的全部或部分来自于木材的构造,其中的一些成分在下面简要回顾。

[0031] 在原子尺度上,木材包含约50%的碳原子、6%的氢原子和40%的氧原子,以及痕量的无机化合物和有机金属络合物。更具体地,木材由60-75%的纤维素和半纤维素形式的碳水化合物以及18-35%的木质素组成。半纤维素是在纤维素束上的外周夹杂物,木质素由于其与半纤维素的横向物理和化学连接而无序地起到在这些束之间连接的作用并且因而起到支撑该构造的作用。在宏观尺度上,在木材中有两个部分特别显著:颜色较深的心材(duramen),以及边材。这两个部分具有年轮,其中区分了春季的木材和更深色的夏季的木材。

[0032] 由空穴(cavité)、腔(lumen)、细胞壁和用于运送树液的细胞间通道(也被称作斑点(punctuations))构成的植物细胞是微观尺度上的构成单元。在活体状态下,靠近树皮的木材细胞的空穴确保了树液从根部到树木末端的运送,而细胞壁确保了机械强度的功能。细胞随着树的生长而逐渐死亡,从此仅提供对树木的支撑。细胞的壁由三个不同且具有特定物理化学性能(胞间层、初生壁和次生壁)的堆叠而构成。这些细胞层中的每一层主要由以下三种聚合物构成:木质素、纤维素和半纤维素。主要存在于植物细胞壁的胞间层中的木质素使得纤维素的原纤维彼此联结,并且确保木材结构的保持。木材的多尺度构造是各向异性的。它确保了木质纤维素材料的整体的机械牢固性和不透明性。组件的构造以及微观和纳米结构取决于所考虑的木材。

[0033] 木质素、纤维素和半纤维素的各自的数量和质量取决于所考虑的树木和木材的性质(即树木的一部分)、所考虑的树木的环境和成熟度而是可变化的。纤维素是部分半结晶

的,而木质素是无定形的。木质素呈深棕色,而纤维素和半纤维素则呈白色。这三种聚合物是交织的,以至在该材料中存在纳米孔隙度,其中存在被称为可提取物的物质。尽管被锚定在该材料中(主要通过物理化学键),但这些分子独立于由木质纤维素材料构成的网络。

[0034] “可提取物(extractibles)”是强烈吸收可见光的物质。它们在孔隙内的存在意味着存在大量的界面,这对光辐射在材料内的扩散和传播具有影响。术语“可提取物”将木质纤维素材料生长期间由合成的次生代谢物产生的非常大的一组分子集合在了一起。它们以相对低的量(5-10%重量)存在,呈混合物的形式,有时是络合物的形式,并且是高度可变的,这与木质纤维素材料的性质有关。这些分子具有大的可变性(数量和质量)。所考虑的木质纤维素材料的生长位置的气候和土壤组成会极大地影响这种材料的化学特性,包括其可提取物的化学特性。

[0035] 将具有非常多样的结构、功能和性能 of 的分子集合在一起的可提取物可以是极性或非极性的,亲水或疏水的,线性的,单芳族的或多芳族的。在可提取物中,可以提及下列化合物:蜡和脂肪,萜烯(单萜烯,二萜烯,三萜烯,倍半萜烯,二萜烯酸)和酚类化合物(以下物质的衍生物:苯酚,木脂素,芪,类黄酮,双类黄酮,缩合单宁酸,可水解单宁酸)。

[0036] 可提取物确保了对木材的额外化学保护。这是因为,它们经常参与到木质纤维素材料抵御外来攻击(如真菌,酶,食木昆虫,微生物)的防御机制中。它们也是气味的来源,部分是颜色的来源,并且是木质纤维素材料固有生命长度的原因。

[0037] 此外,当木质纤维素材料无论是在什么组织尺度上观察都具有与未经历任何处理的木质纤维素材料所遇到的相似性能时,则该木质纤维素材料的构造被确定为是“天然的”(或“自然的”)。

[0038] 术语“化学锚定(ancrage chimique)”涉及两个化合物之间的分子键,而术语“物理化学锚定”则涉及两个化合物之间的氢键型、范德华力型、离子型或金属型的键。

[0039] 术语“木材的构造的空间”在下文中也被更简单地称作“空间(espace)”或“体积(volume)”(对应于基本上不存在物质),其涉及木材的微观空穴和连接它们的斑点(在活细胞中填充有树液),而且还涉及细胞壁中包含的交织的聚合物链之间的纳米级空间。

[0040] “木质纤维素材料的结构(structure)”根据本发明被理解为是指由木质纤维素材料构成的三维物体,并且具有约至少 $3\text{cm}^3$ 、优选约至少 $4\text{cm}^3$ 的一定体积(三维)。它是基本上保持天然木质纤维素材料的构造的宏观物体。因而优选地,木质纤维素材料的结构包括至少一个至少为5mm、优选至少2.5cm且至多为40cm的尺寸。根据一种优选的实施方案,该结构可基本上内接于平行六面体中,该平行六面体的三维中的每一维度为至少5mm,优选至少2.5cm。当木质纤维素材料是木材时,该结构可典型地是木材的切片(横向切片,纵向切片,径向切片),例如厚度为5-7mm或者甚至18mm。

[0041] 更具体地,木质纤维素材料的结构可以是修整构件(élément de finition)、装修构件(élément de second oeuvre)或结构构件(élément de premier oeuvre)。

[0042] “修整构件”根据本发明被理解为是指三维的物体,其维度之一(通常为厚度)远小于其他两个维度并且典型地为至少约0.5mm,优选至少约1mm,还更优选至少约2mm,还更优选至少约5mm。这种物体通常选自木材薄片,镶嵌构件,覆盖件,单板(plaquettes),厚单板(plaques)和包层(placages),优选单板和厚单板。这大致对应于英文的术语“veneer”,优选“thick veneer”。

[0043] “装修构件”根据本发明被理解为是指三维的物体,其维度之一(通常为厚度)远小于其他两个维度并且典型地为至少约10mm,优选至少18mm,还更优选至少约27mm。这种物体典型地对应于建筑物中的装修工作,也就是说,它选自隔板(bardages),板条(tasseaux),搁栅(lambourdes),踢脚板,镶木地板,档板(cloisons),护板,屋顶覆盖物和细木工制品。这大致对应于英文的术语“timber”。

[0044] “结构构件”根据本发明被理解为是指三维的物体,其典型地是建筑构件,并且其三维中最小的一维典型地为至少约10cm。这种物体对应于建筑物中的主要工作(或主要组成部分),也就是说,它选自柱子,梁,栅格结构和构架。这大致对应于英文的术语“lumber”。这种物体因而还包括交叉层压的木材板,也被称作“整块板(panneaux massifs)”(或者英文为“Cross-Laminated Timber”,首字母缩写为CLT),它是由至少三个彼此胶粘并且交叉层叠布置(换言之彼此垂直)的单层板构成的板。通常,CLT板由3至7个木材层组成,该木材的纤维取向在一层中相对于相邻的一层或多层交叉。这些不同的木材层的厚度在2cm至8cm之间变动,该板本身的总厚度从最薄的6cm到最厚的28cm不等。

[0045] “建筑物的构件”根据本发明被理解为是指建筑技术领域的构件,即建筑构件,其是修整构件、装修构件或结构构件。

[0046] “流体”根据本发明被理解为是指液体或气体。

[0047] “提取”根据本发明被理解为是指从结构中去除和排出物质。

[0048] “绿色木材”被理解为是指仍含有游离的或与细胞网络连接的水的分子的木材,例如新采伐木材。因此,新采伐木材是通常含有100%相对湿度的木材,而根据定义,“湿木材”(或“表干木材(bois ressuyé)”)仅含有细胞网络空穴中的水分子,即约25%的相对湿度。绿色木材本身通常包含40%至100%的相对湿度。木材相对湿度的测量由CNDB(Comité National pour le Développement du Bois)定义为其所含有的水的质量与其无水质量的比率。它由下式表示:

[0049] 湿度(%) = [(湿质量 - 无水质量) × 100] / 无水质量。

[0050] 根据CNDB,在采伐时,该木材可能比木材物质含有更多的水;有时在某些杨木中含有两倍多的水。相对湿度则大于100%。实际上,绿色木材的细胞空隙中充满了游离水。它通过蒸发逐渐排出,而木材没有收缩或变形:这被称为所谓的“表干”阶段。当游离水完全消失(饱和点)时,则只剩下结合的水(其浸渍细胞膜)。这种结合的水的离开导致收缩和变形的现象。低于其会显示木材的收缩和膨胀(“jeu du bois”)的木材纤维的饱和点对于所有树种来说为大约30%。

[0051] “干木材”被理解为是指经过了旨在降低在细胞壁中保留的水百分比的处理的木材,其相对湿度比率因而通常为8-15%,优选7-12%。

[0052] “A和/或B”被理解为是指A,或B,或A和B。

[0053] “%重量”被理解为是指质量百分比。除非另有说明,否则本说明书中指出的所有百分比均为质量百分比。

[0054] 木质纤维素材料

[0055] 特别优选地,木质纤维素材料是木材。这种木材根据本发明可以是绿色木材、湿木材或干木材,优选绿色木材。例如,这可以是在任选储存或多或少长的持续时间(几天到几年)之后使用的木材。这种木材在采伐之后可能已经发生了转变,也就是说已经被切割,锯

开,刨平,其树皮、边材或心材的释出,或者是工程木材。

[0056] 根据本发明特别有利地是能够处理绿色木材,或者甚至湿木材,因为这使得能够不可忽略地节省木材的在先干燥步骤。这是因为,在通常的木材处理方法中,通常将木材预先干燥。这导致在干燥过程中约20%的物质因细胞基质的收缩而损失。通常,对于例如在镶木地板情况下的应用来说,由于重新切割木材以使木材修平(或预刨平),进一步损失约20%的额外物质,这是导致湿度水平降低的原因(从离开锯木厂时的70%到离开干燥机时的12%,最后到最终镶木地板块中的7%)。因此,这些操作造成的物质损失差不多有40%。因此,根据本发明能够直接处理绿色木材的事实不仅在要进行的处理操作数量上非常经济(节省劳动力,节省储存空间并且节省原材料与最终产品之间的时间),而且由于物质损失大大减少也是非常经济的。

[0057] 它还可以是老化的木材,也就是说木材已经例如被用作建筑木材。因而,本发明的方法有利地使得能够再循环利用建筑木材并且因此增加其价值。

[0058] 实际上,其木质素比率为15-35%、优选18-32%、更优选20-30%重量的所有木材种类(也被称为木材家族)可通过根据本发明的方法进行处理,而无论它们属于被子植物家族还是裸子植物家族,无论它们是橡木或桤木类型的贵重木材,还是用于家具甚至建筑领域(建筑木材)中的更传统的木材,例如家具木材如桤木,建筑木材如松木,山毛榉或花旗松,或者用于木材部件的车削或用于模型制作的更为可延展的木材,例如杨木或某些种类的轻木。

[0059] 因而可以提及针叶木材(*bois de résineux*),例如裸子植物,优选冷杉,松木,花旗松,白色云杉,红色云杉或黑色云杉,胶冷杉,或者阔叶木材(*bois de feuillus*),例如椴木,杨木,洋槐,桤木或柳树。更一般地,针叶木材选自挪威松,松木,云杉,紫杉,落叶松,冷杉,瑞士五针松(*arole*),花旗松,南洋杉,刺柏,雪松,巨杉,崖柏和柏木。

[0060] 阔叶木材选自被子植物,优选选自桤木,桦木,轻木,山毛榉,桤木,桉树,棉树木材,橡胶树,杨木,白杨,柳树,洋槐,橡木,桃花心木,瓜坦布木(*guatambu*),非洲榄仁树(*fraké*),梅兰蒂木,椴木,栗木,槭木,七叶树,榆木,榛树,胡桃木,桑橙,悬铃木,埃及无花果,苹果树,梨木,柠檬树和鹅掌楸,更优选桤木,桦木,轻木,山毛榉,桤木,桉树,棉树木材,橡胶树,杨木,柳树,洋槐,橡木,桃花心木,椴木,栗木,槭木,七叶树,榆木,榛树,胡桃木,桑橙和悬铃木。

[0061] 如此提及的每个树种包括非常多的物种。因而,松木树种包括例如超过一百种的物种,例如海岸松或挪威松;橡木树种涵盖众多亚种,如红橡木(被称为美国橡木)或白橡木(被称为欧洲橡木)。

[0062] 每个树种的木材都具有其本身特有的构造和化学特性(即木质素和半纤维素的相应量,纤维素纤维的长度,以及可提取物)。在同一棵树木中,木材的不同部分(例如边材或心材)根据所考虑的树种也可能具有不同的物理化学性能。

[0063] 但是,木质纤维素材料也可以是由纤维素以及木质素的三维网络形成的任何材料,例如稻草,天然纺织品(例如亚麻和大麻),所有的森林生物质,高收率纸浆,纸,纸板和棉花,条件是这种材料呈现下述这样的结构的形式:该结构具有一定的机械强度以及适于通过部分替代木质素的填充化合物增值的微观构造。这样的清单包括了纤维性化合物(即含有天然状态的纤维)如大麻或亚麻,还包括纤维化的化合物(即含有纤维添加物的转化的

产品)以及一年生禾本科植物。

[0064] 提取步骤(1)

[0065] 提取步骤(1)使得能够将初始存在于材料中的木质素的一部分部分地且受控地溶解到处于超临界或亚临界相的流体中,伴随着通过该流体的这种木质素的排出。因此进行了木质纤维素材料的结构的部分且受控的脱木质素作用。当处于超临界或亚临界相的流体减压时,该木质素和该流体然后通常被分离。这种分离使得能够回收包含木质素和任意的可提取物的被称为“提取物(extrait)”的化合物。换句话说,提取步骤(1)能够保持结构中所需量的木质素,并且不会显著不利地影响木质纤维素材料的微观构造。

[0066] 该木质素存在于提取步骤(1)结束时回收的提取物中,通常为碎片的形式。除了木质素降解产生的分子之外,在该提取物中还会发现木质纤维素材料的其他成分的降解产物,例如由纤维素的无定形部分降解获得的分子,由外周半纤维素获得的简单糖,甚至某些可提取物。提取步骤(1)尤其用于避免由于在该结构内的溶解化合物的存在而限制在填充步骤(2)期间由填充化合物对自然状态下存在的空间以及在相同提取步骤(1)期间产生的空间的填充。

[0067] 对于提取步骤(1)来说使用超临界或亚临界相流体的另一个优点是可以在首次使用之后对流体进行全部或部分再循环。

[0068] 根据本发明的部分脱木质素排除获得木质纤维素材料的纤维浆。

[0069] 通常,处于超临界或亚临界相的流体的特征在于低粘度和高扩散性。因此,它们可以有利地改善提取物质的转移。超临界相化合物与底物的接触角等于零,这意味着该化合物完全“润湿”其底物:由此,木质纤维素材料更易于被提取步骤(1)的流体填充,如果该流体处于超临界相的话。当该流体处于亚临界相时也是如此。

[0070] 提取步骤(1)因而使得同时能够充分保留材料内的木质素(以天然形式或以在木质素降解时形成的自由基重组之后再生的形式)以保持天然木质纤维素材料的构造,并且借助于超临界或亚临界相流体充分提取木质素以在木质纤维素材料的构造内释放空间,在该空间中将插入步骤(2)的填充化合物。而且,它还能够清洁木质素和结构中残留的木质素的任意的可提取物。因而,它不限制在填充步骤(2)期间利用填充化合物对微观或纳米级的现有空间的填充,也不会限制对在提取步骤(1)中新产生的空间的填充。这种限制可强烈地抑制聚合物链通过芳族羟基(OH)的作用而增加,该羟基将阻碍由聚合催化剂产生的自由基。

[0071] 这通常通过本领域技术人员可获取的提取操作条件的调制和优化来实现。实际上,本领域技术人员能够凭借其一般技术知识来调适操作条件。

[0072] 本领域技术人员可以在过程结束时通过如下方式估计在该过程中实现的脱木质素的程度:通过与提取物颜色相关的定性分析(提取物颜色越深,含有的木质素越多,已知纤维素和半纤维素为白色);或者通过对提取物中回收的木质素的量进行定量分析。还可在该过程结束时基于木质纤维素材料的结构的质量损失(归因于木质素的提取)来估计脱木质素的程度。

[0073] 操作条件尤其取决于超临界或亚临界相流体的性质。

[0074] 提取步骤(1)通常在一个或多个子步骤中借助于一种或多种超临界或亚临界相的流体以静态模式或动态模式进行。

[0075] “动态模式”根据本发明被理解为是指流体(任选地与助溶剂混合)在该过程中在实施该过程的容器内移动,优选随时间规则地移动(恒定流量)。这种运动通常由连续运行的泵产生,其中例如在纯化和/或过滤处理之后,来自容器的流体再循环到容器中。

[0076] “静态模式”根据本发明被理解为是指流体(任选地与助溶剂混合)在该过程中不运动,而在进行该过程的容器内是几乎静止的。

[0077] 提取的主要操作条件通常是压力、温度和持续时间,以及如果存在助溶剂的话的助溶剂的性质和用量。其他与提取不直接相关但可以优化提取步骤的操作条件是搅拌的存在(或不存在)以及木质纤维素材料的结构参数,例如其组成或其结构的厚度。此外,通常通过施加压力和温度,在木质纤维素材料的结构的存在下将流体置于超临界或亚临界相。因此,压力施加(即加压)的速度以及减压的速度是要考虑的参数。这是因为,如对本领域技术人员来说立即显而易见的,加压和减压不宜过快地进行,以排出提取的木质素并且不改变木质纤维素材料的物理和光学性能。

[0078] 尽管不是优选的,但脱木质素可不以均匀方式在木质纤维素材料内进行,这尤其取决于步骤(1)的操作条件。当木质纤维素材料的结构的厚度很大时,尤其如此。

[0079] 根据本发明的一种优选实施方案,提取步骤(1)通常通过如下方式进行:在动态模式或静态模式下使用超临界相的二氧化碳(CO<sub>2</sub>),持续1-72小时,优选2-72小时,甚至更优选4-24小时,压力为8-40MPa(80-400巴),优选15-20MPa(150-200巴)并且温度为35-200°C,优选50-200°C,更优选160-200°C或140-160°C。在这种情况下,优选地,搅拌通常为10-100trs/min(或“rpm”,对应“round per minute”,即“每分钟转数”),优选地为10-50trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟),优选0.4-0.6MPa/min(4-6巴/分钟),并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟),优选0.2-0.3MPa/min(2-3巴/分钟)。

[0080] 提取步骤(1)期间的搅拌有利地改善了流体相在木质纤维素材料内的分散并因此改善了提取,无论是静态模式还是动态模式。它可以通过机械或波动作用如声波作用来进行。

[0081] 提取步骤(1)还可以通过如下方式进行:在动态模式或静态模式下使用亚临界相的水,持续0.5-4小时,压力为1.2-25MPa(12-250巴),优选为1.2-20MPa(12-200巴)并且温度为60-180°C,优选120-180°C。在这种情况下,搅拌通常为10-100trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟)。

[0082] 提取步骤(1)还可以通过如下方式进行:在动态模式或静态模式下使用超临界相的异丙醇或叔丁醇,持续0.5-8小时,压力为4-8MPa(40-80巴)并且温度为185-275°C。在这种情况下,搅拌通常为10-100trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟)。

[0083] 超临界或亚临界相中的流体可包含至少一种被称为助溶剂的少数溶剂。该助溶剂是以少量添加的液体化合物,并且可与所述流体混溶。该助溶剂通常用于改善主要溶剂对待溶解的一种或多种物质的溶剂化能力,并改善木质纤维素材料的溶胀/膨胀。助溶剂的存在因而对于优化提取步骤(1)来说是特别有利的。

[0084] 该超临界或亚临界相流体优选选自:

[0085] -超临界相二氧化碳CO<sub>2</sub>,优选与至少一种极性助溶剂混合,该极性助溶剂选自二噁烷、水、甲醇、乙醇、乙酸、丙酮及其混合物;

[0086] -至少一种超临界相醇,所述醇选自t-丁醇(或叔丁醇;IUPAC名称为2-甲基丙-2-醇)和异丙醇(IUPAC名称为丙-2-醇);

[0087] -亚临界相乙醇、丙酮或甲醇,优选与水混合,所述水作为助溶剂,还更优选少量;

[0088] -亚临界相水,优选与至少一种碱或至少一种酸混合,所述碱例如是氨、氢氧化锂(LiOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钙(Ca(OH)<sub>2</sub>)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),所述酸例如是甲酸和乙酸。

[0089] 还要提及用于与亚临界相水混合的碱或酸的助溶剂。

[0090] 该助溶剂可以并且优选应当存在(如上所述)于超临界或亚临界相的流体中。然而,其可独立于旨在被置于超临界或亚临界相的流体而被引入到实施提取步骤的反应器中。它也可以与旨在被置于超临界或亚临界相的流体同时地被引入或者与其混合。

[0091] 根据本发明特别优选使用碳足迹最小的流体,例如水或二氧化碳。在这种情况下,在使用二氧化碳的情况下在超临界相中或在使用水的情况下在亚临界相中至少一种助溶剂的存在是特别有利的,因为这可以改善提取条件。

[0092] 因此,在使用超临界相CO<sub>2</sub>的情况下,助溶剂的添加可以改善超临界相流体的极性,并且因此改善木质素(其为极性)在流体相(非极性)中的溶解性,以及纤维素的大原纤维的膨胀。

[0093] 在使用亚临界水的情况下,起助溶剂作用的碱或酸的添加可以改善木质素的溶解和纤维素的大原纤维的溶胀/膨胀。

[0094] 二氧化碳的超临界坐标是相对平缓的,也就是说超过31°C和7.4MPa(74巴)。超临界相的二氧化碳是特别优选的,因为它对提取非极性化合物来说具有良好的溶剂能力,它的高偶极矩使得其能够溶解某些弱极性化合物,并且助溶剂、优选极性助溶剂在其中的任选添加使得能够改善极性分子在这种超临界相流体中的溶解。

[0095] 水的亚临界坐标低于374.3°C和22.1MPa(221巴)。使用亚临界水进行提取的优点尤其在于:不经过干燥步骤就使用潮湿的木质纤维素材料,使用绿色溶剂,通过改善选择性来限制副产物的提取,以及实施提取步骤时不添加化学溶剂来除去在环境温度和压力下弱水溶性的成分。此外,亚临界水是适用于纤维素的最佳溶剂之一,因为它对纤维素的大原纤维具有溶胀/膨胀作用,并溶解弱极性化合物,这有利于提取目标组分(归因于这些改性的性能)。

[0096] 乙醇的亚临界坐标低于301°C和6.1MPa(61巴)。丙酮和甲醇的亚临界坐标分别低于235°C和4.6MPa(46巴),以及低于239.3°C和8.1MPa(81巴)。

[0097] 异丙醇的超临界坐标分别为5.3MPa(即53巴)和235°C。叔丁醇的超临界坐标为3.9MPa(即39巴)和233°C。这些超临界相醇中的一种或另一种的使用对于木质素的水解产物的增溶是有利的,这有助于其随后的提取。

[0098] 提取步骤(1)的超临界或亚临界相流体特别优选为超临界相二氧化碳(CO<sub>2</sub>),其与水 and 乙醇(作为助溶剂)以下述比例的混合物混合:5%水-95%乙醇至95%水-5%乙醇,优选30%水-70%乙醇至70%水-30%乙醇,还更优选等于约50%水-50%乙醇(以%体积计)。

[0099] 根据本发明的一种变化形式,提取步骤(1)还在至少一种酶的存在下进行,所述酶选自自由以下物质形成的组(或选自):漆酶、木质素过氧化物酶(LiP)、锰过氧化物酶(MnP)和木聚糖酶,所述酶存在于超临界或亚临界相流体中。优选地,所述超临界或亚临界相流体则

还包含至少一种催化剂,所述催化剂选自2,2'-连氨基-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(或ABTS)、1-羟基苯并三唑(HBT)、N-羟基邻苯二甲酰亚胺(HPI)、N-羟基-N-苯乙酰胺(NHA)、(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基(TEMPO)、紫尿酸及其混合物。

[0100] 因此将其称作通过酶处理的提取。在这种情况下,酶被用作提取催化剂,因为它能够促进材料内的木质素的降解。酶通常由被称为运载流体的流体输送,该流体通常是旨在处于超临界或亚临界相的流体。该酶通常处于溶液中。“溶液”是指溶质溶解在溶剂中的混合物,该溶质是固体、液体或气体形式的化学成分,而该溶剂是液体化学成分。该运载流体本身可以由另一种通常是可混溶的流体输送,该另一种流体可以是旨在处于超临界或亚临界相的流体,具有不同的特性,它们整体因而通常形成复合体系,例如胶束或两相的复合体系。

[0101] 通过酶处理的提取步骤(1)通常在单个步骤中进行,最通常地通过将酶与材料一起放置并通过直接引入旨在处于超临界相的流体来进行。在这种情况下优选地,预先进行材料的预处理步骤以备用于酶处理。不希望受限于任何理论,本申请人认为该预处理步骤用于从木质纤维素材料中驱除空气和水,从而使酶在随后的步骤中更好地渗透。这种预先步骤可以是如下的预处理步骤:该预处理步骤使用至少一种超临界或亚临界相流体,在静态或动态模式下,在压力为0.8-40MPa(8-400巴)、温度为32-200°的条件下,持续15分钟至72小时。

[0102] 该酶处理步骤通常根据上述提取步骤(1)的操作条件进行,重要的操作参数之一此外是酶的性质和浓度以及任选的催化剂如HBT的性质和浓度。

[0103] 该酶处理步骤使得能够在包含酶的溶液中提取木质素和其它可能溶解并存在于木质纤维素材料中的化合物,该溶液在提取结束时可被回收,无论是静态模式还是动态模式。

[0104] 尽管这不是其主要目的,但在提取步骤(1)中进行的部分脱木质素可任选地用于除木质素之外还提取木质纤维素材料的其他组分,例如可提取物。

[0105] 从木质纤维素材料中提取的木质素的量主要取决于处理的操作条件(主要是模式、持续时间、温度、压力、任选的搅拌、加压速度和减压速度、在酶存在下的酶浓度以及是否使用催化剂如HBT)。但其也取决于所涉及材料的性质,例如取决于它是针叶木材、阔叶木材或是一年生禾本科植物。

[0106] 因此,在木质纤维素材料是针叶木材的情况下,在结构中存在的木质素的通常50-85%重量、优选50-75%重量在提取步骤(1)期间被提取。相反,在木质纤维素材料是阔叶木材的情况下,在结构中存在的木质素的通常40-60%重量、优选45-55%重量在提取步骤(1)期间被提取。本领域技术人员能够根据所涉及的结构和木质纤维素材料的性质来调适步骤(1)的进行。

[0107] 在实践中,旨在处于超临界相的流体通常被引入到包含木质纤维素材料结构的合适反应器(最通常是高压单元(cellule))中,以达到能够使这种流体处于超临界或亚临界相所需的温度和压力条件。

[0108] 根据本发明,“高压单元”是指能够承受高压和高温并且可以在其中进行超临界或亚临界相提取的单元或容器。

[0109] 当静态进行提取步骤(1)时,助溶剂(如果存在的话)通常与木质纤维素材料的结

构同时引入高压室中。

[0110] 当提取步骤(1)以动态模式进行时,与连续引入旨在处于超临界或亚临界相的流体平行地,通常将任选存在的助溶剂连续引入到高压单元中。

[0111] 在该提取步骤(1)时,超临界相流体在木质纤维素材料内扩散并因而溶胀和膨胀该材料的纤维素的大原纤维,同时部分溶解木质素。这导致低分子量木质素片段的产生以及它们在任选与助溶剂混合的超临界或亚临界相流体中的溶解。有机助溶剂的存在(例如在超临界相二氧化碳情况下的乙醇/水混合物)会促进这些作用。

[0112] 在这个提取步骤(1)结束时,超临界或亚临界相流体通常以受控方式从该高压单元中排出,典型地借助于受控减压以免损坏木材的结构,并回收含有木质素的提取物。有利地,如此处理的木质纤维素材料保持足够的木质素以保持其结构以及其化学、机械和光学性能。

[0113] 从木质纤维素材料的结构中提取的溶解的木质素在本发明方法中起着至关重要的作用。如上所述,在提取步骤(1)期间,其他化合物可以从木质纤维素材料中溶解和提取,或者甚至简单地提取。

[0114] 根据本发明的方法,在提取步骤(1)的流体中回收的溶解的木质素通常是纯的,因为处于超临界或亚临界相的流体有利地在提取时保留了木质素而不进行化学改性。这种溶解的木质素优选被用在木质素的增值方法中,通常是在工业方面,以用于制造建筑材料、航空用材料、包装材料、生物燃料、药物化合物、和/或优选或化学化合物。因而可以使用木质素以用于使其在以下方面增值:碳纤维(通过芳香族组合),纤维混凝土,包装,生物燃料(通过甲烷化),药物,以及化学组分(特别是阿魏酸)和调味剂(香草醛),而且还可用于具有更高附加值的应用,例如提取芳香族分子作为各种化学领域中的基础合成子(聚合物,前体合成等)。木质素也可以通过不同的浆料(例如牛皮纸浆,纸浆,碱性浆料或亚硫酸盐浆料)而被用在包装领域中。这赋予了本发明方法以生态方法(或“绿色”方法)的特性,尽可能地避免了产生不可再循环利用的废料。

[0115] 根据在文件中所设想的,在本发明的范围内还可进行从提取步骤(1)的流体提取的木质素在如下的各种各样的领域中的应用:

[0116] -生物精炼(燃烧产物,合成气,生物乙醇);

[0117] -生物化学特性产品(芳香族衍生物,例如香草醛,苯,二甲苯,DMBQ(2,6-二甲氧基-1,4-苯醌),丁香醛,丁香醇,香草酸,芥子酸,对羟基苯甲醛,3-乙基苯酚,2-甲基苯酚,3-甲氧基儿茶酚,阿魏酸;气体如二氧化碳,一氧化碳,甲烷或甲醇);

[0118] -特性化合物(低质量或中等质量的碳纤维,用于以下的应用中:航空航天,汽车,摩托车,飞机,风力发动机,制动器或钓鱼竿;沥青用添加剂;水泥用添加剂;以及乳化剂);和

[0119] -各种各样的材料(塑料产品如酚醛树脂,环氧树脂,木质素-聚氨酯泡沫;橡胶产品如木质素-聚氨酯弹性体涂料;粘合剂产品;用于压制木料类型的木材板的产品;动物营养产品如片剂或粘结剂;易燃产品如火柴或烧烤用液体)。

[0120] 同样,除木质素以外的提取的化合物优选被用在增值方法中,例如功能或芳香族分子或糖的增值方法,通常是在工业上。对于这些应用中的某些应用来说,这些提取的化合物在其于所述应用中使用之前必须经过后处理步骤,例如纯化和/或分馏。

[0121] 任选的中间官能化步骤

[0122] 位于提取步骤(1)和填充步骤(2)之间的任选的中间官能化步骤的目的在于调节脱木质素的木质纤维素材料的化学和物理性能,尤其是亲水性或疏水性,目的是改善填充步骤(2)甚至修整步骤(3)。这是因为,这种官能化使得能够增加去木质素的木质纤维素材料对填充化合物的亲和性,分别为亲水性或疏水性,并且因而改善在填充步骤(2)中填充化合物与木质纤维素材料的成分的接枝性能。此外,该官能化通常使得能够改善木质纤维素材料的机械性能并且使其对环境湿度不太敏感。

[0123] 该官能化步骤因而可以是羟基活化步骤或氧化步骤。“羟基活化”在本文中是指在有机共反应剂存在下的任何反应,该有机共反应剂具有足够的亲电功能以使得能够在该共反应剂的碳原子和羟基的氧之间产生C-O键。该官能化还可包括适合于优化填充步骤(2)的作用的任何其他处理。

[0124] 该官能化步骤可通过传统方式(也就是说,既不在超临界相也不在亚临界相)进行,或者优选地,在超临界或亚临界相进行。“传统方式”是指主要使用至少一种有机溶剂(最常通过浸泡或浴)。

[0125] 超临界或亚临界相流体通常使得填充化合物可溶于超临界或亚临界相流体。

[0126] 因此,在中间官能化步骤中使用的超临界或亚临界相流体优选选自:

[0127] -超临界相二氧化碳CO<sub>2</sub>,优选与至少一种极性助溶剂混合,该极性助溶剂选自二噁烷、水、甲醇、乙醇、乙酸、丙酮及其混合物;

[0128] -亚临界相水,优选与至少一种碱或至少一种酸混合,所述碱例如是氨、氢氧化锂(LiOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钙(Ca(OH)<sub>2</sub>)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),所述酸例如是甲酸和乙酸。

[0129] 使用这些流体的操作条件是在提取步骤(1)中针对这些流体指出的操作条件,即该中间步骤通过如下方式实施:

[0130] -在动态模式或静态模式下使用超临界相的二氧化碳(CO<sub>2</sub>),持续1-72小时,优选2-72小时,压力为8-40MPa(80-400巴)并且温度为35-200℃,优选50-200℃。在这种情况下,优选地,搅拌通常为10-100trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟);

[0131] -在动态模式或静态模式下使用亚临界相的水,持续0.5-4小时,压力为1.2-25MPa(12-250巴),优选为1.2-20MPa(12-200巴)并且温度为120-180℃。在这种情况下,搅拌通常为10-100trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟)。

[0132] 还更优选地,该官能化通过超临界途径通过如下方式进行:更特别地在静态模式或动态模式下使用超临界相的二氧化碳(CO<sub>2</sub>),压力为8-20MPa(80-200巴),温度为32-200℃,在搅拌下(速度典型地为10-100trs/min),存在或不存在助溶剂如乙醇,并且持续时间为0.5-4小时。在这种情况下,在官能化步骤期间优选控制流体的加压速度和减压速度:它们则分别为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)和0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟)。

[0133] 木质纤维素材料通过甲基化、羧甲基化和/或羟丙基化的酯化和醚化通常是根据本发明的官能化。本领域技术人员可以实施它们。

[0134] 该酯化可以是纤维素的C2、C3和C6位上的羟基与溴代异丁酸酯溴化物类型的酰卤

衍生物的反应,或者是酸酐环如琥珀酸酐、马来酸酐或戊二酸酐的开环。羧甲基化是纤维素与酸酐如乙酸酐反应的特定情况,其使纤维素能够被乙酸酯官能化并由此形成乙酸纤维素。

[0135] 该醚化可以是纤维素的羟基与有机卤化物类型的化合物如炔丙基溴、三苯甲基氯或表氯醇(épichloridrine)的反应。该醚化也可以通过打开环氧基团来进行,所述环氧基团例如是环氧丙烷(IUPAC名称为2-甲基环氧乙烷)、1,2-环氧丁烷(IUPAC名称为2-乙基环氧乙烷)、1,2-环氧戊烷(IUPAC名称为2-丙基环氧乙烷)、2,3-环氧(丙基)苯(IUPAC名称为(苯基甲基)环氧乙烷)、三甲撑氧(IUPAC名称为氧杂环丁烷)、缩水甘油(IUPAC名称为环氧乙基甲醇)。

[0136] 优选地,脱木质素的木质纤维素材料的官能化的目的在于通过氧化处理将亲水性官能团引入到纤维素的原纤维上。这种氧化处理可以特别地通过用臭氧、过氧化氢或(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基(或TEMPO)、优选用臭氧或TEMPO通过传统、超临界或亚临界途径的处理来进行。

[0137] 该官能化步骤的优选情况是通过使用超临界相臭氧来处理由提取步骤(1)获得的木质纤维素材料。在一种示例性实施方案中,液体形式的臭氧被蒸发并且然后在 $-196^{\circ}\text{C}$ 下在高压釜中冷凝,然后将其缓慢加热至环境温度(约 $20^{\circ}\text{C}$ ) (即典型地以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ (即3小时36分钟)至 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ (即43分钟)升温)。装有臭氧的高压釜然后以流体(例如在 $\text{CO}_2$ 的情况下)供应,以达到1MPa(10巴)的压力。然后将 $\text{CO}_2/\text{O}_3$ 混合物转移到高压单元中,该高压单元包含由提取步骤(1)获得的脱木质素的木质纤维素材料。然后将该高压单元加压(即置于压力下)以达到预定的特定工作压力。该高压单元然后被加热并再次供应旨在处于超临界或亚临界相的流体(如 $\text{CO}_2$ ),以达到期望的压力和温度,并且使所述流体处于超临界或亚临界相。在持续时间例如为2小时的这个官能化步骤结束时,将该高压单元减压(也就是说使其回到环境气压),这使得能够回收如此处理的脱木质素的材料。

#### [0138] 填充步骤(2)

[0139] 填充步骤(2)是这样的一个步骤:在该步骤的过程中进行由填充化合物对部分脱木质素的或者任选官能化的部分脱木质素的结构填充,也即使填充化合物渗入到部分脱木质素的或者任选官能化的部分脱木质素的结构中。

[0140] 它可在一个或多个子步骤中进行。该填充化合物通常必须具有通过化学或物理化学锚定与结构内仍然存在的木质纤维素材料的纤维相结合的性能。

[0141] 填充步骤(2)可以以至少一系列的至少两个相继的子步骤来进行,每个子步骤通过例如以每个子步骤中填充相同流体或不同流体来进行,或者通过在子步骤过程中逐渐增加相同填充化合物流体的浓度来进行。

[0142] 填充条件的设定在本领域技术人员的能力范围内。

[0143] 填充步骤(2)可以通过如下方式进行:在真空下或在压力下通过RTM(代表“Resin Transfer Molding(树脂传递模塑),即“Moulage par injection de résine à basse pression”)或RTM Light(表示“减轻的”)类型的技术来注射填充化合物,通过RIFT(代表“Resin Infusion under Flexible Tooling(柔性工具树脂渗透法)”,其可被译为“infusion de résine par outillage flexible”)类型的技术渗透填充化合物,利用在真空下或在压力下的工艺或在反应器、高压釜或真空炉中使用超临界相的工艺或者通过在槽

中或本领域技术人员已知能够进行这种步骤的其它任何设备中浸湿。

[0144] 可推荐交替进行至少一个真空阶段的子步骤和至少一个压力阶段的子步骤,以很好地浸渍木质纤维素材料。这是因为,由于如此产生的压力差,这种交替有利于填充化合物渗入到材料内。

[0145] 根据本发明的一种特别优选的实施方案,填充步骤(2)借助于处于超临界或亚临界相的流体进行,所述流体可包含如步骤(1)所述的助溶剂。在这种情况下称作“浸渍”而不是填充。在这种情况下,填充步骤(2)通常在高压单元中在至少一种在其中溶解有填充化合物的超临界或亚临界相流体的存在下进行。

[0146] 超临界或亚临界相流体可选自根据提取步骤(1)使用的流体。但在此,一个重要的参数是填充化合物在超临界或亚临界相流体中的溶解度。

[0147] 因而,步骤(2)中使用的超临界或亚临界相流体优选选自:

[0148] -超临界相二氧化碳 $\text{CO}_2$ ,优选与至少一种极性助溶剂混合,该极性助溶剂选自二噁烷、水、甲醇、乙醇、乙酸、丙酮及其混合物;

[0149] -至少一种超临界相醇,所述醇选自t-丁醇(或叔丁醇;IUPAC名称为2-甲基丙-2-醇)和异丙醇(IUPAC名称为丙-2-醇);

[0150] -亚临界相乙醇、丙酮或甲醇,优选与水混合,所述水作为助溶剂,还更优选少量;

[0151] -亚临界相水,优选与至少一种碱或至少一种酸混合,所述碱例如是氨、氢氧化锂( $\text{LiOH}$ )、氢氧化钾( $\text{KOH}$ )、氢氧化钙( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ),所述酸例如是甲酸和乙酸。

[0152] 该助溶剂可以并且优选应当存在(如上所述)于超临界或亚临界相的流体中。然而,其可独立于旨在被置于超临界相的流体而被引入到实施填充步骤的反应器中。它也可以与旨在被置于超临界相的流体同时地被引入或者与其混合。

[0153] 这些流体的使用操作条件通常如下所示:

[0154] -或者,在动态模式或静态模式下使用超临界相的二氧化碳( $\text{CO}_2$ ),持续2-72小时,压力为8-40MPa(80-400巴)并且温度为50-200 $^{\circ}\text{C}$ 。在这种情况下,优选地,搅拌通常为10-100trs/min(对应“round per minute”,即“每分钟转数”),加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟);

[0155] -或者,在动态模式或静态模式下使用亚临界相的水,持续0.5-4小时,压力为1.2-25MPa(12-250巴)并且温度为120-180 $^{\circ}\text{C}$ 。在这种情况下,搅拌通常为10-100trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟);

[0156] -或者,在动态模式或静态模式下使用亚临界相的乙醇、丙酮或甲醇,持续0.5-4小时,压力为0.5-4.5MPa(5-45巴)并且温度为40-230 $^{\circ}\text{C}$ 。在这种情况下,搅拌通常为10-100trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟);

[0157] -或者,在动态模式或静态模式下使用超临界相的异丙醇或叔丁醇,持续0.5-8小时,压力为4-8MPa(40-80巴)并且温度为185-275 $^{\circ}\text{C}$ 。在这种情况下,搅拌通常为10-100trs/min,加压速度通常为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)并且减压速度通常为0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟)。

[0158] 还更优选地,填充步骤(2)通过超临界途径通过如下方式进行:更特别地使用超临界相的二氧化碳(CO<sub>2</sub>),条件是压力为8-40MPa(80-400巴),温度为32-200°C,在搅拌下(速度典型地为10-100trs/min),并且存在或不存助溶剂如乙醇。在这种情况下,在填充步骤(2)期间优选控制流体的加压速度和减压速度:它们则分别为0.5-1MPa/min(5-10巴/分钟)和0.2-0.5MPa/min(2-5巴/分钟)。

[0159] 根据一种特别优选的实施方案,填充步骤(2)在至少一种在其中溶解有填充化合物的超临界或亚临界相流体的存在下进行。因此,部分脱木质素并且任选官能化的木质纤维素材料的结构被这种流体混合物浸渍。为此,使用给定体积的填充化合物以确保在高压釜中填充该结构。此体积的确定考虑了存在于木质纤维素材料的空穴中的氧气的去除以及在置于真空和/或加热的情况下化合物的可能转化。

[0160] 根据将在实施例中解释的实施方案之一,旨在被置于超临界或亚临界相的流体被引入到饱和器类型的容器中,在该容器中预先引入至少一种填充化合物,以便在其中流体处于超临界或亚临界相的操作条件下随后溶解该填充化合物。

[0161] 根据本发明,“饱和器”是指一种单元(或反应器),其耐受相当高的压力和温度,并且其使得能够在超临界或亚临界相流体中完全溶解底物(例如助溶剂)。

[0162] 超临界或亚临界相流体然后被引入到预先装有脱木质素的木质纤维素材料的结构和填充化合物的高压单元中,以进行在液体共聚物或聚合物中部分脱木质素的结构的填充步骤(2)(其在这种情况下是浸渍)。

[0163] 根据本发明的处理方法的填充步骤(2)可基本上根据以下指出的两种实施方案来进行,这两种方案中的每一种优选在超临界或亚临界相流体的存在下进行。可以根据所使用的木质纤维素材料来调适这两种方案。

[0164] 因此,根据填充步骤(2)的第一实施方案,该填充化合物是聚合物或共聚物,无论配制与否,最常见地在与木质纤维素材料的结构接触之前沉积在饱和器类型的容器中,以促进其在旨在置于超临界或亚临界相的流体中的溶解。

[0165] 优选采用热塑性的聚合物或共聚物,在该情况下填充步骤(2)的温度通常高于这种聚合物或共聚物的玻璃化转变温度。在这种情况下,修整步骤(3)在于在低于聚合物或共聚物的玻璃化转变温度的温度下静置。这假定该聚合物或共聚物的玻璃化转变温度高于修整步骤(3)的温度。

[0166] 优选地,该聚合物或共聚物选自聚丙烯酸酯,聚酰胺(例如来自DuPont的 **Nylons**<sup>®</sup>),聚酯,含氟聚合物(例如来自DuPont的 **Teflon**<sup>®</sup>),聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚苯乙烯,聚(苯醚),聚(氯乙烯),聚(偏二氯乙烯),聚碳酸酯,聚(乳酸),聚醚砜,聚醚酰亚胺,聚芳醚酮,无机或有机溶胶-凝胶材料,例如Ormosil(表示“有机改性二氧化硅”或“有机改性硅酸盐”,也即以有机的方式改性的硅酸盐或二氧化硅)聚合物,有机硅及其组合;以及未在上面列出并且由第二实施方案的单体(其清单在下文给出)获得的聚合物和共聚物。

[0167] 纤维素、淀粉、多肽、蛋白质以及衍生自这些化合物的聚合物如乙酸纤维素或乙酸淀粉(配制或未配制)均可被用在这种实施方案中。

[0168] 填充步骤(2)的填充化合物也可以是通常从热固性聚合物(例如环氧树脂)和/或从热塑性聚合物(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯或高密度聚乙烯)获得的类玻璃高分子(vitrimère)。

[0169] 根据本发明,可认为类玻璃高分子是形成填充步骤(2)的第一实施方案的一部分的聚合物。

[0170] 根据本发明,“类玻璃高分子”是指一种新类别的有机材料,其可以被视为聚合物。因而,类玻璃高分子是一种轻而坚固的聚合物,其一旦硬化则可以像玻璃一样进行再熔和再模塑,同时具有优于玻璃的机械性能。它因此结合了热塑性化合物的品质(可以再熔和再模塑并因此可循环利用)以及热固性化合物的品质(其具有良好的机械、化学和热性能,但无法再利用)。

[0171] 所述类玻璃高分子可例如通过二氧杂硼烷(含有与2个氧原子相连的硼原子的化合物)与在其骨架中仅包含碳-碳化学键的聚合物(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)或聚苯乙烯)之间的易位反应获得,不需要添加催化剂,温度为约60°C的中等温度。

[0172] 这种反应通常是快速而有效的,所获得的化合物具有优于起始聚合物的化学、机械和热性能。它不需要催化剂,这构成了真正的经济和生态优势。

[0173] “易位(métathèse)”是指原子之间的键的改变,从形式上导致其中不同类型的键实际上在数量和性质上与起始化合物相同的化合物。

[0174] 根据填充步骤(2)的第二实施方案,填充步骤(2)的填充化合物是在填充步骤(2)的压力和温度条件下存在于单体溶液或单体配制剂中的可聚合单体。

[0175] 优选地,填充步骤(2)的填充化合物是在填充步骤(2)的压力和温度条件下存在于可聚合单体溶液中的单体,所述单体溶液还包含至少一种催化剂。这种可聚合单体通常导致获得热塑性(聚合物)或热固性(聚合物)。

[0176] 该填充化合物因而可以包含单体溶液或者甚至单体配制剂形式的单体。单体溶液和配制剂可以是本领域技术人员已知的市售产品。

[0177] 通常建议避免所使用的填充化合物具有产生挥发性副产物的风险和/或不与复合材料结构相结合。

[0178] “单体溶液”被理解为是指一种或多种单体的混合物,具有或不具有活化这些单体的聚合的试剂。

[0179] 特别优选地,填充步骤(2)在其中溶解有包含填充化合物的单体溶液的超临界或亚临界相流体的存在下进行。因此,部分脱木质素且任选官能化的木质纤维素材料的结构被这些流体浸渍。

[0180] “单体配制剂”被理解为是指包含至少一种额外化合物的单体溶液。这种额外化合物通常选自低聚物、聚合物、共聚物(其涉及热塑性材料),或者伴有至少一种硬化剂的预聚物和预共聚物(对于热固性材料来说)。这种额外化合物也可以是使得聚合能够进行的试剂,例如引发剂(例如生物来源的引发剂,例如表氯醇,羧酸,胺,及其混合物),催化剂,优选可通过辐射热活化或降解,填料,表面活性剂,聚合抑制剂或阻滞剂,或链转移剂或这些化合物的混合物。

[0181] 通常,填料(如果存在的话)是有机填料或矿物填料。矿物填料通常选自氧化铝,粘土,碳粉,玻璃珠,金刚石,石膏,石灰石,云母,珍珠岩,石英,砂,滑石,二氧化硅,钛及其混合物,优选选自粘土,金刚石,玻璃珠,石膏,石灰石,云母,珍珠岩,石英,砂,滑石及其混合物。矿物填料可以被官能化以增加其在填充单体配制剂中的分散和稳定性。为此目的还可以添加至少一种表面活性剂。

[0182] 选择催化剂以便优选催化自由基聚合反应。如本领域技术人员所知,这种选择除了单体以外通常取决于聚合方式及其控制。

[0183] 催化剂优选选自式R-N=N-R'的偶氮型化合物,其中R和R'为任选地包含至少一个附加官能团的烷基,例如偶氮二异丁腈,过氧化物,卤代(即含有卤素原子,所述卤素原子是氯、溴、碘或氟)烷基(通常每分子包含1-6个碳原子)化合物,氮氧化物(nitroxides),硫代羰基硫代化合物及其混合物。但也可以考虑本领域技术人员已知的任何其它催化剂,例如过氧化酮,过氧化氢,过氧缩醛,氢过氧化物,二烷基过氧化物,二酰基过氧化物,过氧酯,过氧二碳酸酯,如过氧化苯甲酰,过氧化甲乙酮,氢过氧化枯烯,过硫酸钾,过氧新癸酸叔丁酯,过氧新戊酸叔丁酯,过氧-2-乙基己酸叔丁酯,过氧异丁酸叔丁酯,1,1-双-叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷,过氧月桂酸叔丁酯,过氧间苯二甲酸叔丁酯,过氧乙酸叔丁酯,过氧苯甲酸叔丁酯,过氧化二异丙苯,二叔丁基过氧化物及其混合物。

[0184] 根据填充步骤(2)的这种第二实施方案,填充步骤(2)的单体溶液或单体配制剂还可以包含至少一种增塑剂,其可以是旨在降低填充化合物的粘度并由此有利地使得填充化合物更好地渗入材料的木质纤维素结构内的溶剂、低聚物甚至填料。

[0185] 如果增塑剂是溶剂,则通常对其的选择使得它在环境温度下大部分蒸发,以限制复合材料结构寿命期间挥发性有机化合物的排放。这是因为,含有挥发性不大的溶剂的单体溶液或单体配制剂的使用在本发明的范围内不是优选的,因为溶剂在木质纤维素材料的结构内的浸渍可导致产生未接枝且被束缚在复合材料结构中的分子,而这种分子会逐渐地释放。如果增塑剂是低聚物,则对其的选择使得其持久地锚定在结构内以避免任何后续的释放。

[0186] 还可以向填充单体配制剂中添加至少一种最终复合材料结构保持剂,例如UV辐射吸收剂。这使得能够改善填充单体配制剂在结构中的稳健性。还可以选择选自以下的这类试剂:发色团化合物如葱醌,基于二苯甲酮或苯并三唑单元的化合物,丙烯酸二苯酯,以及在提取步骤(1)期间提取的化合物的全部或部分,及其混合物。

[0187] 还可添加至少一种阻燃剂、杀真菌剂、杀菌剂或杀虫剂化合物以增强最终复合材料结构的性能。阻燃剂化合物包括三水合铝,三氧化铋,五氧化铋和有机含磷化合物,以及在提取步骤(1)期间提取的化合物的全部或部分,及其混合物。

[0188] 填充单体配制剂还可包含至少一种极性试剂,选自乙醇,乙二醇,甲基醚,N-甲基吡咯烷酮,二噁烷,二甲基甲酰胺,二甘醇,二甘醇二甲醚,吡啶,正丁胺,哌啶,吗啉,4-甲基吡啶,2-甲基吡啶,二乙胺,苯胺,丙酮和甲醇。

[0189] 这种极性试剂的存在有利地使得填充化合物能够更好地渗透到木质纤维素结构内,以及木质纤维素基质的溶胀。这是因为,这些极性试剂的存在干扰了纤维素的氢键,并且因而溶胀/膨胀纤维素的大原纤维,这导致填充化合物的更好扩散。

[0190] 该单体可优选选自石油(称为石油来源)获得的单体,其中包括甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸己酯,甲基丙烯酸辛酯,甲基丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酸2-乙基己酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯;丙烯酸酯如丙烯酸乙酯;邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二烷基酯,其中烷基包含例如1至6个碳原子;腈如丙烯腈;苯乙烯和苯乙烯的衍生物如 $\alpha$ -甲基苯乙烯,氯苯乙烯,苯乙烯,叔丁基苯乙烯,乙烯基甲苯;乙烯基化合物如乙酸乙烯酯,氯乙烯和丙酸乙烯酯;含

有羧基的不饱和化合物如丙烯酸,富马酸,马来酸,甲基丙烯酸;烯属化合物如乙二醇或环氧乙烷;丁二烯;异戊二烯;含有氮原子的不饱和单体如丙烯酰胺,丙烯腈,N-丁氧基二甲基丙烯酰胺,乙烯基吡啶;及其混合物。这些单体通常导致形成热塑性聚合物。

[0191] 还可以提及导致形成热固性聚合物的单体,例如石油来源的化合物,其中包括热固性树脂的前体如环氧树脂的前体,例如衍生自双酚的环氧化物预聚物,如双酚A二缩水甘油醚(法文为BADGE,更为人所知的是其英文首字母缩写DGEBA)或任何双酚环氧化物,以及甲基丙烯酸缩水甘油酯或烯丙基缩水甘油醚,氧杂环丁烷树脂的前体,酚醛树脂的前体,尿素树脂的前体,尿烷树脂的前体,丙烯酸类树脂的前体;及其混合物。在这种情况下,至少一种硬化剂通常存在于填充化合物中。硬化剂可以是本领域技术人员已知的任何热固性树脂的硬化剂,例如脂族胺如异佛尔酮二胺,或环胺,羧酸,酸酐或离子液体。

[0192] 还可以提及生物来源的单体,导致形成热塑性或热固性聚合物,与由石油获得的单体相同或者不同,其中包括单宁如黄烷-3-醇(阿福豆素,没食子儿茶素,儿茶素)和萜烯;白藜芦醇;间苯二酚;甘油和甘油的衍生物如表氯醇,丙二醇的异构体和乙醇酸;糖的衍生物(异山梨醇,山梨糖醇聚缩水甘油醚,海藻糖,D-甘油醛,D-蔗糖,D-赤藓糖,D-阿拉伯糖,D-核糖,D-甘露糖,D-葡萄糖);糠醛的衍生物(通常由半纤维素的酸性解聚产生);马来酸或富马酸的衍生物;乳酸和甲酸的衍生物;由植物油和脂肪体(腰果,红花,油菜籽,亚麻籽,橄榄,大豆,蓖麻油)获得的单体,例如癸二酸(蓖麻),腰果酚(腰果),亚油酸(由亚麻籽获得),斑鸠菊属酸(acide vernonia)(由斑鸠菊属种子获得);羟基烷酸,如衍生自甲酸、乳酸和癸二酸的那些;生物-乙烯(或生物乙烯);生物-乙二醇(或生物乙二醇);生物-丙烯(或生物丙烯);生物-1,4-丁二醇(或生物1,4丁二醇);木质素的衍生物如对苯二甲酸,没食子酸,香草醛;香草醛的衍生物如香草胺,二缩水甘油醚甲氧基氢醌,香草胺三缩水甘油醚;及其混合物,例如由糖和脂肪体的衍生物的组合获得的单体。

[0193] “生物来源(的)”被理解为是限定下述这样的分子:该分子的构成原子的全部或部分(即10-90%,优选10-30%)由来自生物质的资源产生,而不是对化石资源进行人为转化的结果。

[0194] 还可以提及导致形成热塑性或热固性聚合物的混杂生物来源单体,与生物来源单体相同。“混杂生物来源(的)”化合物被理解为是指下述这样的生物来源化合物:该生物来源化合物的结构的一部分已经与其原子不是由来自生物质的资源产生的分子发生反应。

[0195] “X的衍生物(或衍生自X的…)”根据本发明被理解为是指由化合物X通过基本上保持化合物X的同一性(即主要化学结构)的短序列化学反应而合成的化合物,例如增加官能团或提高碳链长度(即碳链的增加)或氧化或还原或亲核取代或开环。

[0196] 还更优选地,填充步骤(2)的单体溶液或单体配制剂、优选单体溶液优选包含至少一种选自以下的单体:

[0197] -由石油获得的单体,其中包括甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸三正丁基锡;邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二烷基酯;腈,如丙烯腈;苯乙烯和苯乙烯的衍生物如叔丁基苯乙烯和氯苯乙烯;乙烯基化合物如乙酸乙烯酯,氯乙烯和丙酸乙烯酯;烯属化合物如乙二醇或环氧乙烷;丁二烯;异戊二烯;及其混合物;和

[0198] -生物来源的单体,其中包括萜烯;甘油,以及甘油的衍生物,其最常见地在与至少

一种选自以下的化合物反应之后获得:表氯醇,丙二醇的异构体和乙醇酸;糖的衍生物;糠醛的衍生物(通常由半纤维素的酸性解聚产生);乳酸和甲酸的衍生物;由蓖麻油生产的单体如癸二酸;羟基烷酸,如衍生自甲酸、乳酸和癸二酸的那些;生物-乙烯(或生物乙稀);生物-乙二醇(或生物乙二醇);生物-丙烯(或生物丙稀);生物-1,4-丁二醇(或生物1,4-丁二醇);木质素的衍生物,如对苯二甲酸;及其混合物;

[0199] 及其混合物。

[0200] 使用生物来源的单体(尤其是如果其可生物降解的话)的优点是在再循环利用寿命结束的复合材料时可对单体进行后续回收,或者促进寿命结束的复合材料的破坏。这因而使得能够获得部分或全部可再循环利用的复合材料,这赋予了根据本发明的方法以可持续发展方法或者甚至生态方法(或“绿色”方法)的特性。

[0201] 根据填充步骤(2)的第二实施方案的一种变化形式,该填充化合物由在木质纤维素材料内例如通过超临界或亚临界相流体输送的两种单体构成。这些单体导致在修整步骤(3)中制造热固性聚合物,其在这种情况下由聚合和交联组成。

[0202] 第二实施方案的实例是填充步骤(2)包括以下的任选步骤:将助溶剂(例如乙醇,优选50%单体-50%乙醇)添加到在其中存在单体溶液的饱和器中的超临界或亚临界相流体中。这种流体/助溶剂/单体混合物然后被引入到高压单元中,该高压单元包含沉积在多孔载体如烧结构件上的脱木质素的木质纤维素材料的结构。该流体相溶解单体溶液,并且包含一种或多种单体的流体相散布在膨胀/溶胀的木质纤维素材料的脱木质素的结构中。单体与木质纤维素材料之间的亲和性促进一种或多种单体在木质纤维素材料内的浸渍和分子分散。高分配系数是优选的,其在一种或多种单体与木质纤维素材料之间具有高亲和性。

[0203] 在这个浸渍步骤结束时,使用减压阀将高压单元缓慢减压,并收集由此填充(或浸渍)的木质纤维素材料,该木质纤维素材料利用一种或多种单元以均匀方式填充并且同时保持其结构及其性能。

[0204] 根据填充步骤(2)的第二实施方案的一种变化形式,该一种或多种单体使得一旦进行聚合,则该聚合物具有与纤维素基本上相同的光学密度。

[0205] 如此获得的聚合物的折射率通常在1.35-1.70的范围内,更特别地在1.44-1.65之间,并且还更特别地在1.52-1.60之间,并且通常取为约1.47、1.53、1.56或1.59,这些值可能在10%左右的范围内变化。在一种不同的实施方案中,它也可以通常在1.40-1.60的范围内,例如大约1.47。

[0206] 修整步骤(3)

[0207] 修整步骤(3)是下述这样的步骤:在该步骤的过程中,由填充步骤(2)获得的填充的部分脱木质素的结构填充化合物被固定在该结构中,这使得能够获得由被引入到纤维素和木质素的网络中的转化的填充化合物的三维网络形成的复合材料结构。该“转化的填充化合物”是从修整步骤(3)获得的化合物。

[0208] 该步骤以各种方式进行,尤其取决于填充步骤(2)的实施方案(第一实施方案和第二实施方案)。它可在一个或多个子步骤中进行。它可按照固定模式或分阶段地进行。

[0209] 当填充化合物包含至少一种单体(通常以填充溶液或配制剂的形式存在)时,这个修整步骤(3)因而是优选通过聚合和/或交联固定填充化合物的步骤。这种聚合和/或交联

尤其以下述这样的方式进行:即在完成修整步骤(3)之后,通过化学、物理或物理化学锚定,木质纤维素材料的纤维还与转化的填充化合物连接。本领域技术人员能够确定其填充溶液的配方,以在修整步骤中获得所需的锚定。

[0210] 当填充化合物是聚合物(其中包括类玻璃高分子)时,这个修整步骤仅包括在大气压和环境温度下回收由填充步骤(2)得到的填充的材料。

[0211] 如前所解释的,术语“锚定”涉及分子键的生成。木质纤维素材料的构造内的聚合物链的结构化通过共价键实现,在这种情况下获得交联的化学网络;或者通过氢键、范德华力类型的弱键或相互作用实现,在这种情况下则获得物理网络;或者通过两种类型的键的混合物实现。

[0212] 填充化合物因此形成聚合物,该聚合物因而可以属于热塑性聚合物族或热固性聚合物族。这样的聚合物可选自丙烯酸类树脂,氨基塑料树脂,邻苯二甲酸二烯丙酯树脂,环氧树脂如Spurr环氧树脂(例如由Sigma-Aldrich公司出售的商品EM300),三聚氰胺树脂,甲基丙烯酸类树脂,氧杂环丁烷树脂,酚醛树脂,聚缩醛树脂,聚酰胺树脂,芳香族和脂族聚碳酸酯树脂,芳香族和脂族聚酯,聚氟化树脂,聚苯醚树脂,聚酰亚胺树脂,芳香族和脂族聚烯烃树脂,聚磺化树脂,苯乙烯树脂和聚氨酯,以及其组合。

[0213] 填充化合物的锚定以各种方式进行,尤其取决于填充步骤(2)的实施方案。

[0214] 因而,当填充步骤(2)根据其第一实施方案进行时,即填充化合物是优选热塑性的聚合物或共聚物或类玻璃高分子时,修整步骤(3)在于将聚合物或共聚物或类玻璃高分子尽可能地固定(或固着)在该结构内以用于后续应用。换句话说,修整步骤(3)在于将所述聚合物或共聚物或类玻璃高分子置于其在所考虑的温度和压力条件下几乎不可能离开该结构的物理状态。这些温度和压力条件基本上取决于复合材料结构所进行的后续应用,即典型地,它是用于外部放置(在这种情况下必须考虑应用位置的气候)还是用于内部放置。通常,这导致置于低于聚合物或共聚物的玻璃化转变温度的温度下。

[0215] 因而,当填充步骤(2)根据其第二实施方案进行时,即填充化合物是存在于单体溶液中的可聚合单体时,修整步骤(3)在于在催化剂的存在下使单体聚合。这通常通过可以设想的任何聚合技术来实施,例如通过热途径、UV途径或等离子体途径。如本领域技术人员已知的,该技术的选择基本上取决于聚合催化剂的性质。

[0216] 例如,该单体溶液包含甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯,比例为一份甲基丙烯酸丁酯对3份苯乙烯,并且修整步骤(3)中存在的催化剂是比例为0.05份的偶氮异丁腈。在这种情况下,修整步骤(3)可通过在以下条件下进行:在15°C至80°C、例如40°C的温度下加热,在真空下或在无氧气氛下,或者在无氧气氛下,持续20至50小时,持续约24小时。

[0217] 当所获得的聚合物或共聚物是热固性聚合物或共聚物时,填充步骤(2)在液体状态下在高于一定温度范围的温度下进行,在该温度范围下建立交联并且所述聚合物或共聚物开始硬化。因此,修整步骤(3)在于在低于聚合物或共聚物的所述温度范围的温度下进行热固性聚合物的来源单体的聚合,然后交联。

[0218] 因此可以几乎同时地进行木质纤维素材料的填充步骤(2)并引发修整步骤(3),该步骤是填充化合物在其中的沉淀。

[0219] 任选的后处理步骤(4)和/或(5)

[0220] 根据本发明,该处理方法还可以包括对从修整步骤(3)获得的结构的施压步骤

(4)。施压步骤(4)典型地在50-250℃、优选80-250℃的温度下、在0.1-2.0Mpa(1-20巴)的压力下进行5-30分钟。

[0221] 这个施压步骤(4)之后可以是对从施压步骤(4)获得的结构的表面修整(或表面处理)步骤(5)。表面修整步骤(5)可典型地通过以下方式进行:通过化学途径,例如借助于乙酸乙酯,或者通过伴随有施压的热途径,在这种情况下施压(4)和表面修整(5)步骤同时进行。这有利地能够使结构表面的不规则变平坦。

[0222] 表面修整步骤(5)也可以在不预先进行步骤(4)的情况下进行。在这种情况下,其可基于利用丙酮或二氯甲烷蒸汽的蒸汽处理来进行。

[0223] 结构

[0224] 通过本发明方法获得的复合材料结构通常有利地是下述这样的结构:该结构具有良好的耐火性,这相对于处理前的木质纤维素材料来说是提高的(由于其密度增加并且由于在其致密化细胞结构中不存在空气-并且因而不存在氧),防腐(由于在其致密化细胞结构中不存在空气,因此不能与环境水分发生反应),相对于处理前的木质纤维素材料来说改善的耐久性,并且其具有相对于处理前的天然木质纤维素材料来说改善的抗压强度和抗弯强度的机械性能。这些性能尤其取决于天然木质纤维素材料以及填充化合物的性质。

[0225] 根据一种优选的实施方案,该复合材料结构大部分甚至几乎全部具有基本上均匀或周期性的折射指数,这取决于天然木质纤维素材料的性质。根据一种实施方案,该复合木质纤维素材料的结构是基本上透明的。但是,它也可以是不透明的。优选地,该复合木质纤维素材料的结构是基本上半透明的。

[0226] “透明”被理解是指视觉均匀物体允许至少90%的入射光通过的能力。这种测量相对于所考虑的环境照明的直射光透射,通过将环境照明的值(以lux表示)与在该结构中通过之后获得的光透射通量的值(以lux表示)进行对比来进行。

[0227] “半透明”被理解是指物体允许5%-90%的入射光通过的能力。半透明物体可不显示是均匀的。在本发明的范围内,木质纤维素材料的部件的某些较少脱木质素的区域可根据天然木质纤维素材料的结构吸收入射光线;而脱木质素更多的区域倾向于看起来更为浅淡并且与较少脱木质素的区域相比更易使光通过。

[0228] “不透明”被理解是指物体由于光在其结构内的吸收或扩散而不允许任何光线通过的能力。天然木质纤维素材料的结构在其常用尺寸上通常是不透明的材料。如果这种结构的厚度被减小到小于500 $\mu\text{m}$ ,则该天然木质纤维素材料处于脆弱且柔性片材的形式,可允许入射辐射通过,并且由此是半透明的(尽管没有进行处理),但是,该材料不具有最终复合材料的其它性能。

[0229] 穿过该材料的光线可能是偏离或不偏离的,可在穿过该结构之后保持或未保持其初始传播方向。这种光学性能有利地通过以下方式获得:由于填充步骤(2)并且通过在修整步骤(3)中材料连续性的产生,将转化的填充化合物的光学指数与木质纤维素材料的结构内确定的纤维素(特别是 $\alpha$ -纤维素)的光学指数进行均匀化。这为该结构提供了额外的光学品质,因为全部或部分入射辐射由于光密度的均匀化而可透过这种复合材料结构。

[0230] 从一定体积的木质纤维素材料的结构开始,光学指数的连续性通常并不是完美的。这是因为,根据天然木质纤维素材料和脱木质素的比率,木质素从木质纤维素材料中的提取根据其各面的平面以及所处的深度而可能是不均匀的,使得脱木质素以及因此的光学

再现显示出不是均匀的。例如,在木材处理的情况下,根据木材的种类,夏季木材和春季木材的区域可能不具有相同的性质或者不能区分。对于某些种类的木材,边材和心材也是如此。因而可能的是,对于某些木材,特别是那些具有年轮(夏季和春季木材交替)的木材,其部分之一、通常是夏季木材不太动辄就进行提取步骤(1)的处理,由此使得在通过步骤(2)和(3)处理之后出现或多或少半透明或透明甚至不透明的区域。相反,就通常化学均匀的更为脆弱的木材种类而言,面对步骤(1)的结构的反应性可以是基本上均匀的,从而使得材料基本上均匀地半透明或透明。通常在复合材料结构上观察光学性能。

[0231] 典型地,复合材料结构包括至少一个至少为2mm并且至多为40cm的维度。此40cm可对应于CLT板的总厚度。这可能不严格对应于根据本发明方法处理前的结构的维度。这是因为,维度变化可由在步骤(1)期间木质纤维素材料的结构的改性方法而导致,例如相对于处理前的木质纤维素材料,引起复合材料的尺寸减小或者变形(轻微扭曲),有或没有优先变形轴。

[0232] 该复合材料结构通常具有比天然木质纤维素材料更高的密度,例如大5%至1000%,优选大10至200%,这个值特别取决于木质纤维素材料、脱木质素的比率和填充化合物的性质。

[0233] 根据本发明方法获得的复合材料结构优选是修整构件、装修构件或结构构件。

[0234] 需要回顾的是,存在三种类型的木材切片:

[0235] -CLR(纵向径向切片)

[0236] -CT(横向切片)

[0237] -CLT(切向纵向切片)。

[0238] 尽管下面的实施例只涉及CT和CLR切片,但根据本发明处理了以上引用的不同类型的可能切片。

[0239] 要注意的是,根据本发明,作为优选切片的横向和纵向切片通常以与该方法类似的方式进行反应。

[0240] 本领域技术人员根据期望的应用来选择根据本发明应优先且处理的切片:作为实例,对于利用改善的机械性能的结构应用来说,CLR切片将是优先的,而对于利用新的光学性能的应用来说,CT切片将是优先的。

[0241] 部件

[0242] 包含根据本发明方法获得的结构的部件可被用在各种各样的外部应用中,在这种情况下,该部件通常选自拱腹,窗框,门和门框,游廊,封檐板,花园棚,平台(例如外部铺板和外部铺面)以及具有木壁板(或木材隔板)的建筑物,城市布置等。另外可选地,该部件可被用在各种各样的内部应用中,在这种情况下,该部件通常选自用于奢侈品的包装元件,造型(或设计)元件,家具元件(例如家具和细木工产品,甚至食品容器如食物碗),汽车内部元件,游艇或喷气式飞机的内部元件,航海元件,运动部件(例如滑雪板),大量消耗的元件或产品(例如太阳镜或电话保护产品),航空元件,以及用于建筑领域的元件。

## 附图说明

[0243] 附图

[0244] 根据附图可以更好地理解本发明,在附图中:

[0245] -图1示意性地表示根据本发明的处理方法的同步步骤；

[0246] -图2示意性地表示用于以静态模式和动态模式实施根据本发明的方法的提取步骤(1)的设备；

[0247] -图3示意性地表示用于以静态模式和动态模式实施根据本发明的方法的填充步骤(2)的设备；

[0248] -图4表示图3的细节；并且

[0249] -图5示意性地表示根据本发明的方法的施压步骤(5)。

[0250] 在附图中，相同的部分由相同的附图标记表示。

[0251] 图1通过一系列的步骤示意性地示出了根据本发明的木质纤维素材料的结构的处理方法，每个步骤由框来表示。所述框之间通过箭头连接在一起，这些箭头指示从一个步骤到下一个步骤的通过。每个框对应于本发明方法中具有相同标号的步骤，应该理解的是，标号4和5是任选步骤，如将所述框连接在一起的虚线箭头所示。

[0252] 因而按顺序可以辨别第一提取步骤1，该步骤针对木质纤维素材料的结构来进行。步骤1以指示的量实现木质素在流体相中的部分溶解和随后从这种结构中排出。

[0253] 这个提取步骤1之后可以是从提取步骤1获得的木质纤维素材料的任选的中间官能化步骤14。因此表示了两种可选方案：从1到2直接通过，导致部分脱木质素的结构，或者从1到2间接通过，也即从1到14、然后从14到2通过，这导致获得部分脱木质素且官能化的结构。

[0254] 从提取步骤1或从中间官能化步骤14获得的部分脱木质素且任选官能化的结构然后在填充步骤2中通过至少一种填充化合物填充(或浸渍)。

[0255] 接下来的步骤是将填充化合物固定在由填充步骤2获得的结构内的步骤3。这使得能够获得由被引入到纤维素和木质素的网络中的转化的填充化合物的三维网络形成的复合材料结构。这个步骤3之后可以是对由修整步骤3获得的结构施压步骤4，任选地，该步骤之后是由步骤4获得的结构表面修整步骤。

[0256] 图2示意性地示出了用于在木质纤维素材料的结构10上实施根据本发明方法的提取步骤(1)的设备6，所述木质纤维素材料是木材，例如山毛榉。设备6使得能够在静态模式中提取又在动态模式中提取。如以下将解释的，这些实施方案中的每一种的实施不需要使用设备6的所有组件。

[0257] 设备6包括高压单元7(用于提取)、分离器33、流体(即CO<sub>2</sub>)储存容器12以及在此用于储存助溶剂的储存容器25，该助溶剂也即是由水-乙醇混合物组成的助溶剂。

[0258] 设备6还包括助溶剂泵27、流体泵18、混合器20、冷却器16和加热器32。冷却器16是换热器，其使得能够通过与其载热流体间接接触来冷却通过其的流体。加热器32是换热器，其使得能够通过与其载热流体间接接触来加热通过其的流体以保持其温度恒定。

[0259] 设备6还包括温度、压力和流量的不同传感器(未示出)。

[0260] 高压单元7包括处于底部位置的能够支撑木质纤维素材料10的结构的烧结构件8和处于顶部位置的烧结构件9。这些烧结构件8和9使木质纤维素材料能够保留在高压单元7内，甚至能够使流体均匀地渗透到高压单元7中。

[0261] 在高压单元7的周围存在双层加热套11，以控制其温度。在静态模式下，双层套11可以由加热器代替。

[0262] 为了实施提取步骤(1),无论是处于静态模式还是处于动态模式,首先将结构10竖直地放置在烧结构件8上的高压单元7中。

[0263] 在静态模式下,在第一周期中,以如下方式向放置有结构10的高压单元7提供助溶剂:容器25中存在的助溶剂通过管道26输送至泵27,然后经由管道28到达混合器20,再通过管道21到达单元7,在该处将其放置在与单元7中存在的结构10接触的位置。在管道21上设有双入口阀49,该双入口阀49能够中断向单元7的助溶剂的供应。在第二周期中,旨在处于超临界或亚临界相并存在于容器12中的流体(在这里其是一瓶CO<sub>2</sub>)通过管道13然后通过管道15被输送到加热器16,然后经由管道17到达泵18,然后经由管道19到达混合器20,然后到达管道21,在该处其加入包含结构10和助溶剂的高压单元7。在静态模式的情况下,混合器20因而仅起到简单管道的作用,交替地供应有助溶剂,然后是流体。

[0264] 最后,包含结构10、助溶剂和流体的高压单元7使用加热套11加热,并对其加压,以达到所需的压力和温度条件,以使流体进入超临界相。该流体溶解助溶剂,然后包含助溶剂45的流体相散布在结构10内并使结构10溶胀,从而实现木质素的增溶。

[0265] 在这个提取步骤结束时,通过三通阀30使高压单元7减压,从而实现木质素的部分提取。然后通过阀23的作用将包含木质素和可能的痕量助溶剂的提取物收集到储存容器55中。因此,管道22将其输送至阀23,然后管道24将其输送至储存容器55。在静态模式下,一种替代方案在于通过管道57收集提取物。

[0266] 由单元7的顶部位置中存在的管道29供应的阀30使得流体能够通过管道54以气态形式排出。

[0267] 在动态模式下,高压单元7以如下方式供应旨在处于超临界相的流体与助溶剂的混合物:容器25中存在的助溶剂通过泵27输送到混合器20。容器12中存在的流体被泵送到混合器20。混合器20获得流体和助溶剂的混合物,该混合物被泵49泵送到单元7中,在该处其与结构10接触。阀30然后被打开,这使得所述混合物通过管道29、阀30、管道31、加热器32和管道57一直循环到分离器33。所述混合物然后通过管道34(其被分为两个管道35和36)、管道36、阀37和管道38一直循环到与之相遇的管道15的上游,并因而到达单元7,因此形成了流体相的循环回路。

[0268] 在这个提取步骤结束时,高压单元7和分离器33被由管道35供应的双通阀39减压。分离器33使得可以通过管道41、阀42、然后是管道43到达储存容器44而回收包含木质素和可能的痕量助溶剂的提取物。该流体通过如下方式被排出:通过管道34,然后是管道35,经由阀39,通过管道40以气体形式离开。

[0269] 在该过程结束时清洁设备6的部件,特别是高压单元7和分离器33以及各种管道。

[0270] 图3和图4示意性地表示用于以静态模式或动态模式实施本发明方法的填充步骤(2)的设备74,图4表示图3的细节(IV)。

[0271] 设备74使得能够在木质纤维素材料的结构10'上进行填充步骤(2),该木质纤维素材料的结构10'已被脱木质素或已被脱木质素并官能化。此结构10'是木材(例如山毛榉)的结构。填充化合物在这里是聚合物。

[0272] 设备74使得能够既在静态模式中填充又在动态模式中填充。如以下将解释的,这些实施方案中的每一种的实施不需要使用设备74的所有组件。

[0273] 设备74包括饱和器(其为高压单元)7'、高压单元60(在其中进行浸渍)、流体(此处

为CO<sub>2</sub>) 储存容器12、以及储存容器25,其在这里交替地用于储存填充化合物,然后储存助溶剂。饱和器7' 与图2的单元7类似,但是只对图2所示的提取步骤起相同的作用,这解释了编号的差别。

[0274] 设备74还包括泵27、泵18、混合器20、冷却器16和加热器32。

[0275] 设备74还包括温度、压力和流量的不同传感器(未示出)。

[0276] 高压单元60包括处于底部位置的能够支撑木质纤维素材料10' 的结构的烧结构件63和处于顶部位置的烧结构件62。这些烧结构件63和62使木质纤维素材料能够保留在高压单元60内,甚至能够使流体均匀地渗透到单元60中。在高压单元60的周围存在双层加热套61,以控制其温度。在静态模式下,双层套61可以由加热器代替。

[0277] 为了实施提取步骤(2),无论是处于静态模式还是处于动态模式,将结构10' 竖直地放置在烧结构件63上的高压单元60中,以进行在高压单元60内的实际填充。在第一周期中,如下向饱和器7' 供应填充化合物:在容器25中存在的填充化合物通过管道26被输送到泵27,然后经由管道28被输送到混合器20,然后通过管道21到达饱和器7'。管道21上存在的阀49使得能够中断对饱和器7' 的填充化合物的供应。

[0278] 饱和器7' 能够使助溶剂在超临界相流体中增溶。

[0279] 在静态模式中,在第二周期中,助溶剂被置于储存容器25中,然后以与填充化合物相同的方式,通过泵27、混合器20、管道21和阀49向饱和器7' 供料,在该处它遇到填充化合物。

[0280] 在第三周期中,旨在处于超临界或亚临界相并存在于容器12中的流体通过管道13然后通过管道15被输送到加热器16,然后经由管道17到达泵18,然后经由管道19到达混合器20,然后到达管道21,在该处其加入包含填充化合物和助溶剂的高压单元7'。

[0281] 在静态模式的情况下,混合器20因而仅起到简单管道的作用,交替地供应有填充化合物、助溶剂、然后是流体。

[0282] 最后,阀30被打开,这使得存在于饱和器7' 中的流体通过管道31、加热器32、然后通过管道57流动到达高压单元60。接着,包含填充化合物、助溶剂和流体的饱和器7' 以及包含结构10' 的单元60分别使用加热套11和加热套61进行加热,并被加压以达到所需的压力和温度条件,使得该流体进入超临界相。超临界相流体将助溶剂和填充化合物溶解,然后,包含填充化合物和助溶剂75的流体相膨胀结构10', 同时散布在其中,如在图4中非常示意性示出的,从而实现该结构被填充化合物75的浸渍。

[0283] 在图4中可以看到,表示超临界相的混合物75由溶解以夹杂物(小圆圈)表示的填充化合物52的超临界相流体53组成。混合物75使结构10' 膨胀,同时散布到内部,并且在减压步骤(未示出)中,一定量的填充化合物保留在结构10' 内。

[0284] 在这个填充步骤结束时,包括饱和器7' 和高压单元60的回路通过双通阀72减压。由管道67(其分为两个管道71和68)然后由管道71供应的阀72使得流体能够经由管道73以气体形式排出。经过脱木质素和填充的木材的结构从高压单元60收集。

[0285] 在动态模式下,包含填充化合物的饱和器7' 以如下方式供应旨在处于超临界相的流体与助溶剂的混合物:容器25中存在的助溶剂通过泵27输送到混合器20。容器12中存在的流体被泵送到混合器20。混合器20形成流体和助溶剂的混合物,其经由泵49被引入到饱和器7' 中。阀30然后被打开,这使得包含助溶剂和填充化合物的流体相通过管道29、阀30、

管道31、加热器32和管道57从饱和器7' 流动到达包含结构10' 的单元60。所述混合物然后通过管道67、管道68、阀69和管道70流动,一直到其达到与之相遇的管道15的上游,并因而到达饱和器7', 因此形成了该流体的循环回路。

[0286] 在这个填充步骤结束时,通过阀72进行减压,并且收集经过脱木质素和填充的木材结构。

[0287] 在静态模式下,在这个填充步骤结束时,阀72使得可以对高压单元60和饱和器7' 减压,并且如果需要,则通过管道73将CO<sub>2</sub>作为气体回收。在静态模式下,另一种可选方案在于通过管道57收集提取物。此外,收集经过脱木质素和填充的木材结构。

[0288] 图5示意性地示出了根据本发明的方法的施压步骤(5)。在这种情况下,复合材料结构48在压制装置(46,47)中被压制,该压制装置(46,47)由两个对称钳口46和47组成,所述两个对称钳口46和47能够在夹住结构48的同时彼此接近,以作为夹钳。在部件46和47的每一个上施加与施加在另一部件上的力相对的轴向力(两个力由箭头表示),从而使它们彼此接近。

### 具体实施方式

[0289] 参考附图,通过以下的实施例将更好地理解本发明。

#### [0290] 实施例

[0291] 以下实施例说明本发明而不限制其范围。

[0292] 实施例1:根据本发明的处理方法,其中步骤(1)在50%水-50%乙醇(体积%)的混合物存在下使用超临界CO<sub>2</sub>以静态模式进行。

[0293] 在图2的设备6中,在静态模式下,对尺寸为17mm×17mm×9mm(I×L×h)的山毛榉横向切割的干燥木材的结构实施根据本发明的处理方法。

[0294] 提取步骤(1)在如下条件下进行:压力为1.76MPa(17.6巴),温度为180℃,一定量的助溶剂50%水-50%乙醇(%体积)并且处理持续时间为2小时。

[0295] 在这个提取步骤(1)结束时,将高压单元(0.5L)减压,并回收木材块以及含有木质素的提取物。

[0296] 如此获得的木质纤维素材料的结构的填充步骤(2)和修整步骤(3)通过图3所示的设备来进行。

[0297] 填充步骤(2)根据其第二实施方案,通过在超临界相中以静态方式浸渍来进行。因此,制备由一份甲基丙烯酸丁酯和三份苯乙烯组成的单体溶液,在此之前使用由硅藻土制成的过滤粉末纯化这些化合物。将该单体溶液与0.05份催化剂(偶氮二异丁腈)混合。

[0298] 溶解在超临界CO<sub>2</sub>中的单体溶液被引入到包含木质纤维素材料结构的高压单元60中。在该填充步骤(2)结束时,通过减压阀72对高压单元60进行减压。回收浸渍有单体的木质纤维素材料的结构。

[0299] 该填充步骤之后是修整步骤(3),在该步骤过程中,由填充步骤(2)获得的填充木质纤维素材料结构的甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯单体在惰性气氛中热聚合(80℃)20-24小时。

[0300] 实施例2:根据本发明的处理方法,其中步骤(1)使用超临界CO<sub>2</sub>在50%水-50%乙醇(%体积)的助溶剂混合物存在下以动态模式进行。

[0301] 在动态模式下并且在水/乙醇助溶剂存在下,通过根据本发明方法的木质素的部分提取步骤来处理尺寸为200mm×90mm×18mm(I×L×h)的山毛榉横向切割的干燥木材的结构(木板)。

[0302] 在2.02MPa(202巴)的压力和118℃的温度的条件下实施提取2小时。通过泵将CO<sub>2</sub>和水/乙醇混合物分别以100g/min和5.34g/min的流量连续引入到高压单元(2L)中。

[0303] 在这个提取步骤(1)结束时,使高压单元减压,并回收木板和含有木质素的提取物。

[0304] 如此获得的木质纤维素材料的结构的填充步骤(2)和修整步骤(3)以与实施例1中所述相同的方式进行。

[0305] 实施例3:根据本发明的处理方法,其中步骤(1)通过超临界和酶方式进行

[0306] 根据本发明,在静态模式下在20MPa(200巴)的压力、165℃的温度和3h持续时间的条件下,用超临界CO<sub>2</sub>预处理尺寸为17mm×17mm×10mm的干燥木材的结构。

[0307] 然后在50℃的温度、48h持续时间和搅拌(100trs/min)的条件下将经过预处理的木质纤维素材料的结构置于含有浓度为5g/L的酶(漆酶)的溶液中。使用缓冲溶液调节酶溶液的pH,以保持其值在4.7至5之间。

[0308] 处理过的木材和提取物(其含有木质素)在酶处理结束时回收,然后在烘箱中干燥以将它们表征。

[0309] 如此获得的木质纤维素材料的结构的填充步骤(2)和修整步骤(3)以与实施例1中所述相同的方式进行。

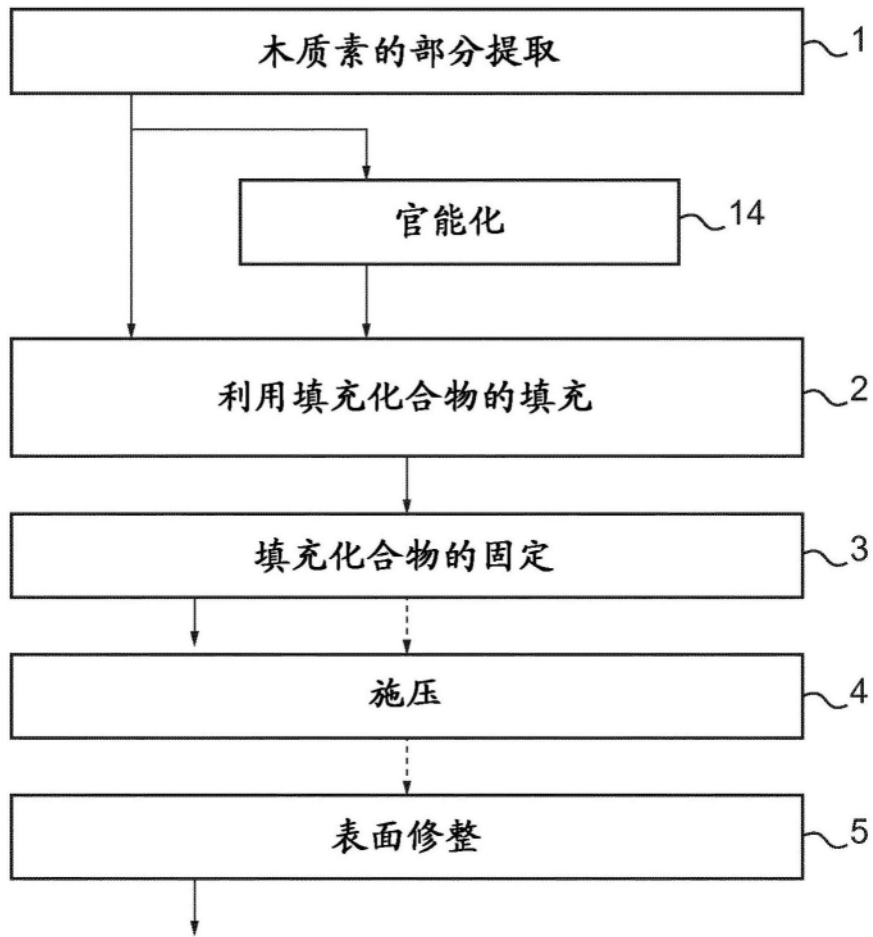


图1

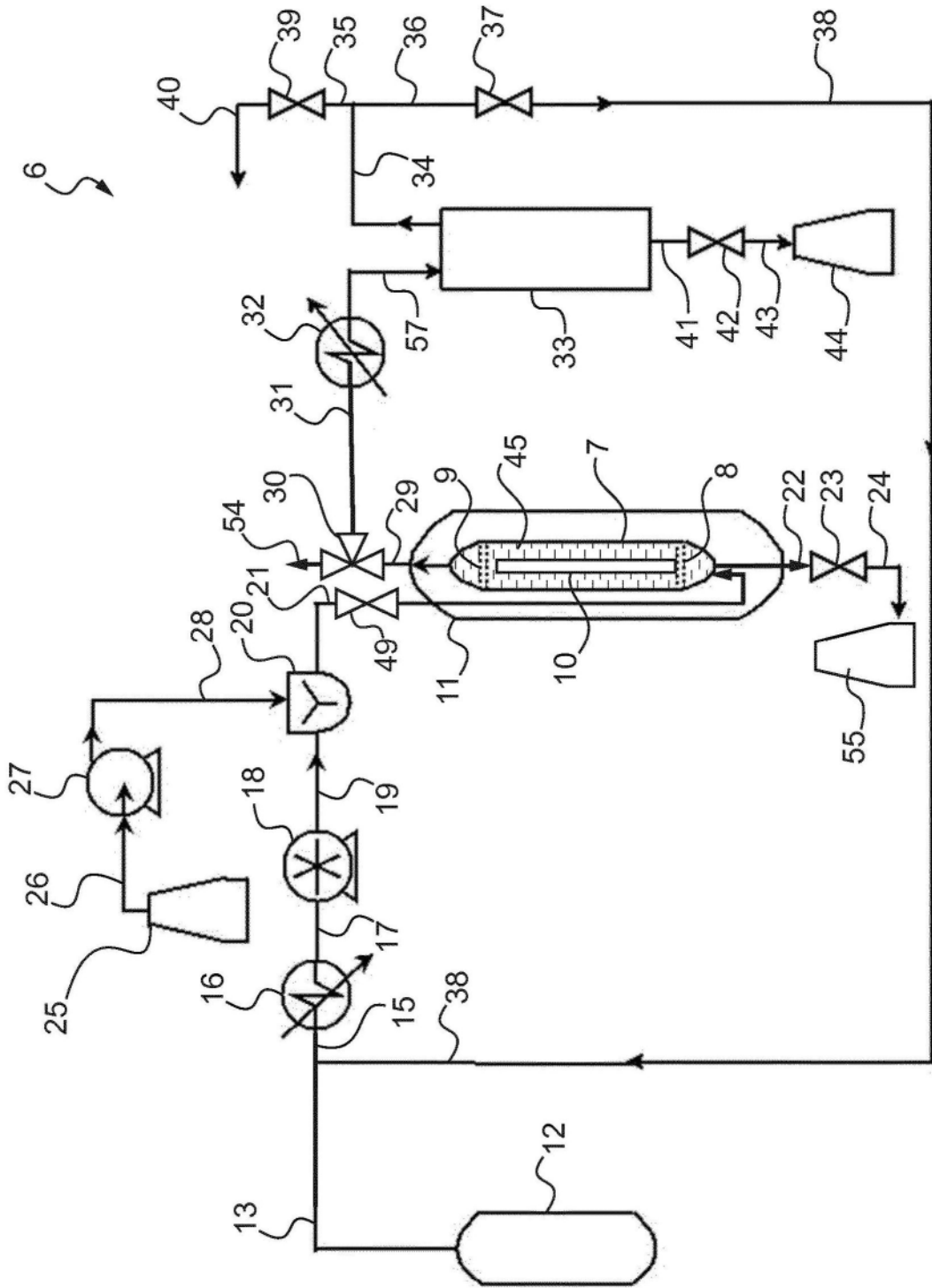


图2

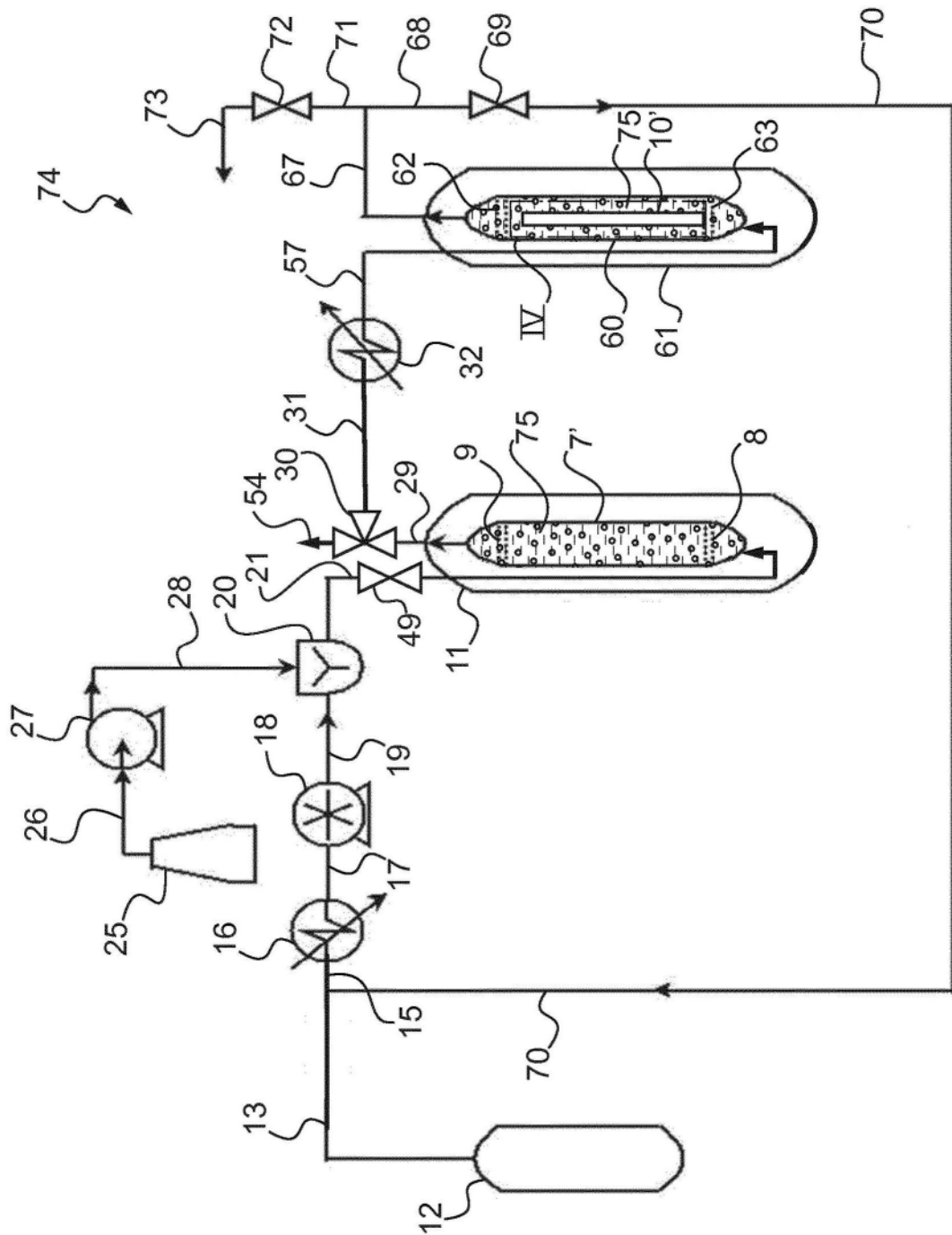


图3

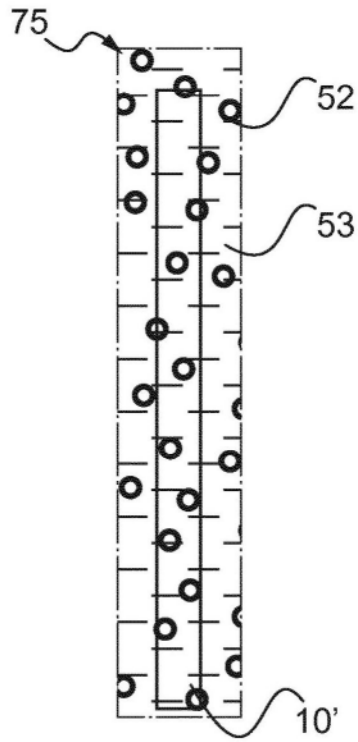


图4

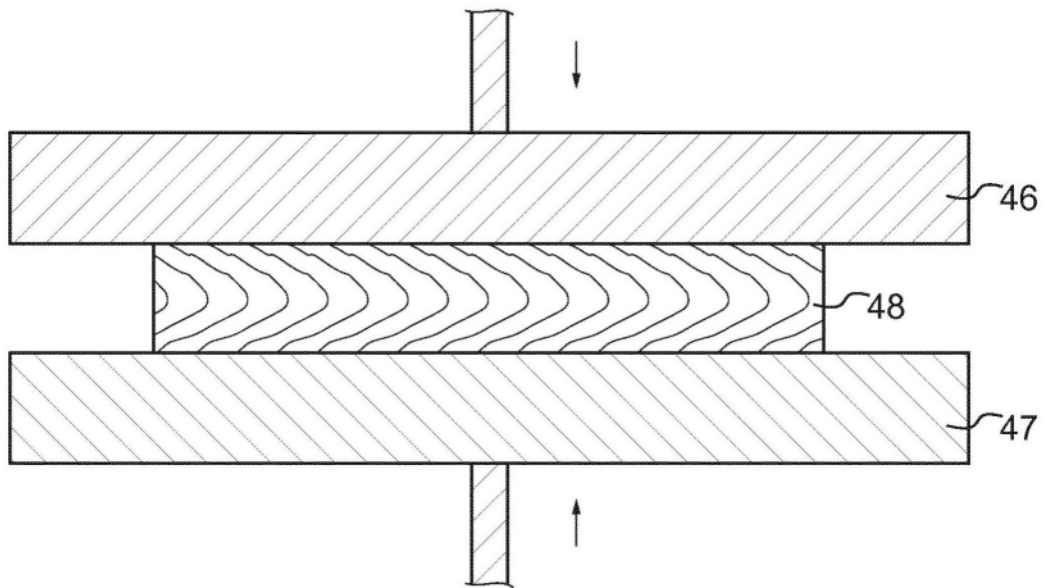


图5