



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 123 503** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 G 8/28**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96120821/04, 21.10.1996

(46) Дата публикации: 20.12.1998

(56) Ссылки: Кондратьев В.П. и др. Водостойкие клеи в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1988, с.50, 51. SU 124908 A1, 1986. SU 1786042 A1, 1993. Шварцман Г.М. и др. Производство древесно-стружечных плит. - М.: Лесная промышленность, 1987, с.319. Власенко Е.Ю. и др. Реакционная способность различных видов целлюлозосодержащего сырья при гидролизе целлюлолитическими ферментами. Прикладная биохимия и микробиология, 1993, т.2, 29, вып.6, с.834 - 843.

(71) Заявитель:

Иркутский институт химии СО РАН

(72) Изобретатель: Медведева Е.Н.,

Бабкин В.А., Попова Н.Н., Синицын А.П.

(73) Патентообладатель:

Иркутский институт химии СО РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ РЕЗОЛЬНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

(57) Реферат:

Смолу получают конденсацией фенола, биолигнина и формальдегида при нагревании в щелочной среде. Биолигнин - отход гидролиза целлюлозы ферментным

препаратом - целловиридином. Замена фенола 30-50% от его массы биолигнина позволяет решить проблему утилизации биолигнина и снизить стоимость смолы. 1 табл.

RU 2 1 2 3 5 0 3 C 1

RU 2 1 2 3 5 0 3 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 123 503** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **C 08 G 8/28**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96120821/04, 21.10.1996

(46) Date of publication: 20.12.1998

(71) Applicant:
Irkutskij institut khimii SO RAN

(72) Inventor: **Medvedeva E.N.,
Babkin V.A., Popova N.N., Sinitsyn A.P.**

(73) Proprietor:
Irkutskij institut khimii SO RAN

(54) **METHOD OF PRODUCING LIQUID RESOL PHENOLFORMALDEHYDE RESINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology, biotechnology. SUBSTANCE: resin is synthesized by condensation of phenol, biolignin and formaldehyde in alkaline medium at heating. Biolignin is waste of cellulignin hydrolysis with enzyme

preparation - celloviridine. Change of phenol (30-50% by mass) for biolignin ensures to solve a problem of biolignin utilization. EFFECT: improved method of resin producing, decreased cost of resin. 1 tbl, 6 ex

RU 2 1 2 3 5 0 3 C 1

RU 2 1 2 3 5 0 3 C 1

Изобретение относится к химической технологии, а именно к способу получения жидких фенолоформальдегидных смол резольного типа, и может быть использовано в деревообрабатывающей промышленности при производстве фанеры и других клееных изделий из древесины.

Применяемые в настоящее время в деревообрабатывающей промышленности жидкие резольные смолы горячего отверждения СФЖ-3013 и СФЖ-3014 содержат минимальные количества свободных мономеров, а клееная продукция на их основе разрешена для использования в жилищном и гражданском строительстве. Однако высокая стоимость и дефицитность исходного фенола существенно удорожает продукцию на основе этих смол, т.к. доля связующего в себестоимости клееной древесины составляет до 35% (Г.М. Шварцман, Д.А. Щедро, Производство древесностружечных плит, М.: Лесн. пром-сть, 1987. - 319 с). Один из путей снижения себестоимости фенолоформальдегидных смол - использование более дешевого фенольного сырья. С этой точки зрения значительный интерес представляет лигнин, молекулы которого подобны молекулам фенолоформальдегидных олигомеров.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения жидкой резольной фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013 с частичной заменой фенола на технические лигносульфонаты конденсацией 100 мас. ч. фенола, 5,2 мас.ч. лигносульфоната, 74,8 мас.ч. формальдегида в присутствии 26 мас.ч. NaOH (В.П. Кондратьев, Ю.Г. Доронин, Водостойкие клеи в деревообработке, М.: Лесн. пром-сть, 1988. - С. 50 - 51). Использование лигносульфонатов приводит к вспениванию реакционной массы вследствие проявления ими поверхностно-активных свойств, что влечет за собой необходимость применения пеногасителя - кремнийорганической жидкости.

Известен способ получения фенолоформальдегидных адгезивов с частичной заменой фенола целлюлозным остатком производства фурфурола (J. Ladomerski, O. Wienhaus, H. Pecina, Zur Nutzung von Lignocellulose Ruckstanden (LCR) aus der Furfuralerzeugung fur die Herstellung von Phenolharzklebstoffen//Holz als Roh- und Werkstoff., 1989, Bd. 47, S. 47 - 52). Утилизация целлюлозы повышает рентабельность фурфурольного производства, однако он имеет низкую реакционную способность, поэтому перед использованием для синтеза модифицированных фенолоформальдегидных смол необходима его активация. Активацию проводят обработкой целлюлозы 20 - 40%-ным раствором NaOH в автоклаве при 180 - 235 °С, что требует дополнительных затрат электроэнергии и химикатов.

Одним из путей рационального использования целлюлозы является дополнительное извлечение из него глюкозы при гидролизе целлюлолитическими ферментами (Е.Ю. Власенко, О. Кастельянос, А.П. Сеницын. Реакционная способность различных видов целлюлозосодержащего

сырья при гидролизе целлюлолитическими ферментами// Прикл. биохимия и микробиология, 1993, т. 29, в. 6, с. 834 - 843). Показано, что ферментативное осахаривание целлюлозы более эффективно, чем природного целлюлозосодержащего сырья. Отходом после ферментативного гидролиза углеводной части целлюлозы является биополимер.

Цель изобретения - расширение сырьевой базы и снижение стоимости жидкой резольной фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013 с сохранением ее потребительских свойств, а также утилизация биополимера.

Поставленная цель достигается тем, что при синтезе смолы по режиму СФЖ-3013 30 - 50% синтетического фенола заменяют биополимером, являющимся отходом гидролиза целлюлозы ферментным препаратом - целлюлолитическим. Гидролиз осуществляют в реакторе периодического действия при перемешивании при 50 °С, концентрации целлюлозы 45 г/л в 0,1М натрийацетатном буферном растворе (рН 4,5) в течение 8 - 12 ч. Затем гидролизат подвергают микрофильтрации. Оставшуюся после микрофильтрации гидролизата суспензию биополимера с влажностью 50 - 70%, а также высушенный препарат биополимера с влажностью 3% используют для синтеза жидких фенолоформальдегидных смол резольного типа.

Согласно предлагаемому способу конденсацию фенола и биополимера с формальдегидом проводят в присутствии 7 - 10 мас.% NaOH при мольном соотношении (фенол + биополимер): формальдегид равном 1: (2,04 - 2,06).

Сущность заявляемого способа состоит в использовании вместо лигносульфонатов биополимера, применение которого позволяет заменить 30 - 50% фенола, в то время как на лигносульфонаты заменяется только 5% фенола (Водостойкие клеи в деревообработке, с. 51). Кроме того, в заявляемом способе не требуется применения пеногасителя, что упрощает технологический процесс.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

Пример 1. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, помещают 170,0 г (70 мас.ч.) расплавленного фенола 243,3 г биополимера с влажностью 70% (73 г а.с. вещества 30 мас.ч.) и 197,7 г 43%-ного раствора NaOH, нагревают до 40 - 45°С и перемешивают в течение 15 мин, затем прибавляют 397,3 г 37%-ного формалина. Реакционную смесь нагревают до 80 - 85°С и выдерживают при этой температуре 30 мин. Затем поднимают температуру до 93 - 95°С и выдерживают 20 мин, охлаждают до 85°С, прибавляют вторую порцию - 30,7 г 37%-ного формалина и выдерживают при перемешивании при 85 - 90 °С 20 - 30 мин до достижения смолы требуемой вязкости, охлаждают при перемешивании.

Пример 2. Порядок проведения синтеза тот же, что в примере 1. Отличие состоит в том, что в колбу загружают 170,0 г расплавленного фенола (70 мас. ч.) 182,5 г биополимера с влажностью 60% (73 г а.с.

вещества, 30 мас.ч.) 174,4 г 43%-ного раствора NaOH и 32,6 мл воды. Далее все как в примере 1.

Пример 3. Порядок проведения синтеза тот же, что в примерах 1, 2. Отличие состоит в следующем. В колбу загружают 145,8 г (60 мас.ч.) расплавленного фенола 243,0 г библигнина с влажностью 60% (97,2 г а.с. вещества, 40 мас.ч.) и 232 г 43%-ного раствора NaOH, нагревают до 40 - 45°C, перемешивают 15 мин, и прибавляют 398,9 г 37%-ного формалина. Далее все как в примерах 1, 2.

Пример 4. Порядок проведения синтеза тот же, что в примерах 1, 2. Отличие состоит в том, что в колбу загружают 125 г (50 мас.ч.) расплавленного фенола и 312,5 г библигнина с влажностью 60% (125 г а.с. вещества, 50 мас.ч.) и 232,6 г 43%-ного раствора NaOH, нагревают до 40 - 45°, перемешивают 15 мин и прибавляют 401 г 37%-ного формалина. Далее все как в примерах 1, 2.

Пример 5. Порядок проведения синтеза тот же, что в примерах 1, 2. Отличие состоит в том, что в колбу загружают 170 г (70 мас.ч.) расплавленного фенола, 146 г библигнина с влажностью 50% (73 г а.с. вещества, 30 мас.ч.), 162,8 г 43%-ного раствора NaOH и 80,7 мл воды. Далее все как в примерах 1, 2.

Пример 6. Порядок проведения синтеза тот же, что в примерах 1, 2. Отличие состоит в том, что в колбу загружают 170 г (70 мас.ч.) расплавленного фенола 75,3 г библигнина с влажностью 3% (73 г а.с. вещества, 30 мас.ч.), 174,4 г 43%-ного раствора NaOH и 139,8 мл воды. Далее все как в примерах 1, 2.

Синтезированные смолы анализировались на содержание свободного фенола по ГОСТ 11235-75, п. 1, свободного формальдегида по ГОСТ 16704-71, массовую долю нелетучих

веществ (сухой остаток) определяли по ГОСТ 17537-72, разд. 2, массовую долю щелочи - по ГОСТ 20907-75, п. 4.7. Вязкость определяли вискозиметром ВЗ - 4 при 20°C. Предел прочности при скалывании клеевого слоя фанеры после кипячения в воде измеряли согласно ГОСТ 20907-75, п. 4.15.

Физико-химические свойства синтезированных лигнинсодержащих фенолоформальдегидных смол приведены в таблице.

Предел прочности при скалывании составляет 1,49 - 2,2 МПа (для СФЖ-3013 - не менее 1,47 МПа).

Как видно из таблицы, характеристики предлагаемых смол соответствуют требованиям ГОСТ 20907-75 для жидкой резольной фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013.

Полученные смолы являются малотоксичными и могут использоваться в производстве многослойной фанеры и других клееных изделий из древесины.

Использование заявляемого способа обеспечит существенное снижение стоимости смолы за счет частичной замены дорогостоящего фенола более дешевым сырьем, а также позволит решить проблему утилизации библигнина.

Формула изобретения:

Способ получения жидких резольных фенолоформальдегидных смол конденсацией фенола, формальдегида и лигнинсодержащего вещества при нагревании в щелочной среде, отличающийся тем, что в качестве лигнинсодержащего вещества используют 30 - 50% от массы фенола библигнина, являющегося отходом гидролиза целлолигнина ферментным препаратом-целловиридином, с влажностью 3 - 70%, а конденсацию проводят при молярном соотношении фенола и библигнина к формальдегиду 1 : (2,04 - 2,06).

Характеристики реакционных смесей и полученных смол

Пример	Влажность исходного биолигнина, %	Соотношение (масс.)		Характеристика смол				
		фенол: биолигнин	(фенол+лигнин): формальдегид	Вязкость по ВЗ-4, с	Масс. доля щелочи, %	Сухой остаток, %	Содержание свободных, % фенола	формальдегида
1	70	70:30	1:2,04	50	4,5	39,8	0,08	0,03
2	60	70:30	1:2,04	72	4,8	42,7	0,07	0,03
3	60	60:40	1:2,05	78	4,9	41,7	0,05	0,02
4	60	50:50	1:2,06	80	5,0	42,6	0,04	0,03
5	50	70:30	1:2,04	90	4,8	42,3	0,08	0,02
6	3	70:30	1:2,04	61	4,9	43,0	0,07	0,03
7	-	фенол:лигно-сульфонат 100:5,2	1:2,22	70	4,6	40,1	0,12	0,09
СФЖ-3013 по ГОСТ 20907-75	-	-	1:2,11	40-130	4,5-5,5	39,43	<0,18	<0,18