

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 877 628**

51 Int. Cl.:

C08H 7/00 (2011.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C09J 197/00 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2018 PCT/NL2018/050235**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2018 WO18190720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2018 E 18728245 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **17.07.2024 EP 3609948**

54 Título: **Un método para preparar una composición de lignina activada**

30 Prioridad:

14.04.2017 NL 2018722

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
21.11.2024

73 Titular/es:

TRESPA INTERNATIONAL B.V. (100.0%)

Wetering 20

6002 SM Weert, NL

72 Inventor/es:

JOBBER, ANDREW SIDNEY;

FERRARI, LUCA;

HELWEGEN, KIM MECHTILDA FERDINAND;

KAZEMI, SOMAYEH y

VIRTANEN, ATTE ILARI

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 877 628 T5

DESCRIPCIÓN

Un método para preparar una composición de lignina activada

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar un laminado de alta presión que comprende una etapa de preparar una capa central y una etapa de presionar dicha capa central en una prensa utilizando una temperatura elevada y una presión elevada, en el que dicha etapa de preparar dicha capa central comprende
 10 impregnar un papel con una mezcla de resina y construir una pila de papeles impregnados de resina, dicha mezcla de resina comprende una composición de lignina activada, especialmente una composición de lignina activada que contiene grupos funcionales metilol. Además, la presente invención también se refiere a un método para procesar adicionalmente la composición de lignina activada de esta manera en un método para preparar una resina de lignina-fenol formaldehído. Dicha resina de lignina-fenol formaldehído se utiliza en la fabricación de laminados al reemplazar la resina de fenol formaldehído sintética tradicional.

15 Los laminados son productos que se componen de múltiples capas de material semiacabado (papeles impregnados o preimpregnados), que luego se comprimen y fusionan entre sí. En general, los productos laminados contienen normalmente aproximadamente 55-80% en peso de material derivado de madera (por ejemplo, fibras o papel) y aproximadamente 20-45% en peso de resina termoendurecible. La fusión de la pila comprimida de material semiacabado en capas se produce mediante la condensación (o reacción de polimerización) de la resina termoendurecible; que normalmente se impulsa por la aplicación de calor, y por tales medios llevado al grado deseado de curado final. Esto se puede lograr utilizando métodos de procesamiento continuos o discontinuos. Un método discontinuo común es el uso de una prensa de múltiples
 20 planchas en la que se colocan pilas de material semiacabado en capas dentro de las planchas de la prensa y luego se someten a un programa de compresión presurizada y calor aplicado, lo que da como resultado un producto laminado. Una definición general de producto para dichos laminados es "Laminado de Alta Presión" o "HPL". Un ejemplo de un método continuo es el uso de una prensa continua; en la que el material semiacabado se carga continuamente a la prensa desde múltiples cargas, luego se comprimen y se calientan para formar un producto laminado. Una definición de producto general para dichos laminados es "Laminado de Presión Continua" o, alternativamente, "Laminado con Prensado Continuo", ambos de los cuales se pueden abreviar como "CPL". La norma de producto o estándar EN438 tiene una definición general para laminados denominados HPL o CPL, sin embargo, en este documento, la definición de laminados como se describe es algo más amplia.

30 Los laminados decorativos se componen generalmente de una capa central o una pila de capas centrales, con una capa decorativa ya sea en uno o ambos lados. Los laminados de este tipo se emplean para usos interiores o exteriores en la industria de la construcción, siendo utilizados como paneles de revestimiento o unidades autoportantes, según su grosor.

35 Los laminados decorativos compactos de alta presión fabricados por el presente solicitante son conocidos para aplicaciones en exteriores. Dichos laminados consisten en capas de fibras a base de madera (papel y/o madera) impregnadas con resinas termoendurecibles y capa(s) de superficie en una o ambas caras, que tienen colores o diseños decorativos. Se puede agregar una capa superior transparente a la(s) capa(s) de superficie y curar para mejorar las propiedades de protección contra la luz y el clima. Estos componentes se unen mediante la aplicación simultánea de calor y alta presión específica para obtener un material homogéneo no poroso con mayor densidad y superficie decorativa integral. Estos laminados se han divulgado, entre otros, en la patente de Estados Unidos No. 4,801,495, US 4,789,604, solicitud de patente de Estados Unidos 2013/0078437. La presente solicitud no se limita únicamente a laminados compactos exteriores, sino que el alcance de esta solicitud también incluye laminados interiores, que pueden ser delgados o compactos.

45 Se están discutiendo los aspectos medioambientales de las resinas de fenol. La lignina es un polímero natural que se puede extraer, por ejemplo, de la madera. Como la lignina es un biopolímero natural, su uso como componente de resinas en lugar de materiales sintéticos es una forma de obtener una composición de resina más respetuosa con el medio ambiente. La lignina es un polímero aromático y un componente principal de la madera, y se ha investigado ampliamente como un sustituto adecuado del fenol durante la producción de resinas de fenol-formaldehído. Estas se utilizan durante la fabricación de productos de madera estructural tales como madera contrachapada, tableros de fibra orientada y tableros de fibra. Durante la síntesis de dichos adhesivos, la lignina, que reemplaza parcialmente al fenol, se hace reaccionar con formaldehído en presencia ya sea de catalizador básico o ácido para formar resinas aromáticas altamente entrecruzadas; denominadas novolacas (cuando se utilizan catalizadores ácidos) o resoles (cuando se utilizan catalizadores básicos). Las cantidades de fenol que se pueden reemplazar por lignina están determinadas, entre otras cosas, por la menor reactividad de la lignina.
 55

La solicitud internacional WO 2016/157141 se refiere a un método para preparar una composición de lignina activada que comprende las siguientes etapas: i) proporcionar una lignina, tal como una lignina alcalina, ii) agregar uno o más dispersantes acuosos o solubles en agua, tales como agua, iii) agregar una base de metal alcalino tal como NaOH, iv) agregar opcionalmente uno o más compuestos de hidroxibenceno sustituidos y/o no sustituidos, tales como fenol, y v) mezclar dichos componentes y al mismo tiempo reducir el tamaño de
 60

partícula de la lignina, preferiblemente utilizando un tratamiento de alto corte, mediante el cual dichos componentes se someten a alto corte y flujo, proporcionando de esta manera dicha composición.

5 La solicitud internacional WO2015123781 se refiere a un método para preparar una resina entrecruzable, el método comprende la etapa de: (i) convertir una hexosa en 5-hidroximetil furfural (HMF) en presencia de un compuesto fenólico y un catalizador que promueve la formación de enlaces covalentes entre un átomo de carbono del anillo aromático del compuesto fenólico y el carbono del grupo formilo del HMF para formar la resina, en la que el compuesto fenólico se selecciona de fenol no sustituido, cardanol y combinaciones de los mismos, especialmente en la que el compuesto fenólico se obtiene a partir de una biomasa lignocelulósica. La biomasa es uno o más de aceite de pirólisis, biomasa licuada, lignina, lignina despolimerizada, lignina despolimerizada fenolada y lignina licuada.

10 La solicitud internacional WO2013144454 se refiere a un método para aumentar la reactividad de la lignina, que comprende las siguientes etapas: a) formar, bajo calentamiento a una temperatura de 30-70 °C, una dispersión acuosa que comprende álcali y lignina, en la que el álcali comprende un hidróxido de un metal alcalino; y b) calentar la dispersión formada en la etapa a) a una temperatura de 50-95 °C para producir lignina alquilada, en el que la etapa b) se lleva a cabo durante 15 minutos - 24 horas, y en el que el método comprende, antes de la etapa a), la etapa i) de hacer reaccionar la lignina con un compuesto seleccionado de la clase de fenoles. Esta solicitud internacional WO2013144454 utiliza el término "lignina alquilada" y eso implicaría el enlace covalente de una cadena de carbono a la lignina. Sobre la base de la divulgación, significa lignina disuelta en álcali, en lugar de una reacción de alquilación mediante la cual una cadena de hidrocarburo se une covalentemente a la lignina. Una realización del documento WO2013144454 es proporcionar una lignina metilolada (denominada "lignina hidroximetilada" en el documento WO2013144454) obtenida mediante la reacción de formaldehído con lignina, que luego se utiliza para hacer un aglutinante mediante la adición de fenol, formaldehído adicional e hidróxido de sodio adicional.

15 La solicitud internacional WO2015079107 se refiere a un método para tratar la lignina, que comprende las siguientes etapas: a) disolver la lignina en una composición acuosa, que contiene un compuesto seleccionado de la clase de fenoles y álcalis, mientras se mantiene la temperatura de la composición a 40 - 85 °C, en el que el álcali comprende un hidróxido de un metal alcalino; y b) calentar la composición a una temperatura superior a la temperatura de la composición en la etapa a), con la condición de que la temperatura de la composición no supere los 100 °C, mientras que se mantiene el pH de la composición a un pH valor de 6 - 14. De acuerdo con esta publicación, se agrega más álcali a la composición en la etapa b), por lo que se agrega álcali a la composición en la etapa a) y en la etapa b). Esta publicación menciona que disolver la lignina en una composición de fenol, álcali y agua, a la temperatura específica utilizada, afecta el tiempo necesario para disolver la lignina en la composición.

20 La solicitud internacional WO2016207493 se refiere a un método para recuperar lignina de una materia prima que contiene lignina alcalina mediante un tratamiento térmico, en el que el método comprende una activación y precipitación simultáneas de la lignina en la materia prima mediante un tratamiento térmico que se lleva a cabo sin agente potenciador de desmetilolación ni desmetoxilación agregado, al aplicar temperatura entre 200 y 250 °C y un tiempo de retención entre 0.5 y 10 horas a la materia prima, en el que la materia prima que contiene lignina alcalina proviene de un proceso de fabricación de pulpa alcalina, por ejemplo, licor negro kraft. Después de la activación y precipitación, el material de lignina se purifica mediante lavado ácido.

25 La solicitud internacional WO2017006215 se refiere a un método para aumentar la reactividad de la lignina, una composición de resina que comprende dicha lignina y el uso de dicha composición de resina. El método comprende las siguientes etapas: proporcionar una mezcla que comprende lignina y una solución alcalina en la que la concentración de la solución alcalina de la mezcla está entre 5-50% en peso, almacenar dicha mezcla por un período de al menos 1 día por lo que se aumenta la reactividad de la lignina, en la que el almacenamiento se realiza a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 20-30°C. La mezcla comprende del 10-80% en peso de lignina.

30 La patente alemana DE 43 31 656 se refiere a una mezcla de aglutinantes que contiene del 45 al 85% en peso de lignina modificada con metilol, del 5 al 25% en peso de resol y del 10 al 30% en peso de un di o poliisocianato, en el que la lignina modificada con el grupo metilol y el resol están en solución acuosa, que contiene adicionalmente de 1 a 15% en peso de éster, por ejemplo triacetina, como acelerador.

35 El documento WO2007124400 se refiere a un método para la producción de un material aromático renovable modificado con una temperatura de ablandamiento más baja o una mayor reactividad en un sistema termoestable que comprende someter un material aromático renovable a un tratamiento químio-termomecánico (CTM) bajo corte mecánico, a una temperatura máxima de aproximadamente 100-220 °C y una presión de aproximadamente 0.5-10 atmósferas en presencia de un aditivo que reduce el punto de ablandamiento del material aromático renovable o un aditivo que mejora la reactividad del material aromático renovable para producir un material aromático renovable modificado con una temperatura de ablandamiento más baja o una mayor reactividad, en el que el material aromático renovable es lignina, tanino o cardanol o una combinación de los mismos.

Los presentes inventores encontraron que para aplicaciones de laminado (que incluyen HPL y CPL), es necesario que la composición de aglutinante de resina pueda impregnar papeles kraft o fibras de madera y tener suficiente flujo durante el prensado del panel. En los aglutinantes de Lignina Fenol Formaldehído (LPF) descritos por la técnica anterior, la lignina se ha condensado conjuntamente con el fenol formaldehído o simplemente se ha agregado posteriormente. Este aspecto generalmente dará como resultado aglutinantes que son demasiado viscosos para la aplicación deseada.

Además, se sabe que el fenol en presencia de un álcali puede formar un ion fenolato. Este puede experimentar resonancia y formar tres estructuras, dando lugar a hidrógenos activos en las dos posiciones orto y la posición para. Cualquiera de estos es capaz de reaccionar con formaldehído y formar un grupo metilol. Esta reacción de metilolación se puede identificar como la primera etapa de reacción en la fabricación de una resina fenólica. El fenol metilolado formado de esta manera puede reaccionar con otras dos moléculas de formaldehído para formar fenol dimetilolado y fenol trimetilolado y estas especies de fenol metilolado pueden reaccionar consigo mismas para formar unidades oligoméricas más grandes mediante reacciones de condensación. Las reacciones de metilolación y condensación pueden ocurrir simultáneamente.

Dado que la lignina consta de unidades aromáticas, algunas de las cuales son análogas al fenol, con un grupo OH fenólico y una posición orto libre, se ha pensado durante mucho tiempo que puede participar en las reacciones anteriores como un sustituto del fenol. Sin embargo, estos sitios activos son relativamente raros (en términos de sitios reactivos divididos por el peso molecular de la macromolécula de lignina) o pueden tener impedimentos estéricos. En consecuencia, el éxito de las resinas de lignina fenol formaldehído ha sido algo limitado. De hecho, si se hiciera reaccionar una mezcla de fenol, formaldehído y lignina juntos; se encuentra que el formaldehído reacciona preferentemente con el fenol. Adicionalmente, la metilolación aumenta la reactividad con el formaldehído, por lo que los fenoles metilolados y dimetilolados tienen velocidades cinéticas de reacción más altas. Desafortunadamente, esto deja atrás la lignina en términos de cinética de reacción y, por lo tanto, es cuestionable qué tan bien se incorpora en la red de polímero 3D final.

El objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar una composición de lignina activada.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso basado en lignina en el que se favorece la reacción de metilolación discutida anteriormente sobre la reacción de condensación.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de lignina activada que tenga una funcionalidad mejorada hacia la reacción con especies de reacción de fenol formaldehído y los oligómeros consiguientes.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar una resina de lignina-fenol formaldehído sobre la base de una composición de lignina activada.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una resina de lignina-fenol formaldehído que se puede utilizar en la fabricación de laminados.

Por tanto, la presente invención se refiere a un método para fabricar un laminado de alta presión que comprende una etapa de preparar una capa central y una etapa de presionar dicha capa central en una prensa utilizando una temperatura elevada y una presión elevada, en el que dicha etapa de preparar dicha capa central consiste en impregnar un papel con una mezcla de resina y construir una pila de papeles impregnados de resina, caracterizado porque dicha mezcla de resina comprende una resina de lignina-fenol formaldehído preparada con etapas de metilolación de lignina y metilolación de fenol, dicha etapa de metilolación de lignina comprende:

i) proporcionar una lignina líquida que tiene posiciones de hidrógeno activo libres;

ii) calentar dicha lignina líquida a una temperatura en un rango de 60 °C y 85 °C;

iii) agregar formaldehído a dicha lignina líquida calentada bajo condiciones de agitación, en el que el formaldehído se agrega en una relación de exceso estequiométrico de >1:1 en relación con las posiciones de hidrógeno activo libres de lignina;

iv) mantener la temperatura de la mezcla de acuerdo con iii) en un rango de 60 °C y 85 °C, durante un período de tiempo de al menos 10 minutos obteniendo de esta manera una composición de lignina activada,

dicha etapa de metilolación de fenol comprende:

v) opcionalmente calentar dicha composición de lignina activada de la etapa iv) a una temperatura en un rango de 50 °C-90 °C;

vi) agregar fenol a dicha composición de lignina activada;

vii) ajustar la temperatura de la mezcla de la etapa vi) para que esté dentro del rango de 60 °C-90 °C;

viii) agregar formaldehído a dicha mezcla de la etapa vii),

ix) que comprende calentar y mantener la mezcla de la etapa viii) a una temperatura en un rango de 50-80°C, durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos, obteniendo de esta manera dicha resina de lignina-fenol formaldehído, en el que la adición de formaldehído de acuerdo con la etapa viii) tiene lugar en un período de tiempo entre 20 y 150 minutos.

Los presentes inventores encontraron que uno o más de los objetos identificados anteriormente de la presente invención se pueden lograr mediante las etapas del método i) -iv) como se indicó anteriormente. De acuerdo con la presente invención, la lignina líquida, con posiciones libres de hidrógeno activo, se hace reaccionar con formaldehído bajo condiciones alcalinas y a temperaturas que favorecen la reacción de metilolación sobre la reacción de condensación. Adicionalmente, después de la dosificación de formaldehído, la mezcla se mantiene a una temperatura que favorece la reacción de metilolación, pero no la reacción de condensación, durante un período de tiempo. Esto dará como resultado una lignina activada que tiene una funcionalidad mejorada hacia la reacción con especies de reacción de fenol-formaldehído y los consiguientes oligómeros. La reacción de metilolación y la reacción de condensación se discutirán más adelante en este documento. El término "relación en exceso estequiométrica de > 1:1" se debe leer en relación con las posiciones de hidrógeno activo libre de lignina.

La presente invención se diferencia específicamente del documento WO2013144454 en que el formaldehído agregado para metilolar la lignina está en exceso estequiométrico con respecto a los hidrógenos activos presentes (de los cuales hay dos en cada unidad de p-hidroxifenilo y uno en cada unidad de guaiacilo, siempre que estas unidades no estén en un estado condensado dentro de la macromolécula de lignina); esto puede determinarse mediante RMN. Por lo tanto, este enfoque proporciona la máxima metilolación o funcionalización de la lignina a otras especies de resinas fenólicas reactivas. Adicionalmente, las condiciones del presente proceso están optimizadas de forma única para dar un alto rendimiento de funcionalización de metilol sin pérdidas significativas mediante reacciones de condensación de estos grupos entre sí o con los de una resina de fenol-formaldehído co-sintetizada. Las reacciones de metilolación y condensación se separan en etapas específicas del proceso mediante la presente invención. Esto no se ha hecho ni se ha sugerido en el documento WO2013144454.

La presente invención se aplica específicamente a la impregnación industrial de papel que se puede prensar para formar laminados.

La lignina líquida mencionada en la etapa i) se puede preparar a partir de lignina kraft de origen comercial. Sin embargo, en principio, se podría utilizar cualquier lignina siempre que dé como resultado un líquido homogéneo que contenga la lignina y sea adecuado para la etapa de activación descrita por la presente invención. Por lo tanto, la lignina se podría obtener de plantas de madera dura, madera blanda o anual (por ejemplo, hierbas o residuos de cultivos) o una mezcla de las mismas. Podría ser lignina natural o una que haya pasado por un proceso para separarla del resto de la biomasa; por ejemplo, lignina kraft, lignina organosoluble, lignina lignosulfonato, lignina extraída de aceite de pirólisis o una mezcla de dichas ligninas. La lignina se puede modificar a partir del estado natural mediante ya sea el proceso utilizado para separarla de la biomasa y/o mediante una modificación química deseada.

La funcionalidad química de la lignina se podría cambiar mediante, por ejemplo, alteraciones en la distribución de los grupos funcionales y enlaces de la lignina de origen natural (por ejemplo, OH alifático, OH aromático, ácidos carboxílicos, β -O-4, etc.), la introducción de nuevos grupos funcionales químicos provocados por el proceso de separación de biomasa (por ejemplo, grupos de ácido sulfónico en lignosulfonato de lignina), modificación química adicional de la lignina provocada por la reacción con un reactivo o catalizador que no es formaldehído o una forma de formaldehído (por ejemplo, paraformaldehído, 1,3,5-Trioxano). Adicionalmente, dado que la modificación con formaldehído y sus diversas formas está dentro del alcance de la presente invención, se deduce también que aquí también se cubre la modificación con dialdehído tales como glioxal, glutaraldehído, butiraldehído, etc. El término "modificación química adicional de la lignina" se refiere a una reacción con un reactivo o un catalizador que no es formaldehído, e incluye, pero no se limita a: esterificación, sulfonación y epoxidación.

Los presentes inventores encontraron que independientemente del tipo de lignina que se utilice para preparar el líquido homogéneo, debe tener hidrógenos activos en la macromolécula de lignina que puedan experimentar una reacción con formaldehído para formar un grupo metilol. Estos hidrógenos activos se encuentran normalmente en anillos aromáticos dentro de la estructura de la lignina. Los hidrógenos activos importantes son los que se encuentran en las unidades de Guaiacilo (G) y p-Hidroxifenilo (H), especialmente los hidrógenos activos de G5, H3 y H5. Las otras posiciones G2, G6, H2 y H6 pueden estar metiloladas, aunque esto es muy desfavorable y, si se observa, solo se forman como constituyentes minoritarios.

En una realización del presente método para preparar una composición de lignina activada, la lignina líquida que tiene posiciones de hidrógeno activo libre tiene un rango de pH de al menos 6, preferiblemente un pH en un rango de 6-13, más preferiblemente en un rango de 8-12, incluso más preferiblemente en un rango de 9-11.

Los presentes inventores encontraron que por debajo de pH 6 la reacción del formaldehído con hidrógenos activos en la lignina para formar grupos metilol en la lignina (es decir, lignina-CH₂OH) es demasiado lenta. También a pH aún más bajos (y asumiendo que es una lignina que todavía es soluble a pH bajos), es posible una reacción alternativa no deseada. Es decir, esta es la reacción de condensación ácida con formaldehído. El formaldehído ataca las posiciones de hidrógeno activo y debido a las condiciones ácidas se forma un carbocatión de metileno (es decir, lignina = CH₂⁺) que es altamente reactivo y forma inmediatamente un puente de metileno a otra posición de hidrógeno activo de lignina, es decir, una reacción de condensación. Los presentes inventores también encontraron que a pH muy altos la reacción para formar los grupos metilol deseados es muy buena, sin embargo también ayuda a la condensación de dichos grupos metilol. En consecuencia, en las últimas etapas de la condensación de la resina, la impregnación de línea y el prensado del panel, el perfil de curado es más difícil de controlar. También, se introduce sal innecesaria en el producto, lo que provocará una presión osmótica si se sumerge en agua, de tal forma que el agua querrá entrar al laminado y provocar hinchazón.

De acuerdo con el presente método para preparar una composición de lignina activada la temperatura de acuerdo con la etapa ii) está en un rango de 60 °C-85 °C, preferiblemente en un rango de 65 °C-80 °C. Estos rangos de temperatura son para optimizar la reacción de metilolación sobre la de la reacción de condensación. En consecuencia, la lignina líquida necesita ser ajustada a este rango de temperatura óptimo antes de la adición del formaldehído. Si fuera demasiado alto, entonces se produciría condensación mientras se agrega el formaldehído. A temperaturas por debajo de 60 °C hay poca reacción.

De acuerdo con el presente método para preparar una composición de lignina activada la temperatura de acuerdo con la etapa iv) está en un rango de 60 °C-85 °C, preferiblemente en un rango de 65 °C-80 °C. Estos rangos de temperatura son para optimizar la reacción de metilolación sobre aquellos la de la reacción de condensación.

El periodo de tiempo de acuerdo con la etapa iv) en una realización del presente método para preparar una composición de lignina activada está en un rango de 15 minutos - 4 horas, preferiblemente en el rango de 30 minutos a 2 horas. Los presentes inventores encontraron que es poco probable que un tiempo de reacción menor de 10 minutos sea suficiente para la activación, mientras que más de 4 horas no es comercialmente razonable.

En una realización del presente método para preparar una composición de lignina activada la adición de formaldehído a la lignina líquida calentada se lleva a cabo sobre una base continua. Los presentes inventores encontraron que dicho régimen de dosis ofrece un control mejorado sobre la reacción. Además, ayuda a evitar el sobrecalentamiento a un rango de temperatura en el que la condensación se vuelve significativa. En otra realización, el formaldehído se puede dosificar en una o más cargas.

Los presentes inventores encontraron que la cantidad de formaldehído agregado a la lignina líquida calentada está en un rango adecuado para reaccionar con la lignina en base a la masa de lignina seca que contiene la mezcla y más específicamente, los moles de sitios de hidrógeno activo que dicha lignina contiene. En el presente método, el formaldehído se agrega en un exceso estequiométrico, es decir, > 1:1, para ayudar a la cinética de reacción y opcionalmente proporcionar una cierta cantidad de predosificación de formaldehído antes de la adición de fenol. La expresión "relación de exceso estequiométrica de > 1:1" significa en relación las posiciones de hidrógeno activo libre de lignina.

Las etapas de procesamiento de acuerdo con la presente invención dan como resultado una lignina activada. Los presentes inventores encontraron que sólo aumenta marginalmente en peso molecular, pero que de hecho consume formaldehído significativo. Los estudios de RMN 2D han mostrado marcadas disminuciones en las señales de G5, H3 y H5 y la aparición de señales fuertes relacionadas con -CH₂OH (es decir, la funcionalidad metilol de la reacción, lignina + formaldehído). Los presentes inventores encontraron que la lignina líquida activada obtenida de acuerdo con la presente etapa del proceso está bien funcionalizada para reaccionar en una red polimérica 3D junto con oligómeros de fenol formaldehído.

Un método para preparar un tipo intermedio de resina de lignina-fenol formaldehído comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar una composición de lignina activada obtenida de acuerdo con el presente método se divulga en el presente documento;
- b) opcionalmente calentar dicha composición de lignina activada de la etapa a) a una temperatura en un rango de 50 °C-90 °C, preferiblemente en un rango de 50 °C-85 °C;
- c) agregar fenol a dicha composición de lignina activada;
- d) ajustar la temperatura de la mezcla de la etapa c) de tal manera que esté en el rango de 60 °C-90 °C, preferiblemente en un rango de 60 °C-85 °C;

e) agregar formaldehído a dicha mezcla de la etapa d).

f) que comprende calentar y mantener la mezcla de la etapa e) a una temperatura en un rango de 50 - 80°C, durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos, obteniendo de esta manera dicha resina de lignina-fenol formaldehído, en el que la adición de formaldehído de acuerdo con la etapa e) tiene lugar en un periodo de tiempo entre 20 y 150 minutos.

El objetivo de este método para preparar un tipo intermedio de resina de lignina-fenol-formaldehído es permitir que se elabore una resina de lignina-fenol-formaldehído de bajo peso molecular con buenas propiedades de impregnación y bajos monómeros libres, es decir, bajo en formaldehído libre y bajo en fenol libre. Para la preparación de la resina de lignina-fenol formaldehído como tal, se necesitan una o más etapas de proceso adicionales, entre otras, por ejemplo, etapa de metilolación, etapa de condensación, etapa de dilución y adición de aditivos. Obsérvese que la presente invención también se refiere a una situación en la que el método para preparar una composición de lignina activada se podría llevar a cabo en una instalación y transportarse a otra para la síntesis de resina. Por tanto, el método para preparar una composición de lignina activada y el método para preparar una resina de lignina-fenol formaldehído se pueden llevar a cabo en diferentes lugares y/o por diferentes empresas.

Se deduce que en una posible realización del presente método para preparar un tipo intermedio de resina de ligninfenol formaldehído, la etapa c) utiliza una solución de fenol, que tiene un punto de congelación más bajo que el fenol puro. Por lo tanto, el límite inferior del rango de temperatura en la etapa b) se podría reducir de acuerdo o incluso eliminarse con fines prácticos. Esto puede ser útil si la lignina activada en la etapa a) proviene del almacenamiento o por transporte y está a una temperatura más baja.

La etapa de calentar es opcional. Esto significa que el presente método para preparar un tipo intermedio de resina de ligninfenol formaldehído se puede llevar a cabo al combinar la presente composición de lignina activada y fenol y ajustar la temperatura de la mezcla de tal manera que esté en el rango de 60 °C-90 °C, preferiblemente en un rango de temperatura superior de 85 °C. Por tanto, los materiales de partida pueden estar a temperatura ambiente. De acuerdo con otra realización la presente composición de lignina activada se calienta a una temperatura en un rango de 50°C-90 °C, preferiblemente en un rango de temperatura superior de 85 °C, y fenol se agrega a la composición de lignina activada calentada. Después de mezclar la temperatura de la mezcla se ajusta de tal manera que está en el rango de 60 °C-90 °C, preferiblemente en un rango de temperatura superior de 85 °C.

En una realización del presente método para preparar un tipo intermedio de una resina de lignina-fenol formaldehído, etapa b) y d) se lleva a cabo en una temperatura en un rango de 65-80°C.

En otra realización del presente método para preparar un tipo un tipo intermedio de una resina de lignina-fenol formaldehído, la adición de formaldehído de acuerdo con la etapa e) se lleva a cabo sobre una base continua. El formaldehído también se puede cargar en una o en varias dosis, pero se prefiere dosificar continuamente por razones de control de temperatura. Adicionalmente, con el buen control de la temperatura que es posible gracias a la dosificación continua, es posible mantener el lote en un rango de temperatura que favorece la reacción de metilolación de fenol formaldehído sobre aquella de la reacción de condensación de fenol formaldehído; contribuyendo de esta manera a mantener baja la distribución del peso molecular de los componentes de la resina.

De acuerdo con el presente método para preparar un tipo intermedio de una resina de lignina-fenol formaldehído la adición de formaldehído de acuerdo con la etapa e) tiene lugar en un período de tiempo entre 20 y 150 minutos, preferiblemente 30 minutos y 90 minutos.

En una realización del presente método para preparar un tipo intermedio de una resina de lignina-fenol formaldehído, la temperatura durante la etapa e) se mantiene en un rango de 60 °C-90 °C, preferiblemente 65-80°C, incluso más preferiblemente en un rango de temperatura superior de 85 °C. Los presentes inventores encontraron que este rango de temperatura favorece la reacción de metilolación y no la reacción de condensación.

En una realización del presente método para preparar un tipo intermedio de resina de lignina-fenol formaldehído la cantidad de formaldehído agregado de acuerdo con la etapa e) se relaciona con la cantidad de fenol agregado de acuerdo con la etapa c) y la cantidad de formaldehído libre residual en la lignina activada.

La combinación de la cantidad de formaldehído agregado en la etapa e) junto con la cantidad de formaldehído residual en la lignina activada produce, cuando se compara con la cantidad de fenol cargado en la etapa c), una relación molar P:F en el rango de 1.0:0.9 - 2.0, preferiblemente en un rango de 1.0:1.0 - 1.5.

En una realización del presente método para preparar una resina de lignina-fenol formaldehído se lleva a cabo una etapa adicional f), dicha etapa f) de lleva a cabo después de la etapa e). Por lo tanto el material obtenido después de la etapa e) se procesa adicionalmente en una etapa f), es decir una etapa f) que, de acuerdo con la presente invención, se puede identificar como metilolación. La etapa de metilolación comprende calentar y

mantener la mezcla de la etapa e) a una temperatura en un rango de 50 - 80°C, más preferiblemente en un rango de 60 - 80°C y aún más preferiblemente 65 °C-80 °C durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos, pero preferiblemente de al menos 30 minutos. Los presentes inventores encontraron que de acuerdo con una realización puede tener lugar alguna condensación en el rango de alta temperatura de la etapa de metilolación lo que resulta en la resina de lignina-fenol formaldehído final. El producto obtenido de esta manera se puede diluir solvente y uno o más aditivos, si es necesario. La ventaja de la etapa de metilolación (temperatura del lote mantenida entre 50 °C y 80 °C, preferiblemente entre 60 °C y 80 °C) es que se favorece la reacción de metilolación sobre la reacción de condensación, esto conduce a un menor formaldehído libre y menor fenol libre para un determinado grado de condensación posteriormente. El período de tiempo para la etapa de metilolación puede estar sujeto a los requisitos particulares de la resina. Los presentes inventores encontraron que la etapa de metilolación debería ser de al menos 10 minutos, pero preferiblemente de al menos 30 minutos, y más preferiblemente entre 40 minutos y 120 minutos, y incluso más preferiblemente entre 40 minutos y 70 minutos.

En otra realización del presente método para preparar una resina de lignina-fenol formaldehído, la etapa e) es seguida por la etapa f) y la etapa f) es seguida por la etapa g). Esto significa que la etapa de agregar formaldehído a la mezcla de la etapa d) es seguida por la metilolación, y la metilolación es seguida por la condensación. La temperatura varía como se mencionó anteriormente tanto para la metilolación y como para la condensación también se aplican en el presente documento. Esto significa que la etapa de metilolación se lleva a cabo a una temperatura en un rango de 50 °C-80°C, preferiblemente 60 °C-80°C, y aún más preferiblemente 65 °C-80 °C durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos pero preferiblemente de al menos 30 minutos, y más preferiblemente entre 40 minutos y 120 minutos, y incluso más preferiblemente entre 40 minutos y 70 minutos; y que la etapa de condensación se lleva a cabo a temperaturas superiores a 80 °C, pero preferiblemente en el rango de 85 °C a 95 °C. El producto de resina de lignina fenol formaldehído obtenido de esta manera se puede diluir con solvente y uno o más aditivos, si es necesario.

La etapa de condensación [etapa g)] permite que la resina avance más en peso molecular como un polímero, lo que puede ayudar a la de clasificación de la resina como un polímero, o para alcanzar las especificaciones de concentración de monómero libre requeridas.

La dilución con un solvente, y opcionalmente también con agua adicional, puede reducir la viscosidad y también la tensión superficial de la resina. Esto puede permitir una mejor impregnación del papel por la resina; la absorción de resina del papel es impulsada principalmente por la capacidad de acción capilar del papel.

Desde el punto de vista del punto de inflamabilidad e inflamabilidad, el solvente utilizado para diluir la resina se debe agregar de forma segura al lote. Además, las reacciones de metilolación y condensación de la resina no deberían progresar más, por lo tanto, la temperatura del lote para mezclar y homogeneizar el lote con el solvente después de su adición está preferiblemente por debajo de 50 °C, más preferiblemente en el rango de temperatura de 20 °C a 50 °C. La carga de solvente se puede utilizar como un medio para enfriar el lote después de la etapa de síntesis de resina deseada, quizás además de otras medidas tales como bobinas de enfriamiento.

En la fase de dilución, el solvente se puede dosificar en una carga. La cantidad de solvente que se va a cargar está entre 2% en peso y 15% en peso, pero preferiblemente entre 4% en peso y 12% en peso, y más preferiblemente entre 6% en peso y 10% en peso, basado en el peso total de la resina.

El rango de viscosidad está preferiblemente entre 3 mPa.s y 50 mPa.s, más preferiblemente entre 5 y 30 mPa.s, e incluso más preferiblemente entre 5 y 20 mPa.s.

En una realización, el solvente comprende moléculas que tienen un grupo alcohol (es decir, R-OH), tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, isopentanol, más alcoholes superiores y sus isómeros. Adicionalmente, se pueden utilizar dioles tales como monoetilenglicol, trioles tales como glicerol o éteres de glicol como dietilenglicol. Si, por ejemplo, se utiliza metanol, se debe cargar en el lote de resina a temperaturas inferiores a 40 °C. Opcionalmente, si el punto de inflamabilidad del solvente es lo suficientemente alto, o las instalaciones pueden manejar los peligros de manera segura, el solvente se puede agregar en las etapas de preparación de lignina líquida, activación de lignina o síntesis de resina.

En una realización, se agrega un aditivo o mezcla de aditivos a la resina, por ejemplo, después de la dilución con solvente como se discutió anteriormente, o esto se puede dosificar en el lote de resina justo antes de impregnación. Un posible objetivo de la adición de aditivo es asegurar una buena humectabilidad del papel, es decir, permitir una buena impregnación de la resina en el papel. Alternativamente, puede ayudar con problemas de formación de espuma en la línea de impregnación. El aditivo también puede servir para proporcionar propiedades de flujo modificadas y plastificar la resina en el curado y prensado finales.

En una realización, la temperatura de la resina durante la dosificación del aditivo o mezcla de aditivos está preferiblemente en un rango de 20 °C a 50 °C, más preferiblemente una temperatura entre 25 °C y 35 °C.

En una realización, el aditivo o mezcla de aditivos se dosifica en una carga. La cantidad de aditivo o mezcla de aditivos que se va a cargar está entre 0.0 % en peso y 5 % en peso, preferiblemente entre 0.5 % en peso y 4 % en peso, y más preferiblemente entre 1.5 % en peso y 2.5 % en peso, basado en la resina.

5 Como se discutió anteriormente, la absorción de resina del papel es impulsada principalmente por las capacidades de acción capilar del papel. El aditivo o mezcla de aditivos reduce la tensión superficial (o tensión interfacial) entre un líquido y un sólido promoviendo de esta manera una mejor transferencia de resina al papel.

10 La mezcla de resinas obtenida de acuerdo con la presente invención se utilizará para impregnar un papel de impregnación. Este papel tiene un peso base de preferiblemente entre 100 g/m² y 250 g/m², más preferiblemente entre 128 g/m² y 215 g/m². El porcentaje de humedad promedio de los papeles de impregnación está en un rango de 2.5 a 5 % en peso.

15 La presente invención se refiere al uso de la mezcla de resina descrita anteriormente que se utiliza para impregnar un papel de impregnación. El llamado material semiacabado se compondrá en un paquete apilado y se utilizará en una operación de prensado para formar laminados. La operación de prensado se llevará a cabo utilizando una temperatura elevada y una presión elevada. En una realización, al menos sobre un lado del paquete apilado, se proporciona una capa decorativa antes o después de la operación de prensado.

20 La presente invención también es adecuada para la producción de CPL ("Laminados de Presión Continua" o alternativamente "Laminado con Prensado Continuo"). En el pasado, las líneas CPL funcionaban con una presión en el rango de 20-50 bar, pero las líneas CPL modernas son capaces de alcanzar presiones en el rango de 70-80 bar. Por lo tanto, desde el punto de vista de la "presión", no hay diferencia con las prensas de múltiples planchas que también se denominan normalmente prensas HPL (Laminado de Alta Presión). La presente invención también cubre la Prensa de Cinta Doble (DBP) para la producción de CPL. El CPL normalmente tiene papel decorativo impregnado con resinas, que se funde bajo calor y alta presión con respaldo(s) impregnado(s) de resina. Las propiedades del laminado son similares al HPL estándar y un rango de grosor típico es de entre 0.4 mm y 1 mm. El CPL flexible es papel decorativo impregnado con resinas termoendurecibles flexibles y fundido bajo calor y alta presión con respaldo(s) impregnado(s) de resina. Durante la etapa de unión de los componentes individuales, es decir, la capa central y la capa decorativa, con aplicación simultánea de calor, por ejemplo ≥ 120 °C, y alta presión específica (> 7 MPa), se obtiene un panel homogéneo no poroso con mayor densidad y superficie decorativa integral.

30 Para tener un buen producto final, es decir, un HPL o CPL, se prefiere una penetración de resina completa y homogénea en el papel. Por tanto, podría ser necesario modificar las propiedades físicas del papel. También se pueden utilizar aditivos para mejorar la penetración de la resina en el papel. Todos los papeles se pueden utilizar para la impregnación con la resina obtenida de acuerdo con la presente invención. Para aplicaciones de HPL y CPL se utiliza preferiblemente papel Kraft con base de saturación.

35 Se utiliza una prensa estacionaria, posiblemente una prensa de múltiples planchas, para presionar y curar adecuadamente el papel de impregnación impregnado con la presente mezcla de resina en productos laminados. En otra realización, se utiliza una prensa continua para tal operación de prensado.

Los laminados así obtenidos tienen preferiblemente un grosor que varía de 0.2 mm a 50 mm, pero en particular de 0.5 mm a 25 mm.

40 Los laminados obtenidos de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar tanto en interiores como en exteriores. La aplicación en el área de la construcción se refiere al revestimiento de edificios, por ejemplo, paredes interiores, paredes exteriores, techos y fachadas. La aplicación para interiores se refiere a la fabricación de muebles, encimeras y tableros de mesa, compartimentos de almacenamiento tales como casilleros y varios otros productos. Ejemplos de muebles son tableros de mesa, mesas de laboratorio, encimeras de cocina, mesitas de noche, placas eléctricas, encimeras, bancos, sillas o taburetes, así como
45 mesas, como mesas de café, mesas de comedor, mesas de cóctel, mesas de conferencias, mesas auxiliares, mesas de picnic o mesas para el aire libre.

50 La presente invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos, junto con las figuras adjuntas, que no limitan el alcance de la invención de ninguna manera. Las características preferidas de cada aspecto de la invención son las mismas que para cada uno de los otros aspectos mutatis mutandis. Las realizaciones de la presente invención se describen como se menciona con más detalle con la ayuda de ejemplos de realizaciones, junto con las figuras adjuntas, cuyo único propósito es ilustrar la invención y de ninguna manera se pretende limitar su extensión.

55 La presente invención se refiere a un método para fabricar un laminado que comprende preparar una capa central y prensar dicha capa central en una prensa utilizando una temperatura elevada y una presión elevada, en el que una mezcla de resina que comprende una resina de lignina-fenol formaldehído obtenida como se discutió anteriormente se utiliza para impregnar dicha capa central.

En una realización del presente método para fabricar un laminado, la capa central comprende una pila de papeles impregnados de resina, en la que dichos papeles preferiblemente se elaboran con papeles kraft a base de saturación.

5 En otra realización la capa central se combina con una o más capas decorativas, en la que dicha capa decorativa se posiciona sobre un lado o sobre ambos lados de capas centrales.

En otra realización una o más capas decorativas se basan en papel decorativo saturado utilizando resina termoendurecible como resina de melamina-formaldehído.

En otra realización una o más capas decorativas se recubren utilizando resina acrílica endurecida utilizando ya sea un sistema curable por UV o curable por EB.

10 Método para medir la viscosidad

En los ejemplos se utilizó un Brookfield LVT para medir la viscosidad. Una vez que la temperatura de las muestras se ajustó a 20 °C, se midieron sus viscosidades utilizando las configuraciones apropiadas del husillo y las rpm.

Método para la determinación del pH

15 Las muestras se ajustaron a 20°C y se midió su pH al insertar un electrodo/medidor de pH calibrado.

Método para la determinación de formaldehído libre (HPLC)

20 La muestra se pesó con precisión (200 mg) en un matraz aforado de 50 ml y se completó hasta la marca con metanol. Una vez disuelto y se formó una solución homogénea, luego se pipetea 2 ml a un segundo matraz aforado de 50 ml. A continuación, se llenó aproximadamente hasta la mitad con agua destilada y luego se agregaron 2 ml de solución de DNPH (2,4-dinitrofenolhidrazina). Luego se llenó hasta la marca con más agua destilada y se homogeneizó. La DNPH reacciona con el formaldehído para formar un derivado cromofórico. Se extrae una pequeña cantidad (aproximadamente 4 ml) y se pasa a través de un filtro de 0.2 µm antes de prepararse para la inyección sobre la columna de HPLC. (NB: los primeros 2 ml de filtrado se desperdician, mientras que el resto va a un vial de muestra que se carga en el carrusel de HPLC).

25 La HPLC utilizó una precolumna Nova-Pak C18 de 4 µm 3.9 x 20 mm de waters, y una columna principal Nova-Pak C18 de 4 µm 4.6 x 150 mm de waters. El eluyente era isocrático, metanol al 70%: tampón de formiato de sodio acuoso al 30%, pH 4.5. El tampón acuoso consiste en 4.3 g de hidróxido de sodio más 4.75 ml de ácido fórmico en 2.5 litros de agua de calidad HPLC. Tanto el metanol como el tampón acuoso de pH 4.5 se desgasificaron antes de utilizarse como eluyente. Después de procesar las muestras, se evaluaron los cromatogramas y luego se calculó el formaldehído libre de la muestra. Para cada muestra, la determinación se realiza dos veces. Tenga en cuenta que los estándares con formaldehído y DNPH también se prepararon y procesaron con fines de calibración.

30 Método para la determinación de fenol libre

35 La muestra se pesó con precisión (200 mg) en un matraz aforado de 50 ml y se completó hasta la marca con metanol. Una vez disuelto y se formó una solución homogénea, se retira una pequeña cantidad (alrededor de 4 ml) y se pasa a través de un filtro de 0.2 µm antes de prepararse para la inyección sobre la columna de HPLC. (NB: los primeros 2 ml de filtrado se desperdician, mientras que el resto va a un vial de muestra que se carga en el carrusel de HPLC). El HPLC utilizó una precolumna Nova-Pak C18 de 4 µm 3.9 x 20 mm de waters y una columna principal Nova-Pak C18 de 4 µm 4.6 x 150 mm de waters. El programa de elución fue como se describe en la Tabla 1.

40 Tabla 1: Programa de elución para la determinación de fenol libre

Tiempo de retención (min)	metanol	tampón de formiato de sodio acuoso pH 4.5	Tipo de elución
0 a 5	7 %	93%	Isocrática
5 a 30	100%	0%	Gradiente
30 a 40	100%	0%	Isocrática
40 a 50	7 %	93%	Gradiente

ES 2 877 628 T5

El tampón acuoso consiste en 4.3 g de hidróxido de sodio más 4.75 ml de ácido fórmico en 2.5 litros de agua de calidad HPLC. Tanto el metanol como el tampón acuoso de pH 4.5 se desgasificaron antes de utilizarse como eluyente. Después de procesar las muestras, se evaluaron los cromatogramas y luego se calculó el fenol libre de la muestra. Para cada muestra, la determinación se realiza dos veces. Tenga en cuenta que los estándares con fenol también se prepararon y procesaron con fines de calibración.

Método de análisis SEC

Las medidas de SEC se realizaron en eluyente de NaOH 0.1 M utilizando columnas PSS MCX 1000 y 100000 Å con una precolumna. Las muestras se diluyeron con una solución de NaOH 0.1 M y se filtraron (0,45 µm) antes de medición. Las distribuciones de masa molar se calcularon con el uso de estándares de sulfonato de poliestireno. Se utilizó como detector una matriz de fotodiodos ajustada a 280 nm.

Método para RMN HSQC 2D

Las muestras se liofilizaron y luego se disolvieron en D₂O (90 mg/ml). Las mediciones de RMN HSQC 2D (1H-13C) se realizaron utilizando un Bruker Avance III 600 MHz con doble resonancia y criosonda QCI. Para evaluar el grado de metilolación (-CH₂OH) durante la activación de la lignina, las intensidades de la señal se normalizaron con respecto a la señal de los grupos metoxi (MeO-) de lignina.

Ejemplos 4 a 10 (Activación de lignina Kraft: variación con pH)

Se utilizó un reactor de vidrio de 3000 ml configurado para reflujo bajo condiciones atmosféricas. También tenía un motor eléctrico y un agitador de ancla que se fijó a una velocidad de agitación de 400 rpm. Adicionalmente, el reactor era de doble pared, de tal manera que el calentamiento se podía proporcionar mediante un baño de aceite recirculante controlado termostáticamente. El reactor también tenía bobinas de enfriamiento a través de las cuales podía pasar agua fría. Esta disposición permitió un buen control de la temperatura del experimento.

A este reactor se le agregaron materiales; y específicamente para los Ejemplos 4-10 de Activación de Lignina Kraft, los materiales y cantidades se enumeran en las Tablas 2 y 3.

Obsérvese que los datos mostrados en la Tabla 2 deben considerarse como materias primas para la presente etapa i), es decir, proporcionar una lignina líquida que tenga posiciones libres de hidrógeno activo.

Tabla 2: Preparación de lignina líquida

Etapa 1: Preparación de lignina líquida								
Ejemplo	4	5	6	7	8	9	10	
pH diana	10.0	9.0	11.0	8.0	12.0	6.0	13.0	
Materia prima								
A Agua desmineralizada [1]	1207.68	1243.60	1207.68	1243.68	1207.68	1267.68	1207.68	
B KOH 47 % [1]	76.00	40.00	76.00	40.00	76.00	16.00	76.00	
C Lignina Kraft 67.22%	565.32	565.32	565.32	565.32	565.32	565.32	565.32	
D KOH 47 % [2]	0.00	7.28	34.39	2.03	83.87	0.00	120.10	
E Agua desmineralizada [2]	151.00	143.72	116.61	148.97	67.13	151.00	30.90	

Tabla 3: Activación de lignina

Etapa 2: Activación de lignina								
Ejemplo	4	5	6	7	8	9	10	
pH diana	10.0	9.0	11.0	8.0	12.0	6.0	13.0	
Materia prima								

ES 2 877 628 T5

	Lignina líquida (después de la eliminación de muestra retenida)	1907.82	1886.05	1890.04	1881.60	1897.38	1894.40	1908.53
F	Formalina 55%	73.23	72.40	72.55	72.22	72.83	72.72	73.26

Se utilizó el siguiente procedimiento para los Ejemplos 4-10. Al reactor, se cargaron (A) agua desmineralizada [1] y (B) KOH al 47 % [1]. A continuación, se ajustó la temperatura a 75 °C, después de lo cual (C) se cargó el polvo de lignina kraft. Se dejó que se disolviera durante 1 hora a 75 °C. Luego se toma una muestra de 100 g, se pesa y se enfría a 20 °C sobre un baño de hielo. Para cada ejemplo hay un pH diana, estos se indican en la Tabla 2. Se mide el pH de la muestra y, si es necesario, se ajusta el pH mediante la adición gota a gota de KOH 47 % bajo agitación - la cantidad de KOH 47 % necesaria para esto se anota y se utiliza para calcular las cantidades para los materiales (D) KOH 47 % [2] y (E) agua desmineralizada [2]. La muestra ajustada se devuelve al reactor y luego se cargan los materiales (D) y (E). Se deja agitar la mezcla a 75 °C durante 1 hora más.

Tenga en cuenta que los cálculos de pesos para (D) y (E) son los siguientes:

$$\text{KOH } 47\%[2] = (\text{KOH } 47\% \text{ para ajustar el pH de la muestra}) / (\text{muestra}) * ((\text{agua}[1]) + (\text{KOH}[1]) + (\text{Lignina Kraft}) - (\text{muestra})) \quad (\text{D})$$

$$(\text{E) agua}[2] = 2000 - (\text{agua}[1]) + (\text{KOH}[1]) + (\text{Lignina Kraft}) + (\text{KOH}[2])$$

A continuación, se ajustó la temperatura del ejemplo experimental a 75 °C. (F) A continuación, se carga formalina al 55% en el reactor y se pone en marcha un temporizador. Tenga en cuenta que la carga de formalina se basa en una preparación de lignina líquida al 96.3% y formalina al 3.7 % al 55%. La temperatura se mantiene durante 4 horas y se toman muestras a los 10 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos y 240 minutos, para su posterior caracterización y análisis. Estos análisis y sus resultados se discutirán a continuación.

20 Ejemplos 11 a 15 (Activación de lignina Kraft: variación de temperatura)

Los ejemplos 11 a 15 están en línea con los procedimientos experimentales del ejemplo 4 pero con diferentes temperaturas de mantenimiento para la segunda etapa: activación de la lignina.

Etapa 1: la preparación de lignina líquida se realiza como en el Ejemplo 4, con un pH diana de 10. A continuación, la temperatura se ajusta a aquella especificada en la Tabla 4 y se toma una "muestra de lignina líquida" retenida. A continuación, se calcula la carga de formalina (F) y se dosifica al reactor; de nuevo, esto se basa en una preparación de lignina líquida al 96.3% y formalina al 3.7 % al 55%. Una vez se carga, se pone en marcha un temporizador, se mantiene la temperatura especificada y se toman muestras a los 10 min, 30 min, 60 min, 120 min y 240 min. Las muestras se caracterizaron y analizaron adicionalmente. Estos análisis y sus resultados se discutirán a continuación.

30 Tabla 4: Temperaturas de activación de lignina para los ejemplos 11 a 15

Etapa 2: Ejemplo de activación de lignina						
Ejemplo	11	12	13	14	15	
Temperatura de activación de lignina diana	98°C	85°C	70°C	65°C	60°C	
pH diana	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	

Ejemplos 16 y 17 (Activación de lignosulfonato)

Los procedimientos experimentales del Ejemplo 16 son similares a aquellos mencionados en el Ejemplo 4 pero con la lignina kraft sustituida por lignosulfonato de sodio. El Ejemplo 17 es una repetición del 16, pero sin la adición de KOH; dando de esta manera un ejemplo con pH más bajo. Para ambos, se utilizaron el mismo reactor y las mismas etapas experimentales que en los ejemplos anteriores. Los materiales utilizados se especifican en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5: Materias primas para la etapa 1: preparación de lignina líquida

Etapa 1: Preparación de lignina líquida			
	Ejemplo	16°	17
	pH diana	10.0	8.4
	Materia prima		
A	Agua desmineralizada [1]	1360.67	1360.67
B	KOH 47 % [1]	0.00	0.00
C	Lignosulfonato de sodio 92.16%	412.33	412.33
D	KOH 47 % [2]	7.34	0.00
	Materia prima		
E	Agua desmineralizada [2]	219.66	227.00

Tabla 6: Materias primas para la etapa 2 - activación de lignina

Etapa 2: Activación de lignina			
	Ejemplo	16	17
	pH diana	10.0	9.0
	Materia prima		
	Lignina líquida (después de retirar la muestra retenida)	1874.32	1851.14
F	Formalina 55%	71.94	71.05

5 Se utilizó el siguiente procedimiento para el Ejemplo 16. En el reactor, se carga (A) agua desmineralizada [1]. A continuación, se ajustó la temperatura a 75 °C, después de lo cual (C) se cargó el polvo de lignosulfonato de sodio. Se dejó que se disolviera durante 1 hora a 75 °C. Luego se tomó una muestra de 100 g, se pesó y se enfrió a 20 °C en un baño de hielo. Se midió el pH de la muestra y luego se ajustó mediante la adición gota a gota de KOH al 47 % bajo agitación; se anotó la cantidad de KOH al 47 % necesaria para esto y se usó para calcular las cantidades de los materiales (D) KOH al 47 % [2] y (E) agua desmineralizada [2]. La muestra ajustada se devolvió al reactor y luego se cargaron los materiales (D) y (E). A continuación, se dejó agitar la mezcla a 75 °C durante 1 hora adicional.

10 A 75 °C, se cargó (F) formalina al 55% en el reactor y se puso en marcha un temporizador. Tenga en cuenta que la carga de formalina se basa en la preparación de lignina líquida de la etapa 1 al 96.3% y formalina al 3.7 % al 55%. La temperatura se mantiene durante 4 horas y se toman muestras a los 10 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos y 240 minutos. Las muestras se caracterizaron y analizaron adicionalmente. Estos análisis y sus resultados se discutirán a continuación.

15 Para el Ejemplo 17, no se agregó KOH. Dado que el lignosulfonato de sodio es soluble en agua, se tomó su pH natural para el experimento, que resultó ser 8.4.

Ejemplo 18 (Activación de lignina Kraft: variación en formalina)

20 En los Ejemplos anteriores, la dosificación de formalina se había basado en 1 g de formaldehído (100%) por 9 g de lignina seca. En el ejemplo 18, se utiliza una dosificación de formaldehído más baja; a saber, 1 g de formaldehído (100%) por 12 g de lignina seca. En otros aspectos, es como el Ejemplo 4. Véanse las Tablas 7 y 8 para conocer los pesos de los materiales utilizados.

Tabla 7: Materias primas para la etapa 1: preparación de lignina líquida

Etapa 1: Preparación de lignina líquida		
	Ejemplo	18

	pH diana	10.0
	Materia prima	
A	Agua desmineralizada [1]	1207.68
B	KOH 47 % [1]	76.00
C	Lignina Kraft 67.22%	565.324
D	KOH 47 % [2]	0.0
E	Agua desmineralizada [2]	151.00

Tabla 8: Materias primas para la etapa 2 - activación de lignina

Etapa 2: Activación de la lignina		
	Ejemplo	18
	pH diana	10.0
	Materia prima	
	Lignina líquida (después de la eliminación de la muestra retenida)	1907.82
F	Formalina 55%	54.92

5 De nuevo se tomaron muestras a los 10 min, 30 min, 60 min, 120 min y 240 min. Las muestras se caracterizaron y analizaron adicionalmente. Estos análisis y sus resultados se discutirán a continuación.

Ejemplo 20 (Resina de formaldehído de fenol de lignina: sin etapa de activación de lignina ni metilación de fenol)

10 Se cargaron en un reactor de 3000 ml; 1207.68 g de agua desmineralizada, 76.00 g de KOH 47 % y 4.00 g de agente antiespumante. El reactor se configuró para reflujo atmosférico y el agitador se ajustó a 400 rpm. A continuación, se ajustó el lote a 75 °C. Una vez que se alcanzaron los 75 °C, se cargaron 565.32 g de polvo de lignina kraft en el reactor y se dejaron disolver durante 1 hora a 75 °C. Luego se tomó una muestra de 100 g y se enfrió a 20 °C para verificar la calidad de la disolución y el pH (diana = 10). Nota: Si es necesario, se ajusta el pH de la muestra y a partir de esto se calcula la cantidad de KOH necesaria para el ajuste del resto del lote. En este experimento no fue necesario ningún ajuste adicional y la muestra simplemente se devolvió al lote.

15 A continuación, se cargó en el reactor una segunda carga de 147 g de agua desmineralizada y se reajustó la temperatura a 75 °C. A continuación, se mantuvo el lote durante 1 hora adicional, después de lo cual se tomó una muestra de 92.34 g, "muestra retenida de lignina líquida". Esto significó que quedaron 1907.66 g de lignina líquida en el reactor. Se pretende que el ejemplo de la resina de lignina fenol formaldehído tenga un contenido de lignina: fenol 50:50 y 1 g de formaldehído por cada 9 g de lignina. Adicionalmente, el fenol también requerirá más formaldehído para el entrecruzamiento, específicamente en este ejemplo a una relación molar de F/P = 0.9.

25 Después de realizar los cálculos necesarios, se cargan en el reactor 362.46 g de fenol al 100%, seguidos de 262.86 g de formaldehído al 55%. A continuación, el lote se calentó a 90°C (mediante calentamiento exotérmico y con camisa de aceite) para que tuviera lugar la reacción de condensación; se tomaron muestras a intervalos de tiempo regulares después de alcanzar los 90 °C, cada 10 minutos, hasta que se alcanzó un tiempo de condensación total de 80 minutos. A continuación, el lote se enfrió y se descargó del reactor.

Ejemplo 21 (Resina de formaldehído de fenol de lignina: con activación de lignina, pero sin etapa de metilación de fenol)

30 Se cargaron en un reactor de 3000 ml; 1207.68 g de agua desmineralizada, 76.00 g de KOH 47 % y 4.00 g de agente antiespumante. El reactor está configurado para reflujo atmosférico y el agitador se ajusta a 400 rpm. A continuación, se ajustó el lote a 75 °C. Una vez que se alcanzaron los 75 °C, se cargó 565.32 g del polvo de lignina kraft en el reactor y se dejó disolver durante 1 hora a 75 °C. Luego se tomó una muestra de 100 g y se enfrió a 20 °C para verificar la calidad de la disolución y el pH (diana = 10). Nota: Si es necesario, se ajusta el

pH de la muestra, y a partir de esto se calcula la cantidad de KOH necesaria para el ajuste del resto del lote. En este experimento no fue necesario ningún ajuste adicional y la muestra simplemente se devolvió al lote.

5 A continuación, se cargó en el reactor una segunda carga de 147 g de agua desmineralizada y se reajustó la temperatura a 75 °C. A continuación, el lote se mantuvo durante 1 hora adicional, después de lo cual se tomó una muestra de 123.93 g, "muestra retenida de lignina líquida". Esto significó que quedaban en el reactor 1876.07 g de lignina líquida. Se pretende que el ejemplo de la resina de lignina fenol formaldehído tenga un contenido de lignina: fenol 50:50 y 1 g de formaldehído por cada 9 g de lignina. Además, el fenol también requerirá más formaldehído para el entrecruzamiento, específicamente en este ejemplo a una relación molar de F/P = 0.9.

10 Después de realizar los cálculos necesarios, se cargaron en el reactor 72.01 g de formaldehído al 55% (esto equivale a 1 g de CH₂O por cada 9 g de lignina). A continuación, el lote se mantuvo a 75 °C durante 1 hora, esto es la etapa de activación de lignina.

15 Después de la activación de la lignina, se cargaron en el reactor 356,46 g de fenol al 100%. A continuación, se introdujo en el reactor una segunda carga de 186.50 g de formaldehído al 55% (nota - relación molar F/P = 0.9). Después de lo cual, el lote se calentó a 90 °C (mediante calentamiento exotérmico y con camisa de aceite) para que tuviera lugar la reacción de condensación. Se tomaron muestras a intervalos de tiempo regulares después de alcanzar los 90 °C, cada 10 minutos, hasta que se alcanzó un tiempo de condensación total de 80 minutos. A continuación, el lote se enfrió y se descargó del reactor.

Ejemplo 22 (Resina de lignina fenol formaldehído: con etapas de activación de lignina y metilolación de fenol)

20 Se cargaron en un reactor de 3000 ml; 1207.68 g de agua desmineralizada, 76.00 g de KOH al 47 % y 4.00 g de agente antiespumante. El reactor está configurado para reflujo atmosférico y el agitador se ajusta a 400 rpm. A continuación, se ajustó el lote a 75 °C.

25 Una vez que se alcanzaron los 75 °C, se cargaron 565.32 g del polvo de lignina kraft en el reactor y se dejó disolver durante 1 hora a 75 °C. Luego se tomó una muestra de 100 g y se enfrió a 20 °C para verificar la calidad de la disolución y el pH (diana = 10). Nota: Si es necesario, se ajusta el pH de la muestra, y a partir de esto se calcula la cantidad de KOH necesaria para el ajuste del resto del lote. En este experimento no fue necesario ningún ajuste adicional y la muestra simplemente se devolvió al lote.

30 A continuación, se cargó en el reactor una segunda carga de 147 g de agua desmineralizada y se reajustó la temperatura a 75 °C. A continuación, el lote se mantuvo durante 1 hora adicional, después de lo cual se tomó una muestra de 100.00 g, "muestra retenida de lignina líquida". Esto significó que quedaban en el reactor 1900.00 g de lignina líquida. Se pretende que el ejemplo de la resina de lignina fenol formaldehído tenga un contenido de lignina: fenol 50:50 y 1 g de formaldehído por cada 9 g de lignina. Adicionalmente, el fenol también requerirá más formaldehído para el entrecruzamiento, específicamente en este ejemplo a una relación molar de F/P = 0.9. Después de realizar los cálculos necesarios, se cargaron al reactor 72.93 g de formaldehído al 55% (esto equivale a 1 g de CH₂O por cada 9 g de lignina). A continuación, el lote se mantuvo a 75 °C durante 1 hora, siendo esta la etapa de activación de la lignina.

35 Después de la activación de la lignina, se cargaron en el reactor 361.01 g de fenol al 100% y la temperatura se volvió a llevar a 75 °C. Luego se hizo una segunda carga de formaldehído al 55% (nota - relación molar F/P = 0.9) 188.88 g en el reactor, pero esta vez a través de una bomba peristáltica, para permitir la dosificación durante un período de tiempo de 60 minutos mientras se mantiene una temperatura del lote de 75 °C. Una vez que se hubo dosificado el formaldehído, el lote se mantuvo a 75 °C durante 60 minutos adicionales; esto fue la etapa de metilolación.

40 Después de la etapa de metilolación, se tomaron muestras del lote (es decir, "Etapa de Finalización de Metilolación") y luego se calentó a 90°C y se mantuvo allí para la etapa de condensación. Se tomaron muestras del lote al comienzo de la condensación y luego de nuevo cada diez minutos, hasta que hubo transcurrido un tiempo total de condensación de 80 minutos. A continuación, el lote se enfrió y se descargó del reactor.

Ejemplos 23 (de acuerdo con la invención) y 24 - Fabricación de paneles compactos HPL de 6 mm

50 En base a los principios y procesamiento descritos en esta patente, y la prueba dada por los ejemplos anteriores, se desarrolló una receta de Resina de Formaldehído de Lignina (LPF) utilizando tanto la "etapa de activación de lignina" descrita como la "etapa de metilolación de fenol". La receta contenía partes iguales de lignina kraft y fenol en peso (es decir, se podría decir que el 50% del fenol se había reemplazado por lignina). Se utilizó un hidróxido alcalino como catalizador. Esta resina LPF fue el Ejemplo 23.

55 Se repitió la misma receta, pero sin la "etapa de activación de la lignina" y sin la etapa de "metilolación del fenol". En efecto, se cargaron todos los ingredientes y se llevó el lote a la fase de condensación. Este fue el Ejemplo 24. Los Ejemplos 23 y 24 son análogos a los Ejemplos 22 (10 minutos de condensación) y 20 (30

minutos de condensación) respectivamente, pero con detalles de la receta patentada. Por lo tanto, tenían fenol libre y formaldehído libre similares.

5 Los ejemplos 23 y 24 se utilizaron para impregnar papel kraft, utilizando una instalación de línea de impregnación, para dar gramajes y volátiles nominales comparables. Estos papeles impregnados se utilizaron luego para fabricar paneles compactos HPL de 6 mm de grosor utilizando una prensa de laboratorio y nuestro ciclo de prensa patentado normal.

La Tabla 9: a continuación proporciona una descripción general de los Ejemplos; 4-18 y 20-22.

Tabla 9 – Una visión general de los ejemplos de laboratorio y las muestras tomadas.

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) – Calc.	Comentarios adicionales
4	Activación de Lignina: Lignina Kraft	10.0	75.0	119	-	-	-	-	Dist. Mw (SEC) y RMN (2D HSQC) en muestras; Lignina líquida, Activación 60 min y Activación 120 min.
	Lignina líquida				10.07	18.6	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				9.90	19.2	1.55 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				9.85	18.6	1.45 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				9.82	20.4	1.27 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				9.70	24.0	1.13 %	2.03 %	
	Activación 240 min.				9.46	46.8	0.87 %	2.03 %	
	Activación de Lignina: Lignina Kraft	9.0	75.0	119	-	-	-	-	
5	Lignina líquida				8.60	13.8	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				8.46	13.2	1.64 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				8.38	13.8	1.66 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				8.37	13.8	1.67 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				8.23	13.2	1.56 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) – Calc.	Comentarios adicionales
6	Activación de Lignina: Lignina Kraft	11.0	75.0	119	-	-	-	-	
	Lignina líquida				11.23	17.4	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				11.04	16.8	1.07 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				10.98	181.0	0.91 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				10.96	19.2	0.75 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				10.90	22.2	0.60 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								
7	Activación de Lignina: Lignina Kraft	8.0	75.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				8.11	12.0	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				8.01	12.6	1.65 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				7.98	12.0	1.65 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				7.91	12.6	1.64 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				7.67	13.2	1.60 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) - Calc.	Comentarios adicionales
8	Activación de Lignina: Lignina Kraft	12.0	75.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				12.21	12.6	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				12.08	14.4	0.78 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				12.04	15.0	0.57 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				11.89	15.0	0.44 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				11.94	17.4	0.28 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								
9	Activación de Lignina: Lignina Kraft	6.0	75.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				5.98	12.0	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				5.89	10.8	2.01 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				5.82	12.0	2.06%	2.03 %	
	Activación 60 min.				5.88	10.2	2.02 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				5.80	10.2	2.07 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								Es una dispersión " turbia"

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) – Calc.	Comentarios adicionales
10	Activación de Lignina: Lignina Kraft	13.0	75.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				13.09	12.0	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				12.65	12.6	0.68 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				12.69	13.8	0.49 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				12.68	13.2	0.32 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				12.66	16.2	0.18 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								
11	Activación de Lignina: Lignina Kraft	10.0	98.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				10.2	18.0	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				9.93	20.4	1.18 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				9.9	28.2	0.82 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				9.84	58.2	0.66 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				9.72	805.2	0.47 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) - Calc.	Comentarios adicionales
12	Activación de Lignina: Lignina Kraft	10.0		1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida		85.0		10.2	17.4	0.07 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				10.01	19.2	1.54 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				9.92	22.8	1.30 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				9.88	25.2	1.11 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				9.81	43.2	0.94 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								
13	Activación de Lignina: Lignina Kraft	10.0	70.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				10.14	16.8	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				10.01	16.2	1.62 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				9.97	18.0	1.54 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				9.96	19.8	1.44 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				9.84	22.2	1.28 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) - Calc.	Comentarios adicionales
14	Activación de Lignina: Lignina Kraft	10.0	65.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				9.98	18.0	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				9.81	18.0	1.67 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				9.71	17.4	1.65 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				9.70	18.0	1.53 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				9.57	22.8	1.41 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								
15	Activación de Lignina: Lignina Kraft	10.0	60.0				-	-	
	Lignina líquida				10.0	16.8	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.			1/9	10.0	16.8	1.69 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				9.98	18.0	1.66%	2.03 %	
	Activación 60 min.				9.94	18.0	1.56 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				9.86	19.2	1.46 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) - Calc.	Comentarios adicionales
16	Activación de Lignina: Lignosulfonato de sodio	10.0	75.0	1/9	-	-	-	-	Dist. Mw (SEC) y RMN (2D HSQC) en muestras; Lignina líquida, Activación 60 min y Activación 120 min.
	Lignina líquida				9.61	9.0	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				9.48	9.6	1.64 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				9.38	9.6	1.58 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				9.26	9.0	1.54 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				8.98	9.0	1.440 %	2.03 %	
	Activación 240 min.				8.51	10.2	1.38 %		
17	Activación de Lignina: Lignosulfonato de sodio	8.4	75.0	1/9	-	-	-	-	
	Lignina líquida				8.4	11.4	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				8.32	11.4	1.80 %	2.03 %	
	Activación 30 min.				8.33	11.6	1.79 %	2.03 %	
	Activación 60 min.				8.23	10.5	1.77 %	2.03 %	
	Activación 120 min.				8.12	11.7	1.70 %	2.03 %	
	Activación 240 min.								

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) - Calc.	Comentarios adicionales
18	Activación de Lignina: Lignina Kraft	11.0	75.0	1/12	-	-	-	-	
	Lignina líquida				10.9	18.0	<0.05 %	0.00 %	
	Activación 10 min.				9.98	18.0	1.10 %	1.54 %	
	Activación 30 min.				10.01	19.2	0.98 %	1.54 %	
	Activación 60 min.				9.99	19.2	0.89 %	1.54 %	
	Activación 120 min.				9.87	21.6	0.72 %	1.54 %	
	Activación 240 min.				9.53	33.0	0.49 %	1.54 %	
	Resina LFP: sin activación de Lignina y sin fenol	10.0	-	-	-	-	-	-	-
*	Lignina líquida				9.98	18.6		0.00 %	7.22 %
	Condensación 10 min.				8.92	29.4	2.76 %	5.71 %	6.34 %
	Condensación 20 min.				8.89	33.4	1.97%	5.71 %	5.68 %
	Condensación 30 min.				8.91	37.8	1.31 %	5.71 %	5.17 %
	Condensación 40 min.				8.89	43.2	0.97 %	5.71 %	4.72 %
	Condensación 50 min.				8.90	52.8	0.73 %	5.71 %	4.41 %
	Condensación 60 min.				8.91	60.0	0.58 %	5.71 %	4.07 %

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) - Calc.	Comentarios adicionales
	Condensación 70 min.				8.91	66.6	0.45 %	5.71 %	4.07 %
	Condensación 90 min.				8.89	68.4	0.38 %	5.71 %	3.76 %
21	Resina LFP: con activación de Lignina: pero sin fenol	10.0	-	1/9	-	-	-	-	-
	Lignina líquida				10.14	19.2		0.00 %	
	Condensación 10 min.				8.95	30.6	2.90 %	5.71 %	7.51 %
	Condensación 20 min.				8.91	33.0	2.12 %	5.71 %	6.70 %
	Condensación 30 min.				8.83	39.6	1.65 %	5.71 %	6.17 %
*	Condensación 40 min.				8.87	43.2	1.27 %	5.71 %	5.68 %
	Condensación 50 min.				8.85	49.2	1.03 %	5.71 %	5.30 %
	Condensación 60 min.				5.53	57.0	0.82 %	5.71 %	4.92 %
	Condensación 70 min.				8.83	67.8	0.66%	5.71 %	4.57%
	Condensación 80 min.				8.82	73.8	0.54 %	5.71 %	4.24 %

Número de ejemplo	Tipo de ejemplo	pH objetivo	T °C objetivo	CH20 (g)/Lignina (g)	pH	Viscosidad (cP)	Libre de formaldehído (% en peso) - HPLC	Libre de formaldehído si no hay reacción (% en peso) - Calc.	Comentarios adicionales
22	Resina LFP: con activación de Lignina y fenol	10.0	75.0	119	-	-	-	-	-
	Lignina líquida				10.10	18.6	0.00 %	0.00 %	
	Metilolación				8.76	39.0	2.15 %	5.71 %	6.62 %
*	Condensación 10 min.				8.79	48.0	1.48 %	5.71 %	5.70 %
	Condensación 20 min.				8.76	55.2	1.13 %	5.71 %	5.17 %
	Condensación 30 min.				5.79	64.8	0.90 %	5.71 %	4.71 %
	Condensación 40 min.				8.79	76.2	0.71 %	5.71 %	4.33 %
	Condensación 50 min.				8.77	79.8	0.60 %	5.71 %	3.98 %
	Condensación 60 min.				8.77	81.6	0.49 %	5.71 %	3.71 %
	Condensación 70 min.				8.78	76.8	0.43 %	5.71 %	3.36 %
	Condensación 80 min.				8.75	82.8	0.34 %	5.71 %	3.19 %
* Muestras de ejemplos 20-22 de Resina LFP que tuvieron sus distribuciones Mw medidas (análisis SEC). Se seleccionaron con base en una normalización de libre de fenol =5.7 %									

Aparte, el pH de las ligninas líquidas debería haber coincidido exactamente con el pH diana; sin embargo, dado que la cantidad de álcali se basa en el ajuste de una pequeña muestra, y su posterior aumento de escala y mantenimiento durante una hora adicional, por lo que la macromolécula de lignina se puede “abrir” aún más, se permitió cierta tolerancia. Adicionalmente, las etapas de la invención de la patente todavía se pueden ilustrar sin compromiso.

5

Tabla 10: Parámetros de distribución de peso molecular para muestras tomadas de los Ejemplos 4 y 16.

Análisis SEC	Ejemplo 4			Ejemplo 16		
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD
Lignina líquida	1802	3798	2.1	2156	9632	4.5
Lignina activada 60 min	1988	4402	2.2	2255	10316	4.6
Lignina activada 120 min	2051	4764	2.3	2300	10543	4.6

Tabla 11: Parámetros de distribución de peso molecular para muestras tomadas de los Ejemplos 20 (condensación de 30 min), 21 (condensación de 40 min) y 22 (condensación de 10 min)

Análisis SEC		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD
Selección basada en una normalización de fenol ≈ 5.7%	Ejemplo 20 (condensación de 30 min)	737	3039	4.1
	Ejemplo 21 (condensación de 40 min)	750	3253	4.3
	Ejemplo 22 (condensación de 10 min)	749	3561	4.8

10

Tabla 12: Resumen del análisis de RMN HSQC 2D para los Ejemplos 4 y 16

		Lignina líquida	Activación de 60 min.	Activación de 120 min.
Ejemplo 4 (Kraft)	Señal de metilol (-CH ₂ OH)	Sin señal	Señal fuerte	Señal ligeramente más fuerte
	Señal de hidrógeno activo G5 de unidad de guaiacilo	Señal fuerte	Señal débil	Señal ligeramente más débil
Ejemplo 16 (Lignosulfonato de sodio)	Señal de metilol (-CH ₂ OH)	Sin señal	Señal fuerte	Señal ligeramente más fuerte
	Señal de hidrógeno activo G5 de unidad de guaiacilo	Señal fuerte	Señal débil	Señal ligeramente más débil

Tabla 13: Ejemplos 23 (resina LPF con etapa de activación y metilolación) y 24 (resina LPF con solo una etapa de condensación), prueba de panel compacto HPL de 6 mm.

		Especificación de producto conforme a EN-438 pt2	Ejemplo 23 Etapas de activación y metilolación de lignina	Ejemplo 24 Sin etapa de activación de
--	--	--	---	---------------------------------------

				lignina ni metilolación
Resistencia a la inmersión en agua hirviendo	Incremento del grosor	<2%	Significativamente por debajo del 2%	Por encima del 2%
	Incremento de masa	<2%	Significativamente por debajo del 2%	Por encima del 2%
	Visual ≥ 4		5	4

Ejemplos 4 a 10 - Etapa de activación de la lignina y variación en el pH

Con referencia a la sección anterior y la Tabla 9, vemos que para los Ejemplos 4 a 10 (en los que la receta y el procedimiento de activación de la lignina de muestra son los mismos, aparte de una variación en la concentración de hidróxido de potasio y el parámetro de pH consecuente asociado con ella) que la concentración de formaldehído disminuye con el tiempo de retención de la etapa de activación, y que la tasa de esta disminución está relacionada con el grado de alcalinidad del lote (es decir, que tan alto sea el pH).

Al resumir los resultados de la Tabla 9 y trazar un gráfico, formaldehído libre (%) frente al tiempo de activación (minutos), se puede ver más claramente la dependencia de la cinética de reacción sobre las condiciones de pH. La figura 1 ilustra esto.

Se puede ver que para la lignina Kraft, cuanto más alto es el pH, más rápida es la reacción con el formaldehído, lo que conduce a su consiguiente caída de concentración con el tiempo. Específicamente podemos notar que a pH 6, y por lo tanto lógicamente a pH por debajo de este, apenas hay reacción. A medida que aumenta el pH, mejora la cinética de la reacción, y el cambio en la tasa de reacción parece ser más sensible en la región de pH 8 a 12, y en particular entre pH 9 y 11. Un aumento adicional del pH de 12 a 13 da como resultado un aumento de la tasa menos dramático.

Para una resina de impregnación, los ejemplos con cargas más altas de álcali (por ejemplo, hidróxido de potasio) son menos preferidos ya que con pH más altos puede conducir a una cinética de reacción rápida, no solo para la activación de la lignina sino también para las reacciones de metilolación y condensación con fenol y formaldehído. Entonces es más difícil controlar el grado de condensación y existe un mayor riesgo de sobrecondensación de la resina. Con una resina sobrecondensada de este tipo, es más difícil impregnar el papel kraft debido al mayor peso molecular. Adicionalmente, incluso si el papel se impregna con éxito, su actividad es quizás superior a la deseada, lo que conduce a un avance excesivo del curado de la resina en la sección de secado de la línea de impregnación. Esto conduciría a un flujo de resina deficiente y un prensado deficiente del panel HPL. Adicionalmente, una cantidad excesiva de álcali (por ejemplo, hidróxido de potasio) puede provocar un contenido excesivo de sal en el laminado y la posibilidad de fallar en las pruebas de resistencia al agua; por ejemplo hinchazón durante la inmersión en agua hirviendo.

Ejemplos 4 y 11 a 15: Etapa de activación de lignina y variación en la temperatura de activación de lignina

Nuevamente, con referencia a la sección anterior y a la Tabla 9, vemos que para los Ejemplos 4 y 11 a 15 (en los que la receta y el procedimiento de activación de la lignina de muestra son los mismos, aparte de una variación en la temperatura de activación de lignina) la concentración del formaldehído disminuye con el tiempo de mantenimiento de la etapa de activación, y que la tasa de esta disminución está relacionada con lo alta que es la temperatura.

El extraer los resultados de la Tabla 9 y trazar un gráfico, formaldehído libre (%) versus tiempo de activación (minutos), la dependencia de la cinética de reacción de la temperatura puede verse más claramente. La figura 2 ilustra esto.

Se puede observar que para la lignina kraft, temperaturas más altas dan como resultado una reacción más rápida con el formaldehído, con su consiguiente caída de concentración con el tiempo. Las temperaturas más bajas dan un mayor control sobre la reacción de metilolación, sin embargo, por debajo de 60 °C, es quizás demasiado lento para ser preferido por la mayoría de los fabricantes de resinas comerciales. A temperaturas más altas, la reacción de condensación comienza a ser significativa; Al observar los resultados de viscosidad de la tabla 9, vemos que hay un aumento significativo después de 85 °C, indicativo de polimerización en cadena y acumulación de peso molecular debido a la reacción de condensación. Adicionalmente, para ilustrar este punto, las viscosidades de los Ejemplos 4, 11-15 después de activación de 120 minutos se han reproducido en la Tabla 14 a continuación. También se han trazado como un gráfico con un ajuste polinómico a través de los puntos de datos; esto se puede ver en la Figura 7.

Tabla 14: Temperatura de activación (°C) versus viscosidad después de activación de 120 min (cP)

Número de ejemplo	Temperatura de activación (° C)	Viscosidad después de activación 120 min (cP)
15	60	19.2
14	65	22.8
13	70	22.2
4	75	24.0
12	85	43.2
11	98	805.2

La polimerización de las ya grandes moléculas de lignina conduce a una impregnación difícil del papel. La resina no puede penetrar en los poros o entre las fibras del papel, ni fluir adecuadamente durante el prensado.

5 Por tanto, se prefiere realizar la activación de la lignina a temperaturas que sean ventajosas para la metilolación pero no para la polimerización por condensación; es decir, entre 60 °C y 85 °C, e incluso más preferiblemente entre 65 °C y 80 °C.

Ejemplos 16 y 17 - Activación de lignosulfonato de sodio y su comparación con el Ejemplo 4.

10 De nuevo, con referencia a la sección anterior y la Tabla 9, vemos que para los Ejemplos 16 y 17, también se probó un lignosulfonato de sodio comercial. El lignosulfonato de sodio es inherentemente soluble en agua y no requiere álcali para solubilizarlo. Por lo tanto, con el Ejemplo 17 no se agregó hidróxido de potasio; esto fue para probar su condición de pH más baja, que era pH = 8.4. El pH del Ejemplo 16 se ajustó a ≈10 para que se pueda comparar con el Ejemplo 4.

La Tabla 9 enumera los resultados de las muestras tomadas de los Ejemplos 4, 16 y 17. La Figura 3 ilustra su cambio en la concentración de formaldehído durante la etapa de activación.

15 En ambos Ejemplos 16 y 17 apenas hubo cambios en la viscosidad, pero hubo alguna reducción en la concentración de formaldehído, siendo esto más notable a pH ~10. Esto indica que la activación de la lignina puede ocurrir con otras materias primas de lignina, y no solo con lignina kraft.

20 El análisis SEC también se realizó en muestras de "lignina líquida", "activación de 60 minutos" y "activación de 120 minutos" de los Ejemplos 4 y 16. Los resultados se pueden ver en la Tabla 10. Hay un aumento marginal en el peso molecular durante la activación de la lignina, pero no mucho, y esto se interpreta como más funcionalización de la macromolécula de lignina (es decir, introducción de grupos metilol) y su cambio asociado en el volumen hidrodinámico, en lugar de la polimerización de la lignina. Puede verse más claramente en la Figura 4; donde se traza un gráfico de las distribuciones de peso molecular de las seis muestras.

25 También se puede ver cómo la lignina Kraft tiene una distribución de peso molecular más baja que el lignosulfonato de sodio.

30 Además del análisis de SEC, las muestras "lignina líquida", "activación de 60 minutos" y "activación de 120 minutos" de los Ejemplos 4 y 16 se examinaron mediante RMN de HSQC 2D. Lo que fue particularmente interesante acerca de los espectros obtenidos fue que se observaron señales para el grupo metilol (-CH₂OH) y los hidrógenos aromáticos activos. La Tabla 12 muestra cualitativamente los resultados más importantes. A partir de estos espectros, se confirmó que efectivamente ocurre la metilolación deseada de la lignina, en sitios con hidrógenos activos.

35 La señal para el grupo metilol (-CH₂OH) está ausente de los espectros de las dos ligninas líquidas (es decir, kraft [Ejemplo 4] y lignosulfonato de sodio [Ejemplo 16]). Luego, después de la adición de formaldehído (1 g de CH₂O en 9 g de lignina seca) y después de mantenerlo a 75 °C, pH 10 durante 1 hora, la señal del grupo metilol (-CH₂OH) se puede ver con ambos tipos de lignina (es decir, kraft [Ejemplo 4] y lignosulfonato de sodio [Ejemplo 16]) Adicionalmente, al mantener a 75 °C, pH 10 durante una hora adicional, se observó con ambos tipos de lignina que la señal del grupo metilol se fortalecía. Cabe señalar que esta señal del grupo metilol pareció ser más fuerte con lignina kraft (Ejemplo 4) que con lignosulfonato (Ejemplo 16); esto coincide con la observación con respecto al consumo de formaldehído realizado por análisis de HPLC, a 75 °C pH 10, y como se muestra en la Figura 3, que la muestra de lignina kraft reaccionó con formaldehído más fácilmente que la muestra de lignosulfonato con formaldehído.

40

Como se indicó anteriormente, se observó que en los espectros RMN HSQC 2D había regiones para los hidrógenos aromáticos activos en la lignina. Estos estaban asociados con unidades de Guaiacilo (G) y unidades de p-Hidroxifenilo (H), y en particular había regiones con las que se podrían asociar;

- hidrógenos activos H2 y H6

5 - hidrógeno activo G6

- hidrógenos activos G5, H3 y H5

- hidrógeno activo G2

10 En las muestras de lignina líquida (tanto "Kraft" como "lignosulfonato"), la señal asociada con H2 y H6 fue mucho más baja que las señales de G2 y G6. Por lo tanto, se podría afirmar que las unidades de guaiacilo (G) eran mucho más abundantes que las unidades de p-Hidroxifenilo (H) en ambos tipos de lignina probados. Luego siguió lógicamente que la señal para la región G5, H3 y H5 fue predominantemente procedente de G5.

15 En las muestras de lignina activada (tanto "Kraft" como "lignosulfonato"), vemos una reducción muy fuerte en la señal G5, H3 y H5. Esta reducción de la señal es un poco más después de 120 minutos de activación que de 60 minutos de activación, y es más significativa en el ejemplo de la lignina kraft que en el ejemplo del lignosulfonato.

En resumen:

- la señal de metilol de lignina vista en la RMN 2D es proporcional a la cantidad de formaldehído consumido en la etapa de activación de lignina

20 - la señal de metilol de lignina es inversamente proporcional a la región de señal de G5, H3 y H5, lo que sugiere que la metilolación tiene lugar predominantemente en estas posiciones.

- la etapa de "Activación de Lignina", es una metilolación de la lignina, que es en efecto una funcionalización de la lignina, con solo un aumento marginal en el peso molecular.

25 - Dado que son los hidrógenos activos de lignina los que han sido metilolados en los dos tipos diferentes de lignina, es lógico para un experto en la técnica que cualquier lignina líquida que posea hidrógeno activo se pueda utilizar y por lo tanto activar adecuadamente para uso en una síntesis de resina de lignina fenol formaldehído (LPF).

Ejemplo 18 y su comparación con el Ejemplo 4 - Activación de lignina: 1 g de CH₂O en 12 g de lignina frente a 1 g en 9 g de lignina.

30 Sobre la base de la discusión con respecto a la "Etapa 2 - Activación de Lignina", la estequiometría de formaldehído a lignina se puede basar en la masa de lignina seca que contiene la mezcla; y más específicamente - los moles de sitios de hidrógeno activo que contiene dicha lignina. El formaldehído se agrega en un exceso estequiométrico, es decir, > 1:1 con respecto a las posiciones de hidrógeno activo libre de la lignina para ayudar a la cinética de reacción y proporcionar opcionalmente una cierta cantidad de pre-dosificación de formaldehído antes de la adición de fenol.

35 El Ejemplo 18 es un ejemplo en el que el formaldehído se ha agregado en una relación molar estequiométrica de 1:1 con hidrógenos activos.

Ejemplos 20, 21 y 22: resinas de lignina formaldehído (LPF)

Los Ejemplos 20, 21 y 22 fueron comparables en términos de materias primas cargadas y la etapa de condensación de resina (90°C). Sin embargo, las diferencias entre estos ejemplos fueron:

40 - Ejemplo 20 - Sin etapa de activación de lignina y sin etapa de metilolación de fenol, es decir, lignina líquida + fenol + formaldehído y se deja exotermar a la temperatura de condensación.

- Ejemplo 21 - Etapa de activación de lignina (1 h 75 °C), pero sin etapa de metilolación de fenol.

- Ejemplo 22 - Etapa de activación de lignina (1 h a 75 °C) y etapa de metilolación de fenol (dosificación continua de formalina durante 1 hora seguida de retención de 1 h, todo a 75 °C).

45 Para cada resina, se tomaron muestras de la lignina líquida y a intervalos de 10 minutos durante la etapa de condensación. Además, para el Ejemplo 22, se tomó una muestra al final de la etapa de metilolación del fenol. Los resultados analíticos de estas muestras se pueden ver en la Tabla 9, los parámetros medidos son; pH, Viscosidad, % de formaldehído libre (titrino y HPLC) y % de fenol libre.

- Se estudiaron estos resultados, con el objetivo de encontrar una muestra de cada uno de los tres Ejemplos que tuvieran resultados de % de fenol libre similar a aquellos del otro (es decir, que se condensara a un fenol libre específico). Al "normalizar" en un contenido de % de fenol libre específico, fue posible procesar el análisis SEC en estas muestras y comparar las tres rutas de procesamiento diferentes en la distribución del peso molecular de la resina.
- 5 Las muestras seleccionadas fueron;
- Ejemplo 20 (condensación 30 minutos) fenol libre 5.68%
 - Ejemplo 21 (condensación 40 minutos) fenol libre 5.68%
 - Ejemplo 22 (condensación 10 minutos) fenol libre 5.70%
- 10 La Tabla 11 contiene los resultados numéricos del análisis SEC para estas muestras; Mn, Mw y PD. Son bastante similares, sin embargo, se puede ver que el Ejemplo 20 tiene el Mn, Mw y la polidispersidad más bajos, mientras que el Ejemplo 22 tiene el Mn, Mw y la polidispersidad más altos. Inicialmente, esto parecería sugerir que el ejemplo con la etapa de activación de la lignina y la etapa de metilolación del fenol tendría el peor comportamiento con respecto a las aplicaciones de laminado HPL/CPL.
- 15 Sin embargo, una inspección más detallada de las distribuciones gráficas de peso molecular revela características que realmente apoyan la invención y dicho uso en aplicaciones de laminado HPL/CPL. La Figura 6 ilustra estas distribuciones de peso molecular derivadas del análisis SEC, y las 4 regiones importantes para la siguiente interpretación y razonamiento.
- 20 La flecha de bloque "1" indica una región de especies de resina de fenol formaldehído de bajo peso molecular. Sin embargo, en esta región se puede ver que el Ejemplo 22 (con las etapas de activación de lignina y metilolación de fenol) tiene un pico asimétrico dominado por la especie de menor peso molecular, mientras que el Ejemplo 20 tiene un pico más amplio y simétrico que indica un cambio a especies de PF de mayor peso molecular.
- 25 Adicionalmente, con la flecha de bloque "2" vemos una región indicativa de especies de PF de peso molecular medio. Este es más diferenciado, aunque es un soporte en el área asignada a la lignina. Muestra que el Ejemplo 22 tiene menos especies de PF de peso molecular medio que el Ejemplo 20. Por lo tanto, se puede afirmar que con respecto a las especies de resina de fenol formaldehído, el Ejemplo 20 tiene un Mw más alto que el Ejemplo 21, que a su vez es más alto que el Ejemplo 22.
- 30 La flecha de bloque "3" indica la región de la lignina kraft. En el presente documento el Ejemplo 22 muestra que el componente de lignina tiene un cambio a un Mw más alto en comparación con el del Ejemplo 20. Compare esto con los resultados de los Ejemplos 4 - "lignina líquida", "lignina activada 60 min" y "lignina activada 120 min" - se ven muy similar. La lignina del Ejemplo 20 no ha tenido tiempo de reaccionar con el formaldehído y, por tanto, no se ha activado; la resina funcionará mal ya que la lignina es solo un relleno. Con la etapa de activación, la lignina kraft se metilola y aumenta marginalmente en Mw. Esto se puede ver en el Ejemplo 21 e
- 35 incluso más en el Ejemplo 22, ya que la activación de la lignina continúa ocurriendo también durante la etapa de metilolación del fenol. Esta resina funcionará mucho mejor en la aplicación, porque la lignina ahora es un componente reactivo.
- 40 La flecha del bloque "4" indica la región de las especies de Mw más altas de la lignina; claramente, como con la flecha del bloque "3", la activación de la lignina provoca un cambio a un peso molecular más alto debido a la funcionalización y posiblemente por la reacción de los grupos metilol de la lignina con pequeñas especies de resina de PF, que también darían lugar a un grupo de sitios reactivos en la macromolécula de lignina.
- Ejemplos 23 y 24 - Fabricación de paneles compactos HPL de 6 mm**
- Con referencia a la sección anterior y la Tabla 13, vemos que para los Ejemplos 23 y 24 hubo una aprobación o falla clara para los laminados HPL compactos de 6 mm probados.
- 45 Los laminados se probaron de acuerdo con EN-438. Esto consiste de varias pruebas, de las cuales una de las más exigentes es la "resistencia a la inmersión en agua hirviendo". Esta es una buena prueba para laminados, ya que una falla puede indicar; falta de entrecruzamiento y curado, escaso flujo de resina entre los papeles al prensar y escasa impregnación del papel.
- 50 Como se puede ver en la Tabla 13, el Ejemplo 23 (LPF con etapas de activación de lignina y metilolación de fenol) superó con éxito esta prueba, mientras que falla el Ejemplo 24 (etapas de LPF sin activación de lignina o metilolación de fenol). Adicionalmente, el Ejemplo 23 cumplió con todos los requisitos de EN-438, tales como estabilidad dimensional a temperaturas más altas, resistencia a la flexión, módulo de flexión y densidad.
- En resumen, se pudo ver una clara ventaja al tener las etapas de activación de lignina y metilolación de fenol, con las que los presentes inventores encontraron que era posible impregnar papel y hacer un panel HPL

compacto de 6 mm de grosor que cumple con EN438 utilizando una resina de lignina fenol formaldehído (LPF) con partes iguales de fenol y lignina (es decir, 50% de reemplazo de fenol).

5 Es evidente a partir de los experimentos que al no activar la lignina a través de la metilolación, hay una reactividad insuficiente hacia otras especies reactivas de resina fenólica, y los paneles elaborados con dicha resina fallan en la EN-438. En esta situación, la lignina actúa más como un extendedor o relleno de la resina de fenol-formaldehído. La reactividad máxima de la lignina con las especies reactivas de resina fenólica se obtiene cuando los sitios de hidrógeno activo de la lignina están completamente funcionalizados con grupos metilol y no se pierden por reacciones de condensación a temperaturas más altas durante la cocción de la resina. Esto se logra solo al tener una relación estequiométrica de hidrógenos activos de lignina a formaldehído que tiene formaldehído en exceso (es decir, hidrógenos activos de lignina: formaldehído = 1:>1. La lignina completamente metilolada reacciona mejor con las otras especies de resina fenólica y forma un polímero infusible dentro del laminado durante el prensado final; evidenciado por la resistencia a la prueba del agua hirviendo. Esta metilolación óptima de la lignina mediante el uso de la relación estequiométrica en exceso, también permite el uso máximo de lignina dentro de la receta de la resina mientras sigue cumpliendo los requisitos de la Norma EN-438.

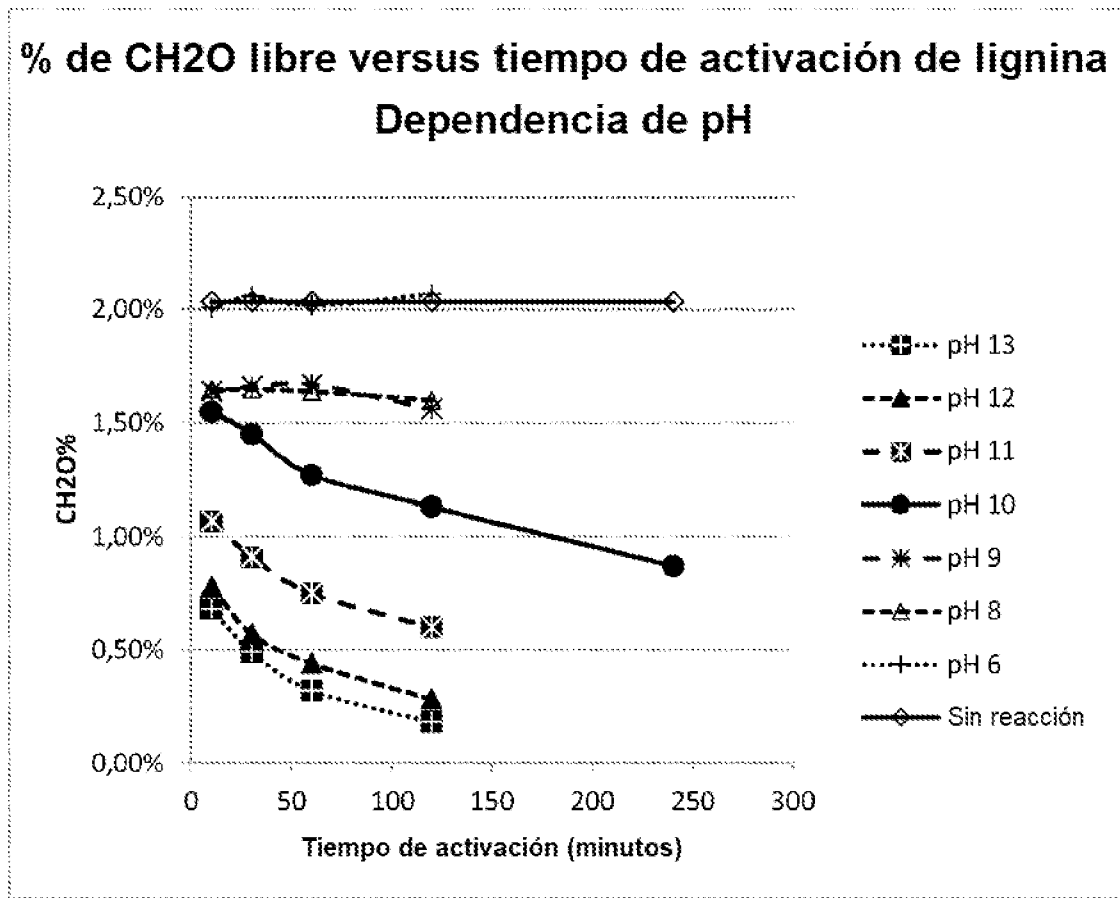
10 Cuando lo anterior se combina con especies de resina fenólica que están predominantemente metiloladas y de bajo peso molecular, la penetración de papel/fibra de madera durante la impregnación se maximiza al igual que la reactividad durante el proceso de prensado a alta temperatura/presión de la fabricación del laminado (ya sea HPL o CPL).

20

REIVINDICACIONES

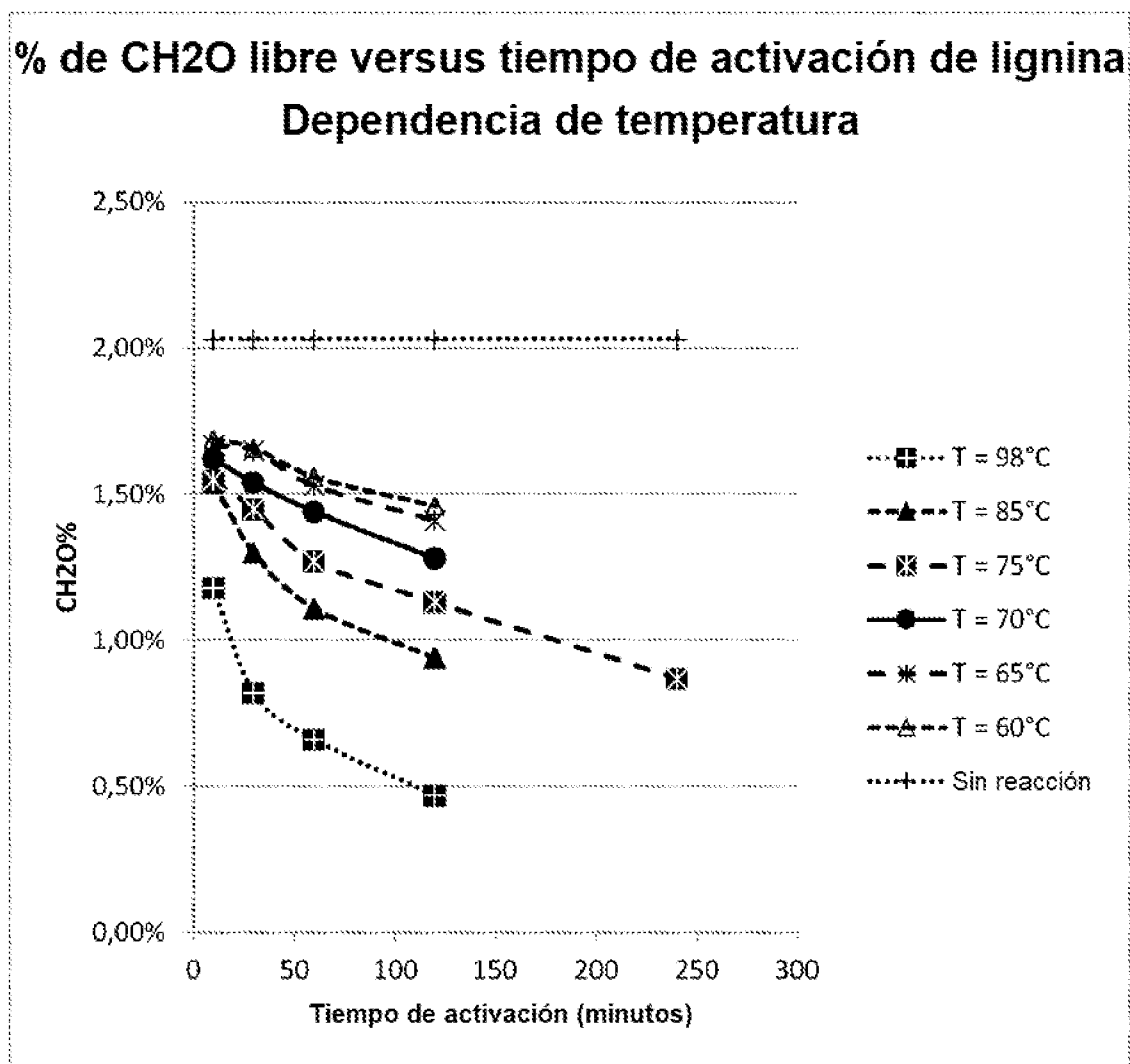
1. Un método para fabricar un laminado de alta presión que comprende una etapa de preparar una capa central y una etapa de presionar dicha capa central en una prensa utilizando una temperatura elevada y una presión elevada, en el que dicha etapa de preparar dicha capa central que consiste en impregnar un papel con una mezcla de resina y construir una pila de papeles impregnados de resina, caracterizado porque dicha mezcla de resina comprende una resina de lignina-fenol formaldehído preparada con etapas de metilolación de lignina y metilolación de fenol, dicha etapa de metilolación de lignina comprende:
- 5 i) proporcionar una lignina líquida que tiene posiciones de hidrógeno activo libres;
- ii) calentar dicha lignina líquida a una temperatura en un rango de 60 °C y 85 °C;
- 10 iii) agregar formaldehído a dicha lignina líquida calentada bajo condiciones de agitación, en la que el formaldehído se agrega en una relación de exceso estequiométrico de > 1:1 en relación con las posiciones de hidrógeno activo libres de lignina;
- iv) mantener la temperatura de la mezcla de acuerdo con iii) en un rango de 60 °C y 85 °C, durante un período de tiempo de al menos 10 minutos obteniendo de esta manera una composición de lignina activada,
- 15 dicha etapa de metilolación de fenol comprende:
- v) opcionalmente calentar dicha composición de lignina activada de la etapa iv) a una temperatura en un rango de 50 °C - 90 °C;
- vi) agregar fenol a dicha composición de lignina activada;
- vii) ajustar la temperatura de la mezcla de la etapa vi) para que esté dentro del rango de 60 °C - 90 °C;
- 20 viii) agregar formaldehído a dicha mezcla de la etapa vii),
- ix) que comprende calentar y mantener la mezcla de la etapa viii) a una temperatura en un rango de 50 - 80°C, durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos, obteniendo de esta manera dicha resina de lignina-fenol formaldehído, en el que la adición de formaldehído de acuerdo con la etapa viii) tiene lugar en un período de tiempo entre 20 y 150 minutos.
- 25 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa v) se lleva a cabo en un rango de 50 °C - 85 °C, especialmente en el que la etapa v) se lleva a cabo en una temperatura en un rango de 65 °C -80°C.
3. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa vii) se lleva a cabo en un rango de 60 °C - 85 °C.
- 30 4. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa ix) se lleva a cabo a 60 °C - 80°C y preferiblemente 65 °C - 80 °C, especialmente en el que la etapa ix) se lleva a cabo durante al menos 30 minutos, o en el que la etapa ix) de metilolación se mantiene durante un periodo de tiempo entre 40 minutos y 120 minutos, preferiblemente entre 40 minutos y 70 minutos.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la lignina líquida que tiene posiciones de hidrógeno activo libres tiene un pH de al menos 6, preferiblemente un pH en un rango de 6 - 13, más preferiblemente en un rango de 8-12, incluso más preferiblemente en un rango de 9-11.
- 35 6. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de acuerdo con la etapa ii) está en un rango de 65 °C - 80 °C.
7. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de acuerdo con la etapa iv) está en un rango de 65 °C - 80 °C, especialmente en el que el periodo de tiempo de acuerdo con la etapa iv) está en un rango de 15 minutos a 4 horas, preferiblemente en un rango de 30 minutos - 2 horas.
- 40 8. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la adición de formaldehído a la lignina líquida calentada de acuerdo con la etapa iii) se lleva a cabo de forma continua durante un período de tiempo, o mediante una o más dosis de formaldehído.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la adición de formaldehído de acuerdo con la etapa viii) se lleva a cabo de forma continua durante un período de tiempo, o alternativamente por la adición paso a paso de dos o más dosis de formaldehído, especialmente, en el que la adición de formaldehído de acuerdo con la etapa viii) tiene lugar en un período de tiempo entre 30 minutos y 90 minutos, especialmente en el que la temperatura durante la etapa viii) se mantiene en un rango de 60 °C - 85 °C, preferiblemente en un rango de 65 °C - 80 °C.
- 50

- 5 10. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de formaldehído agregado de acuerdo con la etapa viii) se relaciona con la cantidad de fenol agregado de acuerdo con la etapa vi) y la cantidad de formaldehído libre residual en la lignina activada, la combinación de la cantidad de formaldehído agregado en la etapa viii) junto con la cantidad de formaldehído residual en la lignina activada cuando se compara con la cantidad de fenol cargado en la etapa vi), se refiere a una relación molar Fenol:Formaldehído en el rango de 1.0:0.9 - 2.0, preferiblemente en un rango de 1.0:1.0 - 1.5.
11. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que se enfría la mezcla obtenida después de la etapa ix).
- 10 12. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que dichos papeles impregnados con resina de lignina-fenol formaldehído se elaboran con papeles kraft a base de saturación.
- 15 13. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha capa central se combina con una o más capas decorativas, en el que dicha capa decorativa se posiciona sobre un lado o sobre ambos lados de las capas centrales, especialmente en el que dicha una o más capas decorativas se basan en papel(es) decorativo(s) saturado(s) con resina termoendurecible como resina de melamina-formaldehído, y/o en el que se recubren dicha una o más capas decorativas utilizando una resina acrílica y se endurecen utilizando ya sea un sistema curable por UV o curable por EB.



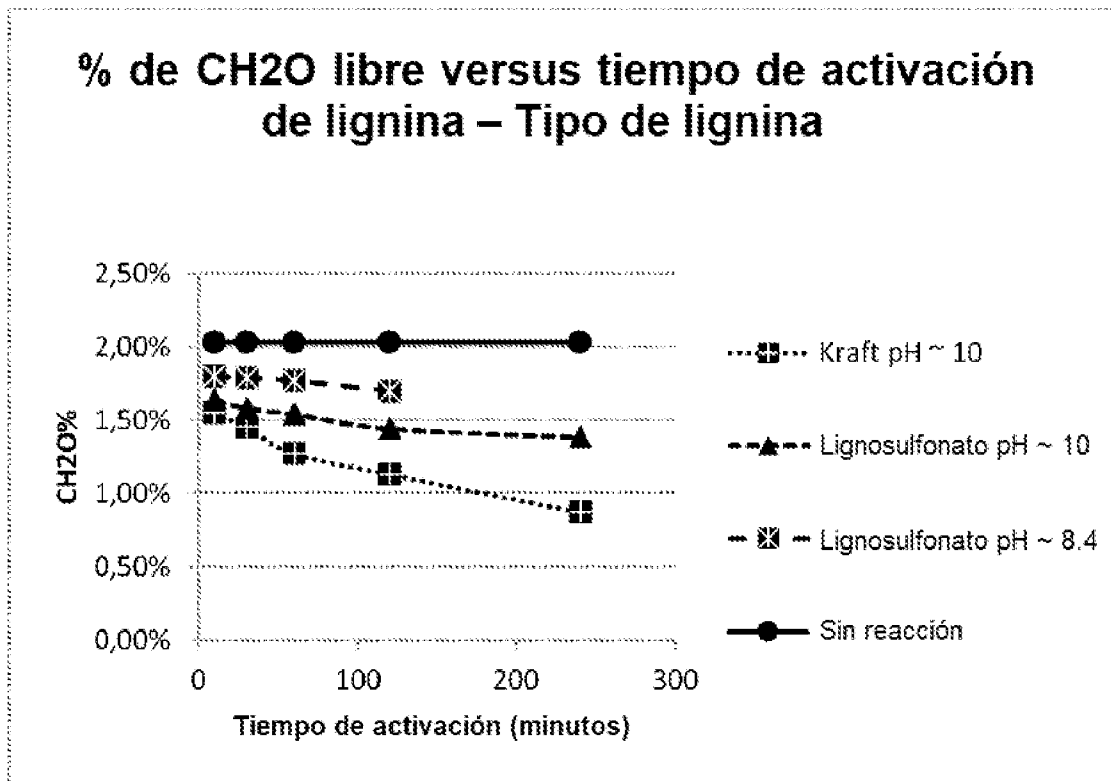
Activación de lignina con variación en el pH

Fig. 1



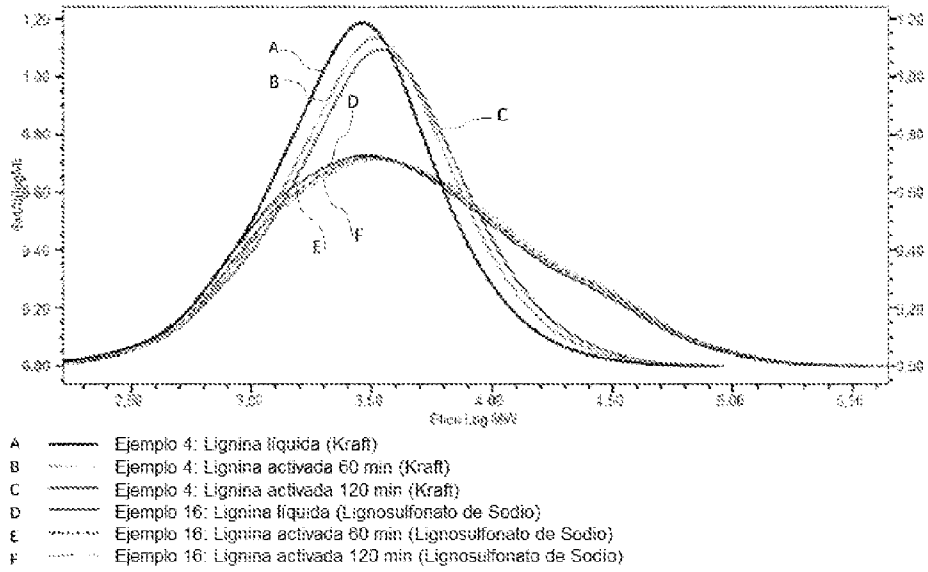
Activación de lignina con variación en la temperatura

Fig. 2



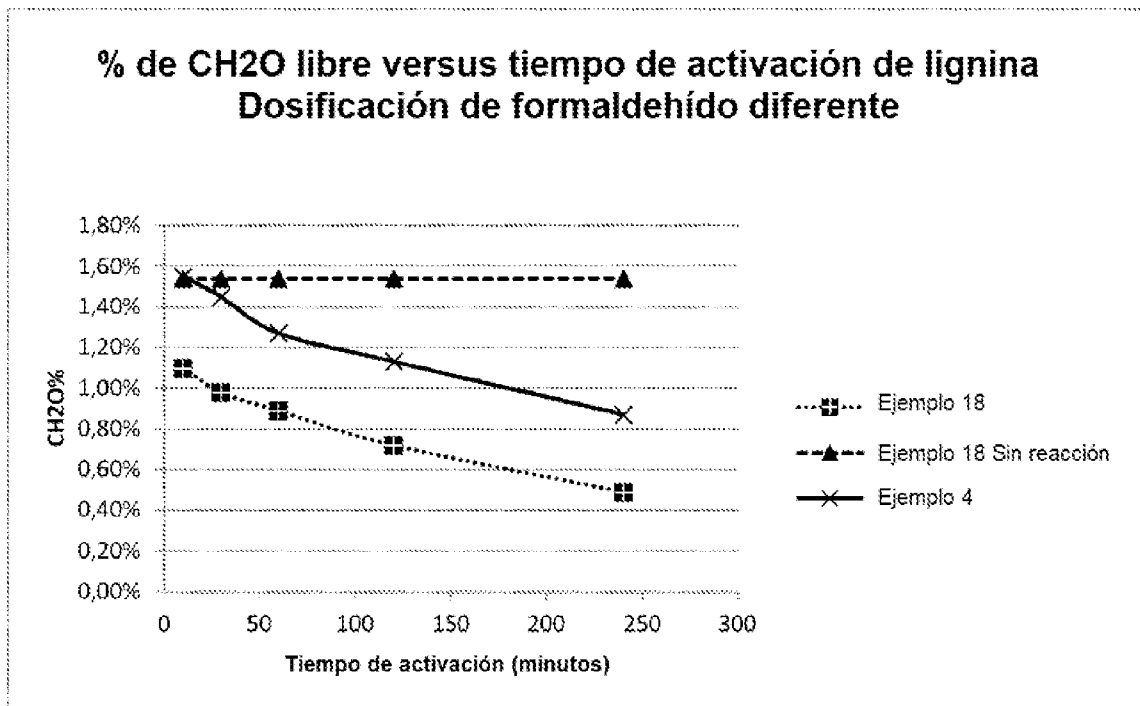
Activación de lignina: comparación entre lignina kraft y lignosulfonato de sodio

Fig. 3



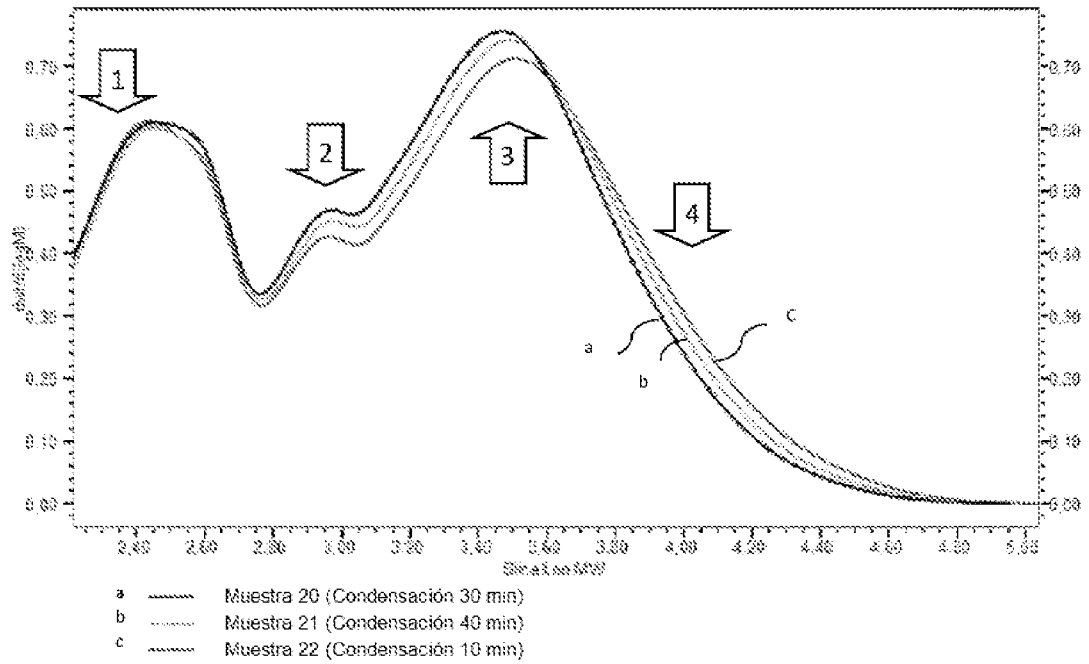
Distribuciones de masa molar para los ejemplos 4 y 16 contra los estándares PSS

Fig. 4



Diferentes cargas de formaldehído en relación con la Lignina Kraft

Fig. 5



Distribuciones de masa molar para las muestras condensadas de los ejemplos 20, 21 y 22 a un fenol libre de 5.7% (Aparte: no se ve que el fenol tenga un peso molecular demasiado bajo)

Fig. 6

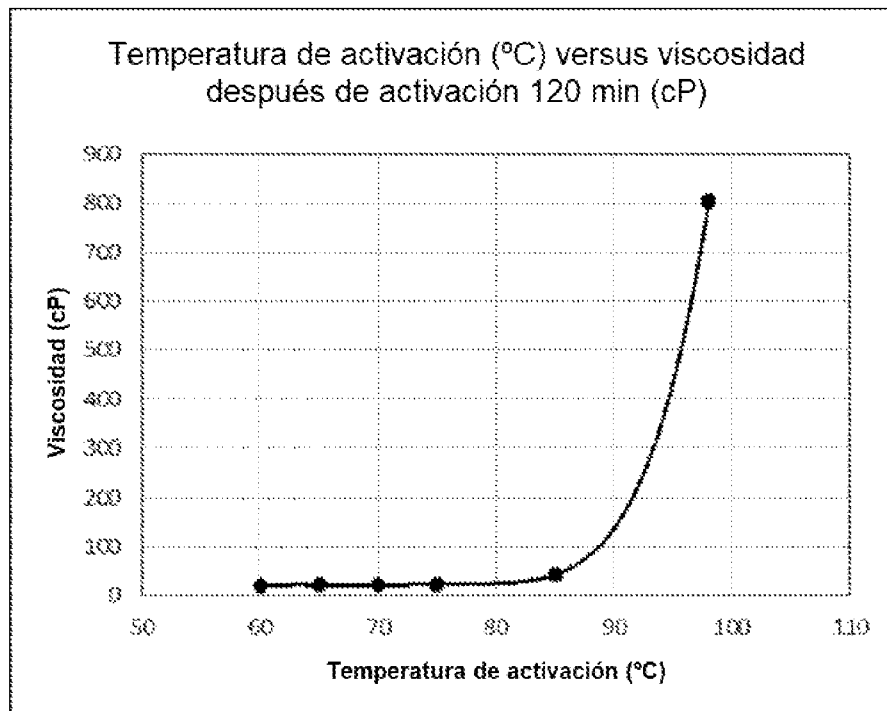


Fig. 7