

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **030702**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.09.28

(21) Номер заявки
201590109

(22) Дата подачи заявки
2013.07.16

(51) Int. Cl. **C08H 7/00** (2011.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНИНА ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО УПРОЧНЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРА И ЭЛАСТОМЕР, УПРОЧНЕННЫЙ ТАКИМ ОБРАЗОМ

(31) 1256889
(32) 2012.07.17

(33) FR

(43) 2015.04.30

(86) PCT/EP2013/064992

(87) WO 2014/012924 2014.01.23

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КОМПАНИ ЭНДЮСТРИЕЛЬ ДЕ ЛЯ
МАТЬЕР ВЕЖЕТАЛЬ (FR)

(72) Изобретатель:
Бенжеллун Млайах Бушра, Дельма
Мишель (FR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-A-3223697
US-A-3984362
US-A-3699091

C.H. GILES AND S.N. NAKHWA: "Studies in adsorption. XVI. The measurement of specific surface areas of finely divided solids by solution adsorption", JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, June 1962 (1962-06), pages 266-273, XP002696653, Glasgow From page 266, last three lines to page 267, end of the second paragraph

(57) Настоящее изобретение относится к способу механического упрочнения эластомерных полимеров, включающему смешивание с эластомерным полимером химически немодифицированного лигнина с доступными функциональными группами, который имеет удельную поверхность между 0,5 и 5 м²/г, молекулярную массу между 700 и 2000 г/моль и индекс полидисперсности, равный приблизительно 1,3. Изобретение также относится к эластомерной смеси, содержащей указанный химически немодифицированный лигнин с доступными функциональными группами, имеющий удельную поверхность между 0,5 и 5 м²/г, молекулярную массу Mw между 700 и 2000 г/моль, индекс полидисперсности, равный приблизительно 1,3, и не содержащей технического углерода.

B1**030702****030702****B1**

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к способу механического упрочнения конструкций из эластомерных полимеров чистым и немодифицированным биополимером типа природного полифенола, представленного специфическим лигнином (далее лигнин).

Настоящее изобретение относится также к эластомерной смеси, применяемой в указанном способе.

Это новое применение в соответствии с настоящим изобретением заключается в использовании специфического лигнина, полученного из растительного сырья, в частности из пшеничной соломы, и состоящего из низкомолекулярных линейных олигомеров, которые ведут себя как гомологичные фенольные олигомеры и полимеры.

Это новое применение настоящего изобретения стало возможным благодаря тому, что чистый и немодифицированный лигнин (далее Biolignin™ или по-другому CIMV лигнин) изготавливают с помощью процесса (далее CIMV процесс), который полностью контролируют и который описан, в частности, в патентном документе EP-B1-1180171.

Понятие чистоты и естественной природы Biolignin™ можно, в частности, суммировать в следующих пунктах: остаточное содержание полисахаридов, содержание минерального вещества, средняя молекулярная масса и распределение, содержание реакционноспособных функций (в частности, гидроксильных), причем все эти характеристики обеспечены без специальной обработки.

Характеристические исследования, выполненные, в частности, Michel Delmas и Bouchra Mlayah Benjelloun, позволили, кроме того, установить структуру и функциональность CIMV лигнина, изготовленного таким образом. Результаты этих исследований опубликованы в следующих документах:

А) "Функциональность лигнина пшеничной соломы, извлеченного в среде органических кислот" в журнале Journal of Applied Polymer Science, том 121, 491-501(2011);

В) "Интерпретация структуры полимера из лигнина пшеничной соломы ..." в JOURNAL OF THE MASS SPECTROMETRY, 2003; 38, 900-903;

С) "Интерпретация сложной молекулярной структуры полимера из лигнина пшеничной соломы ..." в RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY, 2007; 21:2867-2888.

В частности, определенная функциональность и/или определенные физико-химические свойства этого Biolignin™ или CIMV лигнина, выявленные в процессе этих исследований, подтвердили потенциал этого лигнина для промышленного применения в производстве нетоксичных полимеров, в частности в области адгезивов для древесно-стружечных плит, слоистых плит, фанерных плит и/или в технологии биопластиков, в частности фенольных смол или эпоксидных смол.

Еще более неожиданно, что эти специфические физико-химические свойства подтвердили потенциал этого лигнина в качестве заменителя технического углерода для механического упрочнения конструкций из полимерных эластомеров.

Именно это второе открытие образует основу настоящего изобретения.

Уровень техники

Применение лигнина как заменителя технического углерода в качестве упрочняющего элемента в производстве эластомерных компаундов известно из документа "Лигнин для упрочнения резины" (J.J. KLEIN AND ARTHUR POLLACK - West Virginia Pulp and Paper Company, Charleston), опубликованного более 60 лет назад в "INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY", том 39, № 4.

В дополнение к тому факту, что структура лигнина, описанная в упомянутом документе, не является определенной, физико-химические свойства лигнина, например удельная поверхность, а также функциональность существенно отличаются от аналогичных характеристик лигнина, который изготовлен и не деградирован в соответствии с применением по настоящему изобретению.

Патентные документы с более поздней датой выдачи, например EP-A1-2223928, связаны с применением "функционализированного" лигнина и относятся к химически модифицированному лигнину в каучуковых смесях.

В документе US-A-3223697 для применения в качестве упрочняющего элемента в резиновых смесях (столбец 2, строка 31 и далее) сделана ссылка на лигнины, полученные путем соосаждения, то есть химически модифицированные лигнины. К тому же показано, что результаты, полученные после измельчения в порошок, оказались неудовлетворительными. Таким образом, несмотря на попытки увеличить удельную поверхность и уменьшить размер частиц, замена технического углерода на лигнин оказалась неудачной.

Затем в упомянутом документе (столбец 3, строка 5 и далее) описана попытка уменьшить диаметр частиц так, чтобы обеспечить удельную поверхность между 3 и 5 м²/г. Во-первых, эта модификация была неудовлетворительной с точки зрения полученных результатов и, во-вторых, при этом по-прежнему пытались использовать химически модифицированные лигнины. Далее, в отношении изобретения, которое является предметом обсуждения в упомянутом документе, начиная со столбца 3 строки 17 и далее, сделана ссылка на процесс нагрева и химического модифицирования лигнина с целью получения порошкового лигнина, имеющего удельную поверхность по меньшей мере 20 м²/г.

Документ US-A-3984362 относится к химически модифицированному лигнину, в частности к при-

мерам 1 и 2 (см., в частности, продукты, добавленные для приготовления порошкового лигнина). Упомянутый документ прежде всего заявляет подготовку лигнина методом промывки и соосаждения в кислой среде перед его применением в смеси с резиной, то есть предварительную обработку перед применением.

Лигнин в соответствии со способом по настоящему изобретению отличается от упомянутого выше тем, что он химически не модифицирован и тем, что его функциональные группы "доступны".

Подробное описание настоящего изобретения

Предметом настоящего изобретения является способ механического упрочнения эластомерных полимеров, включающий смешивание с эластомерным полимером химически немодифицированного лигнина с доступными функциональными группами, который имеет удельную поверхность между 0,5 и 5 м²/г, предпочтительно между 1 и 2,5 м²/г.

В соответствии с другими характеристиками изобретения

упомянутый лигнин имеет низкую молекулярную массу, а его величина Mw составляет между 700 и 2000 г/моль;

упомянутый лигнин имеет индекс полидисперсности, равный приблизительно 1,3;

упомянутый лигнин содержит доступные функциональные группы, выбранные из группы, содержащей алифатические гидроксилы, фенольные гидроксилы и карбоновые кислоты;

эти алифатические гидроксилы присутствуют в количестве от 1,5 до 3,0 ммоль/г, предпочтительно 2,3 ммоль/г;

эти фенольные гидроксилы присутствуют в количестве от 1,1 до 2,0 ммоль/г, предпочтительно при содержании не менее чем 1,1 ммоль/г;

эти карбоновые кислоты присутствуют в количестве от 0,5 до 1,5 ммоль/г, предпочтительно при содержании, равном приблизительно 1,0 ммоль/г;

упомянутый лигнин имеет средневзвешенный диаметр частиц между 5 и 100 мкм, предпочтительно между 10 и 15 мкм.

Также предметом настоящего изобретения является эластомер. Настоящее изобретение представляет также эластомерную смесь, которая содержит лигнин, применяемый в соответствии с идеями изобретения.

В соответствии с другими характеристиками эта эластомерная смесь не содержит технического углерода.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение далее описано с помощью примеров осуществления и таблиц результатов, представленных исключительно посредством неограничивающей иллюстрации, и со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

фиг. 1 является графиком, иллюстрирующим фракционный и гранулометрический состав частиц Biolignin™ стандарта 500 мкм;

фиг. 2 является графиком, иллюстрирующим фракционный и гранулометрический состав частиц Biolignin™, измельченных до минимального размера в 15 мкм;

фиг. 3-6 являются микрофотографиями, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа при наблюдении различных смесей в соответствии с настоящим изобретением и/или контрольных продуктов.

Подробное описание изобретения

Порошок лигнина изготавливали, как описано ниже, из Biolignin™, полученного в CIMV процессе, а именно выполнили тонкое измельчение в планетарной шаровой мельнице, используя Biolignin™ пшеничной соломы, который имеет следующие характеристики:

содержание сухого вещества 95%;

удельная поверхность 1,56 м²/г;

гранулометрический состав: 50% частиц имеет средневзвешенный диаметр менее чем 15 мкм, а 90% частиц имеет средневзвешенный диаметр менее чем 100 мкм.

Гранулометрический состав частиц показан на фиг. 1.

Кроме того, на фиг. 2 представлен гранулометрический состав частиц стандарта Biolignin™, который имеет следующие характеристики:

содержание сухого вещества 95%;

удельная поверхность 0,077 м²/г;

гранулометрический состав: 40% частиц имеет средневзвешенный диаметр между 350 и 1000 мкм, а 90% частиц имеет средневзвешенный диаметр между 45 и 1000 мкм.

Были выполнены испытания на дисперсию Biolignin™ в эластомере, в частности в EPDM (этилен-пропилен-диеновый мономер), который применяется во всех областях резиновой промышленности.

Порошок лигнина вводили непосредственно в каучук с помощью валкового смесителя.

Результаты этих испытаний сравнивали с контрольной смесью, состоящей из технического углерода и EPDM.

Микроскопическое состояние этих смесей, возникшее вследствие дисперсии, исследовали с помо-

щью сканирующего электронного микроскопа (МЭВ); результаты этих исследований, показанные на фиг. 3-6, получены при 250-кратном увеличении.

Следует отметить, что при любом содержании Biolignin™ в EPDM наблюдается гетерогенность смеси.

Ниже представлены результаты сравнительных испытаний, которые выполнили на трех образцах смесей EPDM/Biolignin™ и контрольном образце смеси EPDM/технический углерод.

Таблица 1. Стандарт 500 мкм Biolignin™

500 мкм Biolignin™				
Массовая доля EPDM	100	100	100	100
Массовая доля Biolignin		35	72	105
Массовая доля технического углерода	100	0	0	0
Плотность, г/см ³	1,18		1,06	1,15
Твердость по Шору (шкала А)	69	55	68	OOS
Удлинение при разрыве Eb, мм	270	240	165	100
Остаточная деформация при сжатии (22 ч, 70°C), %	40			

Таблица 2. Biolignin™, тонко измельченный до 15 мкм и имеющий удельную поверхность 1,56 м²/г

15 мкм Biolignin™				
Массовая доля EPDM	100	100	100	100
Массовая доля Biolignin	0	35	72	35
Массовая доля технического углерода	100	0	0	0
Плотность, г/см ³	1,18			
Твердость по Шору (шкала А)	69	61	62	67
Прочность на разрыв DaN	10-15	6,6	13,2	27,2
Удлинение при разрыве Eb, мм	170-270	139	342	270

Несмотря на гетерогенность смесей Biolignin™/EPDM, эти результаты показывают, что Biolignin™ может заменять технический углерод в смесях на основе EPDM при удовлетворительной твердости и характеристиках удлинения.

Увеличение удельной поверхности обеспечивает повышение твердости и прочности на разрыв.

Повышение содержания лигнина в каучуке обеспечивает улучшение различных характеристик.

Результаты, касающиеся смеси Biolignin™/технический углерод в равных долях, представляют результаты для контрольной смеси без Biolignin™.

В контексте настоящего изобретения удельную поверхность измеряли в соответствии с методом лазерной дифракции, подкрепленным методом поглощения азота (метод BET).

См., например, <http://www.malvern.com/Lab Eng/technology/laser diffraction/gas adsorption bet.htm>.

Молекулярную массу определяли в соответствии с методом SEC (эксклюзионная хроматография), растворитель тетрагидрофуран, регистрация с помощью рефрактометрии, три последовательные колонки: 100, 500 и 1000 Å в SDVB (стирол-дивинилбензол) при 30°C. Этот обычный метод описан во всех публикациях по Biolignin™ или CIMV лигнину.

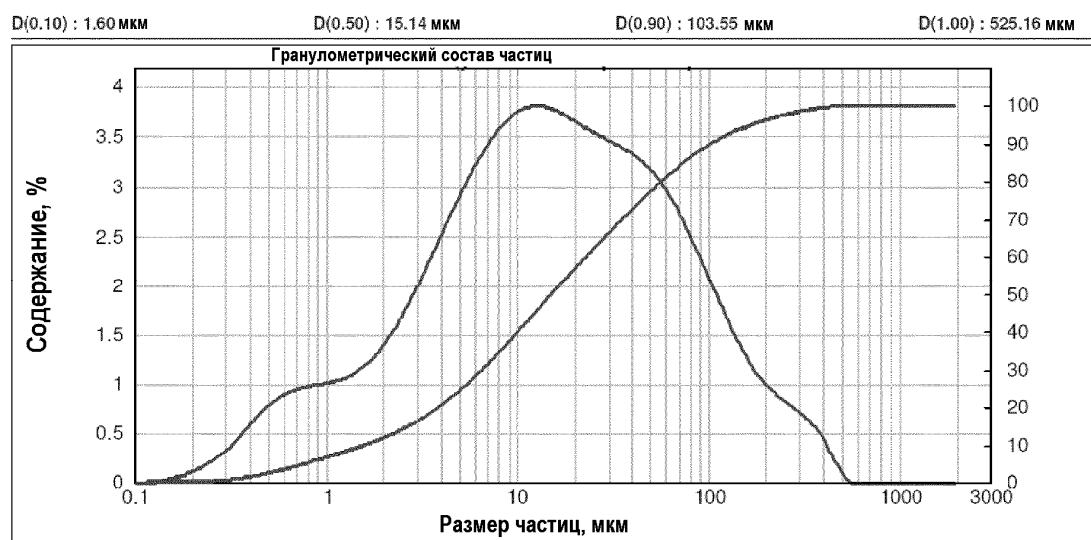
См. также, например, <http://www.malvern.com/labeng/technology/size-exclusion-chromatography.tm>, или https://en.wikipedia.org/wiki/Size-exclusion_chromatography.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

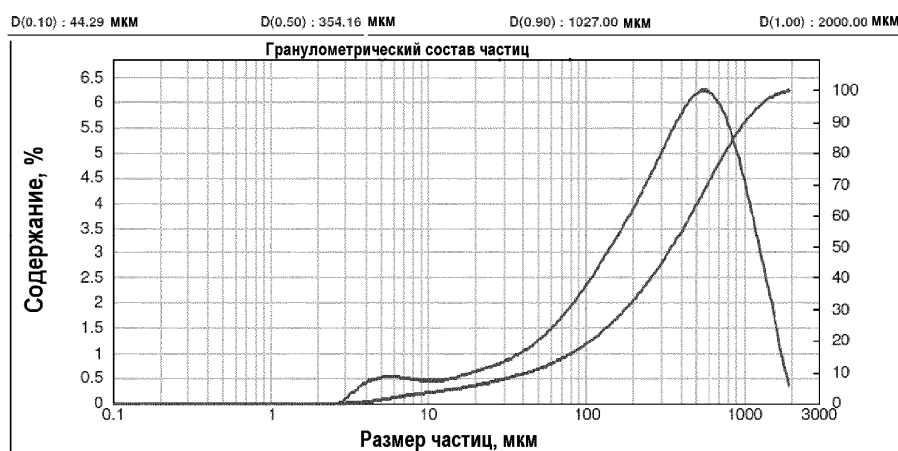
1. Способ механического упрочнения эластомерных полимеров, включающий смешивание с эластомерным полимером химически немодифицированного лигнина с доступными функциональными группами, который имеет удельную поверхность между 0,5 и 5 м²/г, причем указанный лигнин имеет низкую молекулярную массу и его величина Mw составляет между 700 и 2000 г/моль, а также указанный лигнин имеет индекс полидисперсности, равный приблизительно 1,3.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный лигнин содержит доступные функциональные группы, выбранные из списка, содержащего алифатические гидроксилы, фенольные гидроксилы и карбоновые кислоты.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что алифатические гидроксилы присутствуют в количестве от 1,5 до 3,0 ммоль/г; или фенольные гидроксилы присутствуют в количестве от 1,1 до 2,0 ммоль/г; или карбоновые кислоты присутствуют в количестве от 0,5 до 1,5 ммоль/г.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутый лигнин имеет средневзвешенный диаметр частиц между 5 и 100 мкм.
5. Эластомерная смесь, которая содержит лигнин, где указанный лигнин представляет собой химически-немодифицированный лигнин с доступными функциональными группами, который имеет удельную поверхность между 0,5 и 5 м²/г, низкую молекулярную массу, и его величина Mw составляет между 700 и 2000 г/моль; указанный лигнин имеет индекс полидисперсности, равный приблизительно 1,3, и не содержит технического углерода.
6. Эластомерная смесь по п.5, отличающаяся тем, что указанный лигнин содержит доступные функциональные группы, выбранные из списка, содержащего алифатические гидроксилы, фенольные гидроксилы и карбоновые кислоты.
7. Эластомерная смесь по п.6, отличающаяся тем, что алифатические гидроксилы присутствуют в количестве от 1,5 до 3,0 ммоль/г; или фенольные гидроксилы присутствуют в количестве от 1,1 до 2,0 ммоль/г; или карбоновые кислоты присутствуют в количестве от 0,5 до 1,5 ммоль/г.
8. Эластомерная смесь по п.5, отличающаяся тем, что указанный лигнин имеет средневзвешенный диаметр частиц между 5 и 100 мкм.

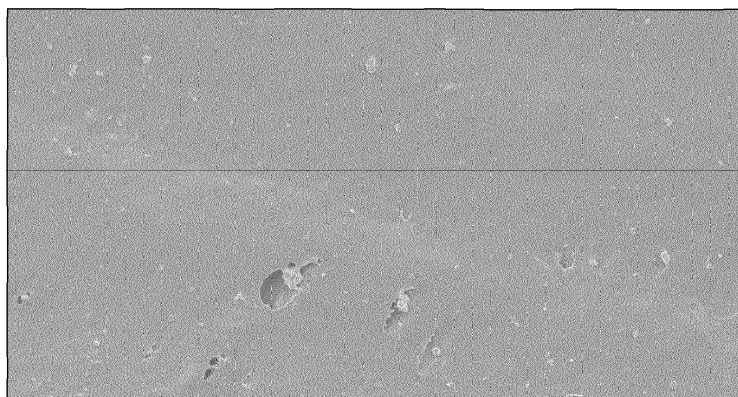


Фиг. 1



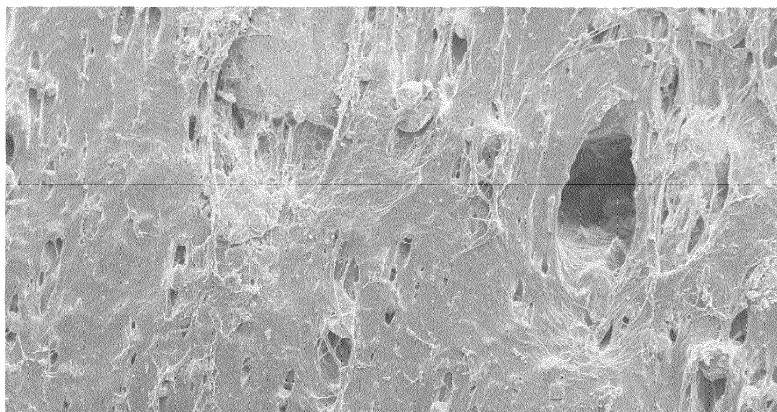
Фиг. 2

EPDM и технический углерод; увеличение 250^x



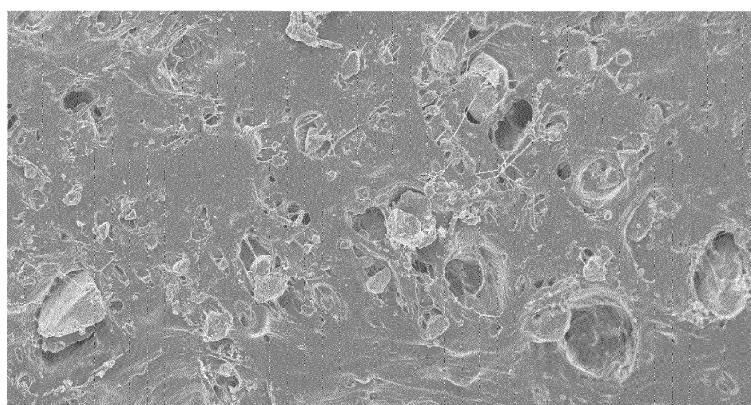
Фиг. 3

EPDM и 40% биолигнина; увеличение 250^x



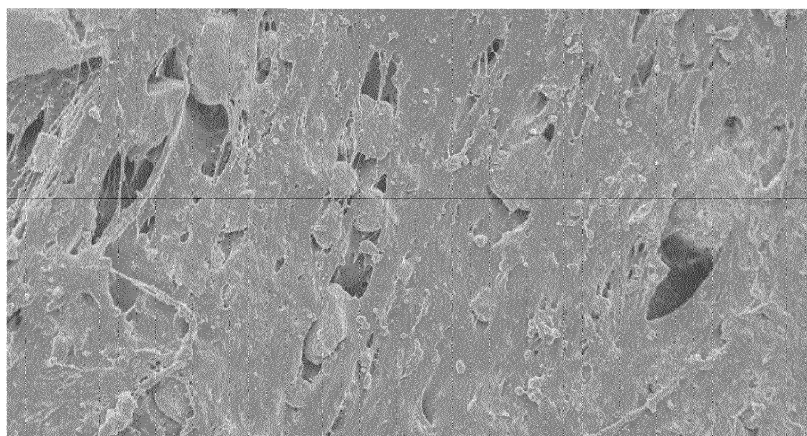
Фиг. 4

EPDM и 60% биолигнина; увеличение 250^x



Фиг. 5

EPDM и 100% биолгнина; увеличение 250X



Фиг. 6



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
