



(51) МПК  
*C08L 51/08* (2006.01)  
*C08L 1/02* (2006.01)  
*C08L 3/02* (2006.01)  
*C08L 97/02* (2006.01)  
*C08L 67/08* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: **2008139424/05, 02.03.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**02.03.2007**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**06.03.2006 FI 20065150**

(43) Дата публикации заявки: **20.04.2010** Бюл. № 11

(45) Опубликовано: **10.11.2011** Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 63-251479 A, 18.10.1988. US 5137965 A, 11.08.1992. HOLGER WARTH ET AL. Polyester networks based upon epoxidized and maleinated natural oils. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Volume 249, pages 79-92, July 1997. RU 2143449 C1, 27.12.1999.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **06.10.2008**

(86) Заявка РСТ:  
**FI 2007/050116 (02.03.2007)**

(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2007/101911 (13.09.2007)**

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
 ООО "Юридическая фирма Городисский и  
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**ХЕЙСКАНЕН Нина (FI),  
 КОСКИМИЕС Сальме (FI),  
 ЯМСЯ Сайла (FI),  
 ПААЯНЕН Леена (FI),  
 АХОЛА Пирьо (FI),  
 ВИКСТЕДТ Мартти (FI),  
 ЛААМАНЕН Сагу (FI)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЮПМ-КИММЕНЕ ОИЙ (FI)**

**(54) КОМПОЗИТ, СОДЕРЖАЩИЙ МОДИФИЦИРОВАННУЮ ГИБРИДНУЮ СМОЛУ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к композитным продуктам, в частности композитной плите, содержащей гибридные смолы на основе природных кислот, а также к способу получения композитного продукта. Продукт содержит, мас.% : 1-50 модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот и 99-50 природного материала,

выбираемого из целлюлозы, древесины, древесного волокна, льняного, пенькового, крахмального и другого природного волокна или их комбинации. Продукт может включать необязательно 20-80 термопластов, 30-70 связующего или клея, имеющего природное происхождение. Гибридную смолу получают конденсацией смеси природных C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> жирных кислот, модифицированных

малеиновой кислотой или ангидридом, и алкидной смолы на основе жирных кислот таллового масла, жирных кислот суберина, жирных кислот кутина, растительных масел и их смесей. Изобретение позволяет получать композитные плиты с улучшенными свойствами, а именно хорошей

биоразлагаемостью и низкой токсичностью. Такие свойства плит достигаются с использованием в качестве связующих и компабилизаторов модифицированных гибридных смол в виде стабильной водной эмульсии. 2 н. и 15 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 4 3 3 1 5 1 C 2

RU 2 4 3 3 1 5 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C08L 51/08* (2006.01)  
*C08L 1/02* (2006.01)  
*C08L 3/02* (2006.01)  
*C08L 97/02* (2006.01)  
*C08L 67/08* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008139424/05, 02.03.2007**

(24) Effective date for property rights:  
**02.03.2007**

Priority:

(30) Priority:  
**06.03.2006 FI 20065150**

(43) Application published: **20.04.2010 Bull. 11**

(45) Date of publication: **10.11.2011 Bull. 31**

(85) Commencement of national phase: **06.10.2008**

(86) PCT application:  
**FI 2007/050116 (02.03.2007)**

(87) PCT publication:  
**WO 2007/101911 (13.09.2007)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**KhEJSKANEN Nina (FI),  
KOSKIMIES Sal'me (FI),  
JaMSJa Sajla (FI),  
PAAJaNEN Leena (FI),  
AKhOLA Pir'o (FI),  
VIKSTEDT Martti (FI),  
LAAMANEN Satu (FI)**

(73) Proprietor(s):

**JuPM-KIMMENE OIJ (FI)**

**(54) COMPOSITE CONTAINING NATURAL FATTY ACID-BASED MODIFIED HYBRID RESIN**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to composite products, particularly a composite panel containing hybrid resins based on natural acids, as well as a method of producing a composite product. The product contains the following in wt %: 1-50 modified hybrid resin based on natural fatty acids and 99-50 natural material selected from cellulose, wood, wood fibre, flax, hemp, starch and another natural fibre or combinations thereof. The product can optionally contain 20-80 thermoplastics, 30-70 binder or natural adhesive. The hybrid resin is

obtained via condensation of a mixture of natural C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> fatty acids modified with maleic acid or anhydride, and an alkyde resin based on fatty acids of tall oil, suberin fatty acids, cutin fatty acids, plant oil or mixtures thereof. Properties of the panel are achieved using modified hybrid resins in form of a stable aqueous emulsion as binding materials and compatibilisers.

EFFECT: invention enables to obtain composite panels with improved properties, specifically good biodegradability and low toxicity.

17 cl, 1 tbl, 27 ex

**Область техники**

Изобретение относится к использованию гибридной смолы на основе природных жирных кислот, модифицированной реакционно-способными мономерами, в композитах и комбинированных продуктах, а также к композитам, содержащим гибридные смолы на основе природных жирных кислот, модифицированные реакционно-способными мономерами.

**Уровень техники**

Использование продуктов, таких как биокompозиты, изготовленных из материалов возобновляемого исходного сырья или биоматериалов, непрерывно возрастает. Это обуславливается множеством хороших свойств данных продуктов, которыми, помимо прочего, являются биоразлагаемость, пригодность к переработке для дополнительного использования и низкая токсичность. Судя по объему, наиболее важными в числе настоящих биокompозитов являются композиты на основе льняного, пенькового и древесного волокна. Для достижения в биокompозитах по возможности наиболее высокой доли материалов исходного сырья, полученных из натуральных материалов, в общем случае желательным является вариант, когда основой вспомогательных добавок, используемых при получении, также являются биоресурсы.

Способы получения модифицированных алкидных смол на водной основе для применения при нанесении покрытий известны, например, из публикаций US 4,436,849, US 4,346,044 и JP 85-170952. Алкидной смоле на основе полувывсыхающих масел, соответствующей документу JP 85-170952, или алкидной смоле, соответствующей документу US 4,436,849, полученной из льняного масла и имеющей циануроновые группы, дают возможность вступить в реакцию с малеиновым ангидридом с образованием продукта в виде модифицированной алкидной смолы. В публикации US 4,346,044 алкидную смолу, полученную из соевого масла, модифицируют гексагидрофталевым ангидридом.

В соответствии с публикацией WO 9921900 растительное масло или животный жир, модифицированные малеиновым ангидридом, как таковые можно использовать при получении биокompозитов и, в особенности, волокнистых биокompозитов на основе льна. Однако в данном случае однородное внесение вспомогательной добавки в волокно является проблематичным.

Исходя из вышеизложенного можно видеть то, что существует очевидная потребность в получении композитных продуктов, которые в качестве связующих и/или компатибилизаторов содержат продукты в виде водорастворимых алкидных смол на основе природных жирных кислот, обладающие улучшенными свойствами.

**Цель изобретения**

Цель изобретения заключается в предложении композита, содержащего модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот, а также способа получения данных композитов.

Еще одна цель изобретения заключается в предложении биокompозитов, содержащих модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот, а также способа получения данных биокompозитов.

Еще одна цель изобретения заключается в использовании модифицированных гибридных смол на основе природных жирных кислот в композитах в качестве компатибилизаторов и связующих (связующих добавок).

В формуле изобретения патента представлены характерные признаки соответствующих изобретению композитов, содержащих модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот, способа их получения и

использования модифицированных гибридных смол на основе природных жирных кислот.

Гибридная смола в данном случае обозначает продукт конденсации модифицированной смеси природных жирных кислот и алкидной смолы.

### **Краткое изложение изобретения**

Изобретение относится к композитам, содержащим модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот, в особенности биокompозитам, к способу их получения и к использованию модифицированных гибридных смол на основе природных жирных кислот в композитах и комбинированных продуктах.

Композиты, соответствующие изобретению, содержат модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот, которые включают продукты конденсации смесей природных жирных кислот или смесей сложных эфиров природных жирных кислот, модифицированных ди- и/или олигокарбоновыми кислотами или ди- и/или олигокарбоновыми ангидридами или сложными полуэфирами ди- и/или олигокарбоновых кислот, и алкидных смол на основе природных жирных кислот, природный материал и необязательно другой материал и клеящие добавки.

Способ получения модифицированных гибридных смол на основе природных жирных кислот включает стадии, где на стадии 1) смесь природных жирных кислот или смесь сложных эфиров природных жирных кислот, выбираемые из смесей жирных кислот и смесей сложных эфиров жирных кислот, полученных из природных масел и жиров, смесей жирных кислот на основе растительных масел и природных масел, содержащих сложные эфиры жирных кислот, модифицируют ди- и/или олигокарбоновой кислотой или ди- и/или олигокарбоновым ангидридом или сложным полуэфиром ди- и/или олигокарбоновой кислоты, а на стадии 2) конденсируют продукт, полученный на стадии 1, и алкидную смолу на основе природных жирных кислот, где в качестве продукта получают модифицированную гибридную смолу на основе природных жирных кислот, которую необязательно диспергируют в воде.

Смеси жирных кислот и смеси сложных эфиров жирных кислот, которые также могут представлять собой олигомерные и полимерные продукты, можно получать из природных масел и жиров по любому известному способу, например в результате непосредственного гидролиза или с прохождением промежуточных стадий.

Таким образом, полученные модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот можно использовать в качестве связующих и компатибилизаторов в комбинированных продуктах и композитах, в особенности в биокompозитах.

### **Подробное описание изобретения**

Как это ни удивительно, но было обнаружено то, что модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот можно использовать в качестве связующих и компатибилизаторов в комбинированных продуктах и композитах, в особенно подходящем случае в биокompозитах, и упомянутые модифицированные гибридные смолы на основе природных жирных кислот можно получать из смесей природных жирных кислот или смесей сложных эфиров природных жирных кислот, модифицированных ди- и/или олигокарбоновой кислотой или ди- и/или олигокарбоновым ангидридом или сложным полуэфиром ди- и/или олигокарбоновой кислоты, в результате их конденсации с алкидными смолами на основе природных жирных кислот, таким образом, полученные гибридные смолы необязательно можно дополнительно диспергировать в воде, в результате чего они

образуют стабильную суспензию.

Свойства таким образом полученных продуктов в виде модифицированных гибридных смол на основе природных жирных кислот, такие как диспергируемость в воде, адгезионные свойства и проникающая способность, в особенности, в природные материалы, такая как, например, в древесину, древесное волокно, пенку и лен, являются превосходными.

Смеси природных жирных кислот и смеси сложных эфиров природных жирных кислот присутствуют, например, в растениях, деревьях и, в особенности, в природных маслах, смесях жирных кислот таллового масла и смесях жирных кислот суберина и кутина. Природные масла в данном случае обозначают природные масла, имеющие сопряженные или несопряженные двойные связи, такие как растительные масла, предпочтительно льняное масло, соевое масло, рапсовое масло, сурепное масло, подсолнечное масло и тому подобное.

Смесь природных жирных кислот и смесь сложных эфиров природных жирных кислот в данной связи обозначают смесь, которая содержит ненасыщенные и насыщенные жирные кислоты или соответствующие сложные эфиры жирных кислот, содержащие количество атомов углерода в диапазоне от  $C_{12}$  до  $C_{20}$ .

Смесь жирных кислот таллового масла, в особенности, обозначает смесь жирных кислот, выделенную из побочного продукта в виде таллового масла в деревообрабатывающей промышленности, обычная композиция жирных кислот которого представляет собой нижеследующее. Смесь жирных кислот таллового масла содержит приблизительно 50% (45-55%) линолевой кислоты и других биненасыщенных  $C_{18}$  жирных кислот, в том числе сопряженных кислот, приблизительно 35% (30-45%) олеиновой кислоты, приблизительно 7% (2-10%) полиненасыщенных жирных кислот, приблизительно 2% (0,5-3%) насыщенных жирных кислот и, самое большее, 3% (0,5-3%) смоляных кислот, при расчете через массовые проценты.

Предположительные композиции жирных кислот определенных природных кислот представлены в следующей таблице:

Жирная кислота	Композиция жирных кислот (% (масс.))			
	Соевое масло	Льняное масло	Рапсовое масло	Смесь жирных кислот таллового масла
<b>Насыщенные</b>				
$C_{14}$ миристиновая кислота	0,1			
$C_{16}$ пальмитиновая кислота	10,5	6	5	
$C_{18}$ стеариновая кислота	2	3,5	2	2
$C_{20}$ арахидиновая кислота	0,2			1
<b>Ненасыщенные</b>				
$C_{16:1}$ пальмитолеиновая кислота		0,5		
$C_{18:1}$ олеиновая кислота	22,3	19	63	59
$C_{20:1}$ эйкозеновая кислота	0,9		1	1
$C_{18:2}$ линолевая кислота	54,5	14	20	37
$C_{18:3}$ линоленовая кислота	8,3	57	9	
<b>Итого</b>	98,8	100	100	100

Модифицированная гибридная смола на основе природных жирных кислот, подходящая для использования в изобретении, представляет собой продукт конденсации смеси природных жирных кислот или смеси сложных эфиров природных жирных кислот, модифицированных ди- и/или олигокарбоновой кислотой или их ангидридом или сложным полуэфиром, и алкидной смолы на основе природных

жирных кислот. Смесь природных жирных кислот или смесь сложных эфиров природных жирных кислот включают смесь жирных кислот или смесь сложных эфиров жирных кислот, выбираемые из группы, состоящей из жирных кислот таллового масла, жирных кислот суберина, жирных кислот кутина и растительных масел, предпочтительно жирных кислот таллового масла, жирных кислот суберина, льняного, соевого, рапсового, сурепного, подсолнечного и оливкового масла и их смесей.

Алкидная смола на основе природных жирных кислот в данном случае обозначает алкидную смолу, которую получают в результате конденсации 20-80, предпочтительно 40-75% (масс.) природных жирнокислотных исходных материалов или их смеси, в которых доля сопряженных жирных кислот может составлять 0-70% (масс.), с 1-45, предпочтительно 5-30% (масс.), одного или нескольких полиолов, с 5-45, предпочтительно 10-39% (масс.) одной или нескольких многоосновных кислот и необязательно 0-15% (масс.), одной или нескольких одноосновных кислот.

Жирнокислотный исходный материал содержит смесь природных жирных кислот или смесь сложных эфиров природных жирных кислот, выбираемые из группы, состоящей из жирных кислот таллового масла, жирных кислот суберина, жирных кислот кутина, растительных масел и их смесей, предпочтительно жирных кислот таллового масла, жирных кислот суберина, льняного, соевого, рапсового, сурепного, подсолнечного и оливкового масла. Полиол выбирают из группы, состоящей из глицерина, пентаэритрита, триметилпропана, неопентилгликоля и их смесей. Многоосновную кислоту выбирают из группы, состоящей из ди- и поликислот и их ангидридов, многоосновной кислотой предпочтительно являются фталевый ангидрид, изофталевая кислота или терефталевая кислота. Одноосновную кислоту выбирают из группы, состоящей из ароматических монокислот или алифатических C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> карбоновых кислот, предпочтительно из валериановой кислоты (н-пентановой кислоты) и бензойной кислоты.

Алкидную смолу получают в результате проводимой в инертном газе конденсации друг с другом полиола (полиолов), моно-, ди- и/или поликислоты (поликислот) или -ангидрида и исходного материала (материалов) в виде свободной жирной кислоты при температуре 200-270, предпочтительно 220-260°C.

В случае использования сложных эфиров жирных кислот, таких как растительные масла, при получении алкидной смолы сложным эфирам жирных кислот сначала при температуре 150-240°C, предпочтительно 180-200°C, дают возможность вступить в реакцию с избытком полиола по механизму реакции переэтерификации, называемой алкоголизом, в результате чего для равновесной смеси получают свободные гидроксильные группы, которые можно дополнительно вводить в реакцию с моно-, ди- и/или поликислотами или -ангидридами при температуре 200-270°C, предпочтительно 220-260°C, в инертном газе. Обычно используемыми катализаторами алкоголиза являются гидроксид лития, оксид кальция и гидроксид натрия. В случае алкоголиза полиол обычно используют в удвоенном молярном количестве в сопоставлении с маслом; молярное соотношение масло : полиол обычно составляет 1,0:1,2-1,0:3,0, предпочтительно 1,0:1,5-1,0:2,0.

Молекулярная масса таким образом полученных алкидных смол обычно составляет <20000 г/моль, предпочтительно 2000-10000 г/моль, а кислотное число обычно составляет <25, предпочтительно <15.

В соответствии с изобретением также может быть использована алкидная смола на основе природных жирных кислот, которую модифицировали малеиновым

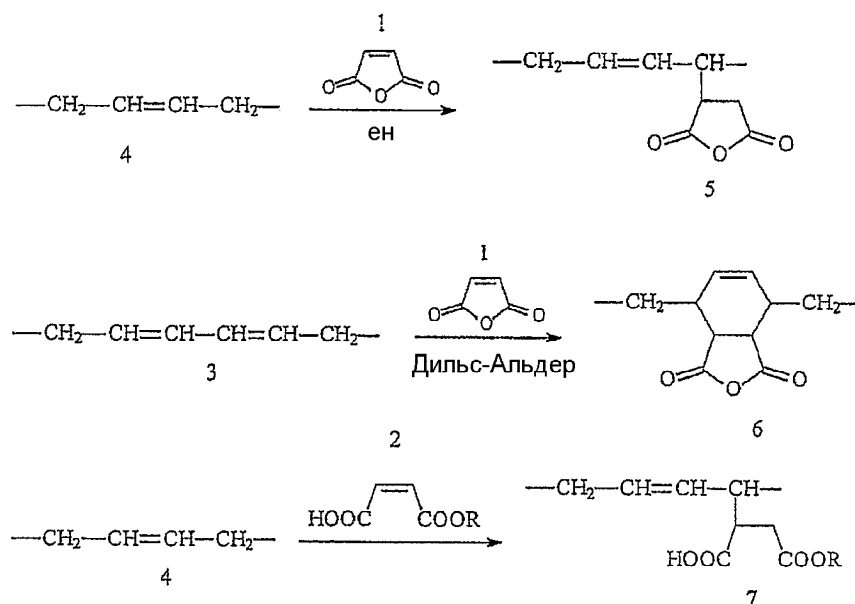
ангидридом или  $C_1-C_{20}$  алкильными/алкенильными производными малеинового ангидрида или сложными ди- или полуэфирами малеинового ангидрида. Алкидную смолу на основе жирных кислот нагревают до температуры 100-200, предпочтительно 150-180°C, после этого в течение 0,5-2 часов небольшими порциями добавляю

ют малеиновый ангидрид или его производное (5-35% (моль), предпочтительно 10-20% (моль), от уровня содержания жирной кислоты в алкиде), после чего реакционную смесь нагревают до 150-220, предпочтительно 180-200°C, и дополнительно перемешивают в течение 1-5 часов. В качестве конечного продукта получают модифицированную алкидную смолу, характеризующуюся более высокой кислотной функциональностью в сопоставлении с исходным материалом в виде алкидной смолы.

Соответствующий одному варианту реализации способ получения модифицированных гибридных смол на основе природных жирных кислот включает стадии, где на стадии 1) смесь природных жирных кислот или смесь сложных эфиров природных жирных кислот, выбираемые из группы, состоящей из смесей жирных кислот, полученных из природных масел, смесей жирных кислот на основе растительных масел и природных масел, содержащих сложные эфиры жирных кислот, такие как триглицеридные сложные эфиры, модифицируют ди- и/или олигокарбоновой кислотой или их ангидридом или сложным полуэфиром, имеющими свободные кислотные группы малеинового ангидрида, а на стадии 2) конденсируют продукт, полученный на стадии 1, и алкидную смолу на основе природных жирных кислот, где в качестве продукта получают модифицированную гибридную смолу на основе природных жирных кислот, которую необязательно диспергируют в воде.

На следующей далее схеме 1 представлена первая стадия способа, где ди- и/или олигокарбоновая кислота или их ангидрид или сложный полуэфир, на схеме 1 малеиновый ангидрид (1) или малеиновая кислота (2), вступают в реакцию с сопряженной двойной связью (3) или несопряженной (4) природной жирной кислоты, образуя в качестве продуктов в соответствии со схемой 1 (5), (6) и (7).

Схема 1



В данном способе на стадии 1) смесь природных жирных кислот или смесь сложных эфиров природных жирных кислот, которые могут быть несопряженными или сопряженными, модифицируют реакционно-способными мономерами.



Модифицированную смесь природных жирных кислот или смесь сложных эфиров конденсируют до получения алкидной структуры в результате проведения реакции по механизму переэтерификации или присоединения по двойным связям, благодаря чему получают желательную гибридную смолу. Таким образом, полученную  
5 модифицированную гибридную смолу необязательно можно дополнительно диспергировать в воде.

Ди- и/или олигокарбоновые кислоты и их ангидриды и сложные полуэфиры, подходящие для использования в качестве реакционно-способных мономеров,  
10 выбирают из группы, состоящей из итаконового ангидрида, фумарового ангидрида, C2-C18 алкиленмалеиновых ангидридов, C2-C18 алкиленмалеиновых кислот, малеиновой кислоты, малеинового ангидрида, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, а также сложных полуэфиров вышеупомянутых кислот, в том числе  
15 производных олигокарбоновых кислот, таких как производные субериновой кислоты, имеющих реакционно-способную двойную связь. Реакционно-способным мономером предпочтительно является малеиновый ангидрид.

В данном способе на первой стадии модифицирование проводят в результате обработки смеси природных жирных кислот или смеси сложных эфиров природных  
20 жирных кислот при помощи 1-50, предпочтительно 5-30, % (моль) (при расчете на количество жирной кислоты/сложного эфира) ди- и/или олигокарбоновой кислоты или их ангидрида или сложного полуэфира при температуре 80-230, предпочтительно 120-200°C, в течение 1-10, предпочтительно 2-6, часов до получения ожидаемых  
25 модифицированных несопряженных или сопряженных смесей природных жирных кислот или смеси сложных эфиров природных жирных кислот.

Модифицированную смесь природных жирных кислот или смесь сложных эфиров природных жирных кислот, полученную по данному способу на первой стадии, на  
30 второй стадии способа конденсируют с алкидной структурой, где 15-50% (масс.) (при расчете на количество алкидной смолы) модифицированной смеси природных жирных кислот или смеси сложных эфиров природных жирных кислот взаимодействует с алкидной смолой на основе природных жирных кислот при температуре 50-150, предпочтительно 80-120°C, в течение 1-8, предпочтительно 2-6, часов до получения желательной модифицированной гибридной смолы. Кислотное число  
35 модифицированной гибридной смолы может варьироваться в диапазоне 15-95, предпочтительно 35-85.

Гибридные смолы необязательно можно диспергировать или эмульгировать в воде, в результате чего получают алкидную эмульсию на водной основе,  
40 характеризующуюся уровнем содержания сухого вещества 10-50, предпочтительно 25-45, % (масс.). рН гибридной смолы доводят до значения 6-10 при помощи основания, предпочтительно 6,5-9, и подходящими для использования основаниями являются, например, КОН, а также аммиак в виде водных растворов и 2-диметиламиноэтанол. Таким образом, полученный нейтрализованный раствор гибридной смолы  
45 диспергируют/эмульгируют в воде при температуре 15-80°C, предпочтительно 25-65°C.

Необязательно можно использовать 0-30% (масс.) совместных растворителей, выбираемых из группы, состоящей из изопропанола, 2-бутоксигэтанола, метоксипропанола и пропиленгликольбутилового эфира и тому подобного. В  
50 дополнение к этому в случае необходимости также могут быть использованы и диспергаторы, известные на современном уровне техники. Диспергирование/эмульгирование предпочтительно проводят при использовании известных смесителей и/или гомогенизаторов, которые обеспечивают получение

скоростей вращения 100-50000 об/мин, предпочтительно 100-25000 об/мин. Таким образом получают стабильные водные эмульсии гибридных смол.

Данные гибридные смолы и, в особенности, их стабильные водные эмульсии хорошо подходят для использования в качестве связующих и компатибилизаторов при получении комбинированных продуктов и композитов, таких как предпочтительно биокompозиты. Композиты можно получать из природных материалов, таких как целлюлоза, древесина, древесное волокно, льняное, пеньковое, крахмальное и другое природное волокно или их комбинации, в случае необходимости в сочетании с известными добавками, или в альтернативном варианте в композитах в сочетании с природными материалами может быть использован другой материал, который можно выбирать из группы, состоящей из термопластов, таких как полиолефины, полиамиды, сложные полиэфиры, полиэтилентерефталаты (ПЭТФ), полилактиды (ПМК) и соответствующие полимеры, где данными полимерами может являться, например, материал, переработанный для дополнительного использования.

Соответствующий изобретению композит, содержащий гибридную смолу, содержит 1-50, предпочтительно 5-30% (масс.) (при расчете на сухое вещество), модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот и 99-50, предпочтительно 95-70% (масс.), природного материала, выбираемого из группы, состоящей из целлюлозы, древесины, древесного волокна, льняного, пенькового, крахмального или другого природного волокна или их комбинации. 20-80% (масс.) природного материала могут быть заменены другим материалом, который можно выбирать из группы термопластов, таких как полиолефины, полиамиды, сложные полиэфиры, полиэтилентерефталаты (ПЭТФ), полилактиды (ПМК) и соответствующие полимеры, где данный материал предпочтительно представляет собой материал, переработанный для дополнительного использования, который раздробили или размолотили до получения тонкоизмельченной крошки. 30-70% (масс.) модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот можно заменить связующим или клеем, в особенности, в продуктах в виде древесных плит, таких как продукты в виде фанеры и шпона, клеями, имеющими природное происхождение, такими как производные крахмала и целлюлозы.

Соответствующий изобретению композит, содержащий гибридную смолу, можно получать в результате перемешивания 1-50, предпочтительно 5-30% (масс.), модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот как таковой или в виде водной эмульсии и 99-50, предпочтительно 95-70% (масс.), природного материала, выбираемого из группы, состоящей из целлюлозы, древесины, древесного волокна, льняного, пенькового, крахмального или другого природного волокна или их комбинации, или 20-80% (масс.) природного материала могут быть заменены другим материалом, который можно выбирать из группы, состоящей из термопластов, таких как полиолефины, полиамиды, сложные полиэфиры, полиэтилентерефталаты (ПЭТФ), полилактиды (ПМК) и соответствующие полимеры, где данный материал предпочтительно представляет собой материал, переработанный для дополнительного использования, который раздробили или размолотили до получения тонкоизмельченной крошки, и формования и отверждения продукта под воздействием тепла, например, в результате экструдирования или горячего прессования при 100-250°C, предпочтительно 120-200°C, до получения композитного продукта желаемого типа. 30-70% (масс.) модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот можно заменить другим связующим или клеем, в особенности, в продуктах в виде древесных плит, таких как продукты в виде фанеры и

шпона, клеями, имеющими природное происхождение, такими как производные крахмала и целлюлозы.

Использование в комбинированных продуктах и композитах модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот приводит к получению нескольких преимуществ. Использование в композитах гибридной смолы приводит к существенному уменьшению выделений из рассматриваемых продуктов летучих органических веществ, поскольку значительно уменьшается потребность в использовании растворителей и добавок.

Поскольку гибридная смола также содержит компоненты, источником которых являются природные жирные кислоты или сложные эфиры природных жирных кислот, имеющие двойные связи, композиции, содержащие гибридные полимеры, быстро высыхают, а сопряжение улучшает высыхание. В дополнение к этому, гибридные смолы совместимы с природными материалами, такими как собственно компоненты древесины, и их проникающая способность в перерабатываемый материал превосходна.

Использование гибридной смолы в качестве связующего и компатибилизатора в комбинированных продуктах, композитах и, в особенности, в композитах на основе природного материала, таких как композиты на основе льна, древесины и пеньки, будет улучшать природные свойства, биоразлагаемость и нетоксичность продукта. В дополнение к этому, гибридная смола представляет собой реакционно-способное связующее, улучшающее физические свойства композита, соответствующего изобретению, такие как прочность, водостойкость и стойкость к воздействию растворителей, а также связывание и даже распределение материала матрицы в продукте.

Изобретение более подробно описывается следующими примерами, которые никоим образом не ограничивают заявленное в формуле изобретения.

### **ПРИМЕРЫ**

#### **Пример 1: Модифицирование смеси жирных кислот малеиновым ангидридом**

Смесь жирных кислот таллового масла (400 г, 1,423 моль), содержащую несколько процентов сопряженных жирных кислот, нагревали до 180°C. В течение 2 часов небольшими порциями добавляли малеиновый ангидрид (27,9 г, 0,285 моль, 20% (моль)), после чего реакционную смесь нагревали до 200°C и перемешивали еще в течение 3 часов. В соответствии с результатами анализа по методу ЯМР в продукте реакции (414 г) не вступившего в реакцию малеинового ангидрида не осталось.

#### **Пример 2: Модифицирование смеси жирных кислот малеиновым ангидридом**

Смесь жирных кислот таллового масла (2000 г, 7,114 моль), содержащую несколько процентов сопряженных жирных кислот, нагревали до 180°C. В течение 2 часов небольшими порциями добавляли малеиновый ангидрид (139,5 г, 1,423 моль, 20% (моль)), после чего реакционную смесь нагревали до 200°C и перемешивали еще в течение 3 часов. В соответствии с результатами анализа по методу ЯМР продукт реакции (2119,8 г) не содержал не вступившего в реакцию малеинового ангидрида.

#### **Пример 3: Модифицирование смеси сопряженных жирных кислот малеиновым ангидридом**

Смесь сопряженных жирных кислот таллового масла (100 г, 0,356 моль) нагревали до 120°C. В течение 15 минут небольшими порциями добавляли малеиновый ангидрид (10,5 г, 0,107 моль, 30% (моль)), после чего реакционную смесь нагревали и перемешивали в течение 3 часов. В соответствии с результатами анализа по методу ЯМР продукт (96,4 г) не содержал не вступившего в реакцию малеинового ангидрида.

**Пример 4: Получение алкидной смолы на основе таллового масла**

Алкидную смолу получали из жирных кислот таллового масла (1484,4 г), изофталевой кислоты (222,4 г) и триметилпропана (375,5 г). Исходные материалы отвешивали и нагревали при 250-260°C. Прохождение реакции отслеживали при помощи образцов, для которых определяли кислотное число, а при получении прозрачной реакционной смеси - также при помощи вязкости (ротационный вискозиметр типа «конус/плита» R. E. L.). Реакционную смесь кипятили в течение 11 часов. Кислотное число охлажденного продукта (1875,2 г) составляло 10,3 мг КОН/г, а вязкость - 2,4 Пуаза/50°C.

**Пример 5: Получение алкидной смолы на основе таллового масла**

Алкидную смолу получали из жирных кислот таллового масла (372,6 г), изофталевой кислоты (55,9 г) и пентаэритрита (71,5 г). Исходные материалы перемешивали и нагревали при 240-260°C при барботировании азота в реакционной смеси. Прохождение реакции отслеживали при помощи кислотного числа, а при достижении реакционной смесью прозрачности - также и при помощи вязкости (R. E. L.). Реакционную смесь кипятили в течение 11 часов. Для охлажденного продукта (420,3 г) определяли кислотное число (5) и вязкость (8,7 Пуаза/50°C и 10305 сПз/RT (= при комнатной температуре) (по Брукфильду)).

**Пример 6: Модифицирование алкидной смолы на основе жирных кислот таллового масла малеиновым ангидридом**

Исходный материал - алкид, полученный в Примере 4, (400 г, кислотное число 10, вязкость 2,4 Пуаза/50°C) - нагревали до 180°C. В течение одного часа небольшими порциями добавляли малеиновый ангидрид (8,0 г, 0,163 моль, 15% (моль) при расчете на уровень содержания жирной кислоты в алкиде), после этого реакционную смесь нагревали до 200°C и перемешивали еще в течение 3 часов. Получали 396,9 г конечного продукта, кислотное число составляло 19,7 мг КОН/г, а вязкость - 4,7 Пуаза/50°C.

**Пример 7: Получение алкидной смолы на основе льняного масла**

Алкидную смолу получали из льняного масла (865,7 г), триметилпропана (402,0 г), изофталевой кислоты (300,0 г) и бензойной кислоты (294,3 г). Льняное масло при перемешивании (450 об/мин) в атмосфере азота нагревали до температуры 150°C, после чего добавляли моногидрат гидроксида лития (0,758 г). Нагревание продолжали до 200°C и добавляли триметилпропан. За реакцией алкополимера следовало проведение испытания на растворение и при достижении полной растворимости реакционной смеси в метаноле (приблизительно 2 часа) в реакционную емкость добавляли изофталевую кислоту и после перемешивания добавляли бензойную кислоту. Нагревание реакционной смеси продолжали при 200-220°C и прохождение реакции отслеживали при помощи кислотного числа, а при достижении реакционной смесью прозрачности - также и при помощи вязкости. После добавления кислоты реакционную смесь кипятили в течение 4 часов. Для охлажденного продукта (1713,6 г) определяли кислотное число (21) и вязкость (5,2 Пз/50°C, R. E. L.).

**Пример 8: Получение алкидной смолы при использовании смеси сопряженных жирных кислот таллового масла**

Алкидную смолу получали из смеси жирных кислот таллового масла (205,9 г), смеси сопряженных жирных кислот таллового масла (52,85 г), изофталевой кислоты (74,8 г), бензойной кислоты (73,2 г), пентаэритрита (65,3 г) и триметилпропана (28,1 г). Исходные материалы перемешивали и нагревали при приблизительно 220-240°C при одновременном барботировании азота ниже поверхности реакционной смеси.

Прохождение реакции отслеживали при помощи кислотного числа, а при достижении реакционной смесью прозрачности - также и при помощи вязкости (R. E. L.).

Реакционную смесь кипятили в течение 7 часов. Для охлажденного продукта (400,1 г) определяли кислотное число (13,5) и вязкость (4,6 Пз/75°C, R. E. L. и RT/47500 сПз (по Брукфильду)).

**Пример 9: Конденсация модифицированной малеиновым ангидридом смеси жирных кислот таллового масла и алкидной структуры на основе льняного масла**

Смесь алкида на основе льняного масла из Примера 7 (1600 г, кислотное число 21 и вязкость 5,2 Пз/50°C) и малеиномодифицированной смеси жирных кислот таллового масла из примера 2 (800 г, кислотное число 23) перемешивали и нагревали в течение 3 часов при 120°C. Полученный в качестве продукта продукт присоединения/конденсации алкидной смолы и малеинированного масла характеризовался кислотным числом 83,5 и вязкостью 2,5 Пз/50°C.

**Пример 10: Модифицирование соевого масла малеиновым ангидридом**

В реакционную емкость отвешивали соевое масло (300 г, 0,340 моль) и нагревали при 150-170°C. В течение 2 часов небольшими порциями добавляли малеиновый ангидрид (20 г, 0,204 моль, 20% (моль) при расчете на эквивалент жирной кислоты), после этого реакционную смесь нагревали до 200°C, при достижении чего ее перемешивали еще в течение 3 часов. Кислотное число продукта реакции (314 г) составляло 33.

**Пример 11: Получение алкидной смолы на основе соевого масла**

Алкидную смолу получали из соевого масла (300 г), триметилпропана (114 г) и изофталевой кислоты (109,8 г). Реакционную смесь при перемешивании в атмосфере азота нагревали до температуры 180°C, после чего добавляли моногидрат гидроксида лития (0,3 г). Нагревание продолжали до 240°C и при данной температуре реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до 180°C и добавляли изофталевую кислоту. Реакционную смесь еще раз нагревали до 240-250°C и прохождение реакции отслеживали при помощи кислотного числа и вязкости. После добавления изофталевой кислоты время реакции составляло 2 часа. Кислотное число продукта (446,8 г) составляло 5, а вязкость - 3,0 Пз/75°C (R. E. L.).

**Пример 12: Конденсация малеиномодифицированного соевого масла и алкида на основе соевого масла и получение эмульсии**

Смесь алкидной смолы на основе соевого масла, полученной в Примере 11, (100 г) и малеиномодифицированного соевого масла, полученного в Примере 10, (50 г) перемешивали и нагревали в течение 3 часов при 120°C. Смеси давали возможность охладиться до 100°C и добавляли воду (2,5 г), а нагревание и перемешивание продолжали в течение 2 часов при 100°C, в результате чего кислотное число становилось равным 15. После этого добавляли изопропиловый спирт (42 г) и смеси давали возможность охладиться до температуры 50°C. pH раствора при помощи водного раствора аммиака доводили до значения 7. К смеси смолы в течение 3 часов добавляли воду и после каждого добавления воды проводили эмульгирование при помощи гомогенизатора Ultra Turrax. Уровень содержания сухого вещества в эмульсии составлял 40%.

**Пример 13: Модифицирование льняного масла малеиновым ангидридом**

Льняное масло (400 г, 0,459 моль) нагревали до 180°C. В течение 2 часов небольшими порциями добавляли малеиновый ангидрид (27,0 г, 0,275 моль, 20% (моль)), после этого реакционную смесь нагревали до 200°C и перемешивали еще в течение 3 часов. В соответствии с результатами анализа по методу ЯМР,

проведенного для продукта реакции (419 г), не вступившего в реакцию малеинового ангидрида не наблюдалось.

**Пример 14: Получение алкидной смолы на основе льняного масла**

5 Алкидную смолу получали из льняного масла (300 г), триметилпропана (93,5 г) и  
изофталевой кислоты (130,0 г). Реакционную смесь из льняного масла и  
триметилпропана при перемешивании в атмосфере азота нагревали до  
температуры 200°C, после чего добавляли моногидрат гидроксида лития (0,304 г).  
10 Нагревание продолжали до 250°C, при данной температуре реакционную смесь  
выдерживали в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до 170°C и добавляли  
изофталевую кислоту. Реакционную смесь еще раз нагревали до 240-260°C и  
прохождение реакции отслеживали при помощи кислотного числа и вязкости. После  
добавления изофталевой кислоты время реакции составляло 3,5 часа. Для  
15 охлажденного продукта (430,3 г) определяли кислотное число (17) и вязкость (6,0  
Пз/100°C, R. E. L.).

**Пример 15: Конденсация модифицированного малеиновым ангидридом льняного масла и алкидной структуры на основе льняного масла и получение эмульсии**

Смесь алкида на основе льняного масла, полученного в соответствии с  
20 Примером 14 (350 г, кислотное число 16 и вязкость 6,0 Пуаза при 100°C), и  
малеиномодифицированного льняного масла, полученного в примере 13 (175 г),  
перемешивали в течение 3 часов при 120°C. Добавляли воду (8,75 г) и перемешивание  
продолжали в течение 2 часов при 100°C, в результате чего кислотное число  
становилось равным 20. После этого добавляли изопропиловый спирт (182 г) и смеси  
25 давали возможность охладиться до температуры 50°C. pH раствора при помощи  
водного раствора аммиака доводили до значения 7. Эмульгирование проводили в  
результате добавления воды в течение 3 часов небольшими порциями к смеси смолы,  
которую интенсивно перемешивали и нагревали при 50°C. После каждого добавления  
30 воды проводили эмульгирование при помощи гомогенизатора Ultra Turrax. Уровень  
содержания сухого вещества в эмульсии составлял 42%, а значение pH было равно 6,8.

**Пример 16: Конденсация модифицированной малеиновым ангидридом смеси жирных кислот таллового масла и алкидной смолы на основе жирной кислоты таллового масла и получение эмульсии**

Смесь алкида из примера 5 (400 г) и малеиномодифицированной смеси жирных  
кислот таллового масла из Примера 1 (200 г) нагревали в течение 3 часов при 120°C.  
Добавляли воду (10 г) и нагревание и перемешивание продолжали в течение 2 часов  
при 100°C: ssa, в результате чего кислотное число становилось равным 89. После этого  
40 добавляли изопропиловый спирт (182 г) и смеси давали возможность охладиться до  
комнатной температуры. pH раствора при помощи водного раствора NH<sub>3</sub> доводили  
до значения, приблизительно равного 7. Эмульгирование проводили в результате  
добавления воды в течение 3 часов небольшими порциями к смеси смолы, которую  
интенсивно перемешивали и нагревали при 50°C, после каждого добавления воды  
45 смесь эмульгировали при помощи гомогенизатора Ultra Turrax. Уровень содержания  
сухого вещества в конечной эмульсии составлял 42%, а значение pH было равно 7.

**Пример 17: Конденсация модифицированной малеиновым ангидридом смеси жирных кислот таллового масла и алкидной смолы на основе жирной кислоты таллового масла/сопряженной жирной кислоты таллового масла и получение эмульсии**

Смесь алкида, полученного в Примере 8 (100 г), и малеиномодифицированной смеси  
жирных кислот таллового масла из Примера 1 (50 г) нагревали в течение 3 часов

при 120°C (при барботировании Ar). Добавляли воду (2,5 мл) и перемешивание продолжали в течение 2 часов при 100°C, в результате чего кислотное число становилось равным 85. После этого добавляли изопропанол (45,5 г) и смеси давали возможность охладиться до температуры 50°C. рН продукта при помощи водного раствора NH<sub>3</sub> (приблизительно 28-30% NH<sub>3</sub>) доводили до значения, равного приблизительно 7. Эмульгирование проводили в результате добавления воды (80 г) в течение 3 часов небольшими порциями к смеси смолы (100 г), которую интенсивно перемешивали и нагревали при 50°C. После каждого добавления воды проводили эмульгирование при помощи гомогенизатора Ultra Turrax. Значение рН эмульсии было равно 7,8, а уровень содержания сухого вещества составлял 42%.

**Пример 18: Получение эмульсии из модифицированной малеиновым ангидридом алкидной смолы на основе таллового масла**

Малеиномодифицированный алкид из Примера 6 (кислотное число 19,7 мг КОН/г и вязкость 4,7 Пз при 50°C, 200 г) нагревали до 100°C и к нему добавляли 3,5 г воды и перемешивание продолжали еще в течение 2 часов при 100°C. Определяли кислотное число реакционной смеси (21,6 мг КОН/г). Добавляли 60 г изопропанола и смеси давали возможность охладиться до температуры 50°C, рН при помощи водного раствора NH<sub>3</sub> доводили до значения, равного приблизительно 7. Эмульгирование проводили в результате добавления воды (в совокупности 210 г) в течение 3 часов небольшими порциями при одновременных перемешивании и нагревании смеси продукта при 50°C. После каждого добавления воды проводили гомогенизацию при помощи гомогенизатора Ultra Turrax. Значение рН эмульсии, охлажденной до комнатной температуры, было равно 6,5.

**Пример 19: Получение композитной плиты из продукта присоединения/конденсации малеиномодифицированного льняного масла и алкида на основе льняного масла**

Композитную плиту изготавливали при использовании 150 г (приблизительно 20% (масс.), при расчете на сухое вещество) эмульгированного в воде продукта присоединения/конденсации малеиномодифицированного льняного масла и алкида на основе льняного масла, полученного в Примере 15, и приблизительно 80% (масс.) древесного волокна (волокно типа Питешти) и 50 граммов воды. Время компаундирования (перемешивания) составляло 30 мин при времени адаптации в ползуне прессы 3 мин, температуре горячего формования 156-161°C и времени горячего прессования 40 мин, кондиционирования 60 мин, совокупном времени 2 часа 13 минут, толщине плиты 4,1 мм. Таким образом получали готовую композитную плиту, характеризующуюся плотностью 1089-1097 кг/куб. м, уровнем влагосодержания 4,6-5,5%, набуханием в течение 24 часов 19-21% от толщины, прочностью внутреннего склеивания 0,02-0,10 н/мм<sup>2</sup> и пределом прочности при изгибе 18,4-27,8 н/мм<sup>2</sup>.

**Пример 20: Получение алкидной смолы на основе таллового масла**

Алкидную смолу получали из жирных кислот таллового масла (372,6 г), изофталевой кислоты (55,9 г) и пентаэритрита (71,5 г). Все исходные материалы отвешивали в реакционную емкость и реакционную смесь перемешивали и нагревали при 240-260°C при барботировании азота ниже поверхности реакционной смеси. Прохождение реакции отслеживали при помощи кислотного числа, а при достижении реакционной смесью прозрачности - также и при помощи вязкости. Реакционную смесь кипятили в течение 7 часов. Кислотное число охлажденного продукта (421,3 г) составляло 5, а вязкость - 5,6 Пз/50°C и 10305 сПз/RT по Брукфильду.

**Пример 21: Конденсация модифицированной малеиновым ангидридом смеси жирных кислот таллового масла и алкидной смолы на основе жирной кислоты таллового масла и получение эмульсии**

Смесь алкида из примера 20 (100 г) и малеиномодифицированной смеси жирных кислот таллового масла из Примера 2 (50 г) нагревали в течение 3 часов при 120°C. Добавляли воду (2,5 г) и нагревание и перемешивание продолжали в течение 2 часов при 100°C, после чего смеси давали возможность охладиться до комнатной температуры, в результате чего кислотное число становилось равным 84. рН раствора при помощи 25%-ного водного раствора NH<sub>3</sub> доводили до значения 7. Эмульгирование проводили в результате покапельного добавления воды в течение одного часа к смеси смолы, которую перемешивали и нагревали при 50°C. В заключение, проводили гомогенизацию при помощи гомогенизатора Ultra Turrax (1 мин/13500 об/мин). Уровень содержания сухого вещества в эмульсии составлял 45%, а значение рН было равно 7.

**Пример 22: Конденсация модифицированной малеиновым ангидридом смеси жирных кислот таллового масла и алкидной смолы на основе жирной кислоты таллового масла/сопряженной жирной кислоты таллового масла и получение эмульсии**

Смесь алкида из примера 8 (100 г) и малеиномодифицированной смеси жирных кислот таллового масла из Примера 2 (50 г) нагревали в течение 3 часов при 120°C. Добавляли воду (2,5 г) и нагревание и перемешивание продолжали в течение 2 часов при 100°C, после чего смеси давали возможность охладиться до комнатной температуры, в результате чего кислотное число становилось равным 93. рН раствора при помощи 25%-ного водного раствора NH<sub>3</sub> доводили до значения 7. Эмульгирование проводили в результате покапельного добавления воды в течение одного часа к смеси смолы, которую перемешивали и нагревали при 50°C. В заключение, проводили гомогенизацию при помощи гомогенизатора Ultra Turrax (1 мин/13500 об/мин). Уровень содержания сухого вещества в эмульсии составлял 45%, а значение рН было равно 7.

**Пример 23: Получение волокнистой плиты (композитной плиты) из продукта присоединения/конденсации малеиномодифицированного льняного масла и алкида на основе льняного масла**

Композитную плиту изготавливали при использовании 150 г эмульгированного в воде (полученного в Примере 15) продукта присоединения/конденсации малеиномодифицированного льняного масла и алкида на основе льняного масла и 800 г древесного волокна (80% (масс.), бук, волокно типа Питешти, уровень влагосодержания волокна 8-10%) и 50 г воды. Время компаундирования (перемешивания) составляло 30 мин при времени адаптации в ползуне пресса 3 мин, температуре горячего формования 166-168°C, давлении горячего прессования 2-4,9 МПа и времени горячего прессования 40 мин, кондиционирования 60 мин, совокупном времени 2 часа 13 минут, толщине плиты 4 мм. Таким образом получали готовую композитную плиту, характеризующуюся плотностью 1072-1123 кг/м<sup>3</sup>, уровнем влагосодержания 4,4-5,8%, набуханием в течение 24 часов 9-16% от толщины, прочностью внутреннего склеивания 0,33-0,76 н/мм<sup>2</sup> и пределом прочности при изгибе 24,9-39,7 н/мм<sup>2</sup>.

**Пример 24: Получение волокнистой плиты (композитной плиты) из продукта присоединения/конденсации малеиномодифицированного льняного масла и алкида на основе льняного масла**



Композитную плиту изготавливали при использовании 200 г эмульгированного в воде (полученного в Примере 15) продукта присоединения/конденсации малеиномодифицированного льняного масла и алкида на основе льняного масла, 800 г древесного волокна (80% (масс.), бук, волокно типа Питешти, уровень влагосодержания волокна 13%).  
 5 составляло 30 мин при времени адаптации в ползуне прессы 3 мин, температуре горячего формования 160°C, давлении горячего прессования 3,5-4,9 МПа и времени горячего прессования 34 мин, кондиционирования 60 мин, совокупном времени 2  
 10 часа 7 минут, толщине плиты 2,5 мм. Таким образом получали готовую композитную плиту, характеризующуюся плотностью 952-1014 кг/м<sup>3</sup>, уровнем влагосодержания 4,4-5,3%, набуханием в течение 24 часов 16-28% от толщины, прочностью внутреннего склеивания 0,72 н/мм<sup>2</sup> и пределом прочности при изгибе 12,2-28,3 н/мм<sup>2</sup>.

**Пример 25: Модифицирование льняного масла малеиновым ангидридом**

15 Льняное масло (2000 г) нагревали до 180°C. В течение 2 часов небольшими порциями добавляли малеиновый ангидрид (134,9 г), после этого реакционную смесь нагревали до 200°C и перемешивали (600 об/мин) еще в течение 3 часов. В соответствии с результатами анализа по методу ЯМР, проведенного для  
 20 продукта (1666 г), не вступившего в реакцию малеинового ангидрида не наблюдалось. Кислотное число продукта составляло 35, а вязкость - 1,0 Пз/25°C, R. E. L.

**Пример 26: Получение алкидной смолы на основе льняного масла**

25 Алкидную смолу получали из льняного масла (450 г), триметилпропана (140,3 г) и изофталевой кислоты (195,0 г). Смесь льняного масла и триметилпропана при перемешивании в атмосфере N<sub>2</sub> нагревали до 200°C, после этого добавляли моногидрат гидроксида лития (0,752 г). Нагревание продолжали до 250°C, при данной температуре реакционную смесь выдерживали в течение 3 часов, после этого смесь  
 30 охлаждали до 170°C и добавляли изофталевую кислоту. Реакционную смесь нагревали до приблизительно 220-250°C и протекание реакции отслеживали при помощи кислотного числа и вязкости. После добавления изофталевой кислоты время реакции составляло 4 часа. Кислотное число охлажденного продукта (703,3 г) составляло 15, а вязкость - 4,0 Пз/100°C, R. E. L.

**Пример 27: Конденсация модифицированного малеиновым ангидридом льняного масла и алкида на основе льняного масла и получение эмульсии**

35 Смесь алкида из Примера 26 (400 г) и малеиномодифицированного льняного масла из Примера 25 (200 г) перемешивали в течение 3 часов при 120°C. Добавляли воду (10 г) и перемешивание продолжали в течение 2 часов при 100°C. Смеси давали  
 40 возможность охладиться до комнатной температуры (кислотное число 23, вязкость 3,2 Пз/100°C). рН раствора при помощи 25%-ного водного раствора NH<sub>3</sub> доводили до значения, равного приблизительно 7. Эмульгирование проводили в стеклянном реакторе объемом 2000 мл в результате медленного добавления воды. Продукт в виде  
 45 смолы (500 г) добавляли в реактор и при перемешивании (300 об/мин) нагревали до 50°C, после этого в смесь смолы в течение 2,5 часов медленно закачивали воду (50°C) (900 г). После добавления воды смеси все еще при перемешивании давали возможность охладиться до комнатной температуры. Уровень содержания сухого вещества в готовой эмульсии составлял 35%, а значение рН было равно 7,7.

**Формула изобретения**

1. Композитный продукт, представляющий собой плиту, отличающийся тем, что он содержит 1-50 мас.% модифицированной гибридной смолы на основе природных

жирных кислот, полученной как продукт конденсации смеси природных  $C_{12}$ - $C_{20}$  жирных кислот, модифицированных малеиновой кислотой или ангидридом, и алкидной смолы на основе природной жирной кислоты, выбранной из группы жирных кислот таллового масла, жирных кислот суберина, жирных кислот кутина, растительных масел и их смесей, и 99-50 мас.% природного материала, выбираемого из целлюлозы, древесины, древесного волокна, льняного, пенькового, крахмального и другого природного волокна или их комбинации, и необязательно 20-80 мас.% природного материала заменяют материалом, выбираемым из термопластов, и необязательно 30-70 мас.% модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот заменяют связующим или клеем, имеющими природное происхождение.

2. Композитный продукт по п.1, отличающийся тем, что он содержит 5-30 мас.% модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот и 95-70 мас.% природного материала и необязательно материал, его замещающий.

3. Композитный продукт по п.1 или 2, отличающийся тем, что термопласты выбирают из группы, состоящей из полиолефинов, полиамидов, сложных полиэфиров, полиэтилентерефталатов, полилактидов и эквивалентных полимеров.

4. Композитный продукт по п.1, отличающийся тем, что термопластами является материал, переработанный для дополнительного использования.

5. Композитный продукт по п.1, отличающийся тем, что смесь природных жирных кислот, выбираемых из группы, состоящей из жирных кислот таллового масла, жирных кислот суберина, жирных кислот кутина, растительных масел и их смесей.

6. Композитный продукт по п.1, отличающийся тем, что алкидную смолу на основе природных жирных кислот выбирают из группы алкидных смол, полученных в результате конденсации 20-80 мас.% жирнокислотного исходного материала или его смеси, 1-45 мас.% одного или нескольких полиолов, 10-45 мас.% одной или нескольких многоосновных кислот и необязательно 0-15 мас.% одной или нескольких одноосновных кислот.

7. Композитный продукт по п.1, отличающийся тем, что алкидную смолу на основе природных жирных кислот модифицируют малеиновым ангидридом.

8. Композитный продукт по п.6, отличающийся тем, что полиол выбирают из группы, состоящей из глицерина, пентаэритрита, триметилпропана и неопентилгликоля, многоосновную кислоту выбирают из группы, состоящей из ди- и поликислот и их ангидридов, а одноосновную кислоту выбирают из группы, состоящей из бензойной кислоты и валериановой кислоты.

9. Способ получения композитного продукта по любому одному из пп.1-8, отличающийся тем, что в способе перемешивают 1-50 мас.% модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот, либо как таковой, либо в виде водной эмульсии, и 99-50 мас.% природного материала, выбираемого из группы, состоящей из целлюлозы, древесины, древесного волокна, льняного, пенькового, крахмального или другого природного волокна или их комбинации, и 20-80 мас.% природного материала можно заменить другим материалом, выбираемым из группы, состоящей из термопластов, и 30-70 мас.% модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот необязательно можно заменить связующим или клеем, имеющими природное происхождение, формуют продукт и продукт отверждают под воздействием тепла при 100-250°C.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что в способе перемешивают 5-30 мас.% модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот и 95-70

мас.% природного материала, необязательно его заменяющего материала, формуют продукт и продукт отверждают под воздействием тепла при 120-200°C.

5 11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что термопласты выбирают из группы, состоящей из полиолефинов, полиамидов, сложных полиэфиров, полиэтилентерефталатов, полилактидов и эквивалентных полимеров.

12. Способ по п.9, отличающийся тем, что термопластами является материал, переработанный для дополнительного использования.

10 13. Способ по п.9, отличающийся тем, что продукт формуют и отверждают в результате экструдирования или горячего прессования.

14. Способ по п.9, отличающийся тем, что модифицированную гибридную смолу на основе природных жирных кислот перед добавлением в композитный продукт эмульгируют/диспергируют в воде.

15 15. Способ по п.14, отличающийся тем, что рН модифицированной гибридной смолы на основе природных жирных кислот доводят до значения 6-10 при помощи основания и после этого раствор гибридной смолы диспергируют/эмульгируют в воде при температуре 15-80°C и необязательно при использовании 0-30 мас.% совместного растворителя.

20 16. Способ по п.15, отличающийся тем, что диспергирование/эмульгирование проводят при использовании смесителей и/или гомогенизаторов, которые обеспечивают получение скорости вращения 100-50000 об/мин.

25 17. Способ по п.15, отличающийся тем, что совместный растворитель выбирают из группы, состоящей из изопропанола, 2-бутоксизтанола, метоксипропанола и пропиленгликольбутилового эфира.

30

35

40

45

50