



INSTITUT TECHNOLOGIQUE

ETAT DE L'ART

COLLES VERTES ET LIANTS BIOSOURCES

RAPPORT FINAL

Siège social

10, avenue de Saint-Mandé
75012 Paris
Tél +33 (0)1 40 19 49 19
Fax +33 (0)1 43 40 85 65

IBC Recherche

Allée de Boutaut – BP 227
33028 Bordeaux Cedex
Tél +33 (0)5 56 43 63 00
Fax +33 (0)5 56 43 64 80

www.fcba.fr

Siret 775 680 903 00017
APE 7219 Z
Code TVA CEE : FR 14 775 680 903

Gilles LABAT
Responsable Recherche Chimie et Matériaux biosourcés

Institut Technologique FCBA

Pôle Nouveaux Matériaux
Allée de Boutaut
BP 227, 33028
Bordeaux Cedex
Tél. : +33 (0) 5 56 43 63 46
gilles.labat@fcba.fr

Latino LOUREIRO MORAIS

Chargé de Veille Technologique et Stratégique

Institut Technologique FCBA

10 Avenue St Mandé - 75012 Paris
Tel : +33 (0)1 40 19 49 10
latino.loureiromorais@fcba.fr

Avec le soutien de :



Date de début du projet : 01/01/2014
Date de fin du projet : 31/12/2014

Confidentialité : NON
N° réf. FCBA : n° B01173

Contact : Gilles LABAT, mail : gilles.labat@fcba.fr

SOMMAIRE

1. Contexte et objectifs de l'étude	3
1.1 Enjeux.....	3
1.2 Objectifs.....	4
1.3 Périmètre de l'étude	4
2. Sources d'informations	5
2.1 Analyse des résultats de veille	5
2.2 Analyse des brevets.....	5
3. Etat des lieux de l'utilisation des colles biosourcées pour l'industrie des panneaux (recherches et innovations industrielles identifiées).....	6
3.1 Synthèse des recherches menées dans le domaine des colles biosourcées et applications industrielles issues des recherches	6
3.1.1 Synthèse non exhaustive des travaux cités.....	6
3.1.2 Résines basées sur l'utilisation d'huiles végétales modifiées	8
3.1.3 Résines basées sur l'utilisation de protéines de soja.....	10
3.1.4 Résines basées sur l'utilisation de lignines.....	11
3.1.5 Résines basées sur l'utilisation de tannins	13
3.1.6 Résines basées sur l'utilisation de protéines animales ou végétales	17
3.1.7 Résines basées sur l'utilisation de résines acryliques biosourcées.	17
3.1.8 Résines basées sur l'utilisation de résidus de distillerie.....	17
3.2 Identification de transferts industriels et intérêts d'industriels	18
3.2.1 Résines à base de protéines de soja et autres sources de protéines	18
3.2.2 Résines à base de lignine	26
3.2.3 Résine à base de tannins.....	27
3.2.4 Résines à base d'huiles végétales	31
3.2.5 Résines non biosourcées sans formaldéhyde	32
4. Etat des lieux des autres liants biosourcés.....	33
5. Discussions et résumés des tendances	37
6. Références bibliographiques	41

1. Contexte et objectifs de l'étude

1.1 Enjeux

L'industrie des panneaux à base de bois destinés à des applications dans la construction utilise de grandes quantités de colles à base de formaldéhyde (entre 400 et 500 000 tonnes en 2005 en France). Le marché des panneaux de contre-plaqué est de 300 000 m³ en France, celui des panneaux de process est de 3 354 897 m³ (source : mémento FCBA 2013).

Même si depuis de nombreuses années les fabricants essaient de limiter au maximum les émissions de formaldéhyde, soit au moment de la fabrication des panneaux, soit lors de leur durée de vie suite à leur mise en œuvre, il reste des émissions résiduelles. Au niveau européen, le formaldéhyde est réglementairement classé en catégorie 3 : « substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles ». La France a demandé à l'Union Européenne, en juillet 2005, de reclasser le formaldéhyde en catégorie 1 : « cancérogénicité avérée pour l'homme ». Ce reclassement en catégorie 1 imposerait de fortes contraintes aux industriels. Ils devraient éliminer la substance de la formulation des produits vendus au grand public et trouver des produits et des procédés de fabrication alternatifs. Mis à part les adhésifs à base d'isocyanates, plus chers, il n'y a pas aujourd'hui de solutions de remplacement immédiat à ces colles. Grâce à l'action volontariste des producteurs européens de panneaux, la quantité de formaldéhyde utilisée dans les panneaux n'a cessé de baisser. En trente ans, elle a été divisée par 10 : entre 1970 et 1980, 100 g de panneaux de particules contenaient plus de 100 mg de formaldéhyde libre (mesure au perforateur). Entre 1980 et 1990, 100 g de panneaux de particules contenaient plus de 20 mg de formaldéhyde libre et depuis 1990, les panneaux de classe E1 contiennent moins de 8 mg de formaldéhyde libre pour 100 g de panneaux, soit 10 fois moins qu'il y a 30 ans.

Début juillet 2008, la fédération européenne des fabricants de panneaux a pris la décision de passer la totalité de la production de panneaux européens à un niveau d'émission appelé "EPF Standard", soit moins de 4 mg de formaldéhyde libre pour 100 g de panneaux bruts (méthode au perforateur), à compter du 1/1/2009. Au niveau européen, la dénomination « EPF standard » devient la classe de panneaux la moins émissive. Le niveau EPFS correspond à la moitié de E1 (E0,5).

En 2010, une décision a été prise pour produire une nouvelle classe E, 0.5 (EPFS) sous la pression des fabricants et utilisateurs de meubles et pour introduire une nouvelle certification basée sur une méthode ASTM de mesure d'émission.

Il est observé à ce jour une très forte dynamique internationale de la part du monde académique mais de plus en plus de la part d'industriels pour identifier et développer des solutions alternatives aux colles UF par la substitution partielle ou totale de ces colles par des solutions techniques biosourcées : colles à base de soja, colles à base de lignines ou de tannins, colles acryliques biosourcées,

De nombreuses recherches seront présentées avec une vision « application et transfert industriels rapides ». Des innovations et des solutions techniques

développées par des industriels ou brevetées seront indiquées dans ce rapport.

L'objectif est ici d'identifier des solutions transférables avec une TRL (Technology Readiness Level, TRL) très élevée (6-8).

1.2 Objectifs

De nombreuses études et recherches ont été menées ces dernières années sur l'élaboration de colles vertes ou biosourcées sans formaldéhyde afin de substituer les colles UF pour des applications dans le domaine des panneaux.

Peu d'innovations passent le stade industriel. D'autre part, des recherches sont menées sur l'élaboration de résines ou liants biosourcés par des groupes industriels de la chimie ou de spécialités qui pourraient avoir des applications dans le domaine du bois.

L'objet de cette étude est donc de faire un point synthétique à cette date sur :

- Les recherches en cours qui pourraient déboucher sur des innovations à 3-5 ans et,
- Etat des lieux des recherches finalisées (transférables au secteur industriel) au niveau international et solutions existantes issues de groupes d'industriels.

1.3 Périmètre de l'étude

Produits industriels ciblés	Panneaux de particules, panneaux de contre-plaqué, panneaux MDF, Isolants
Thème	Colles biosourcées à base d'agroressources (tannins, lignine, ...) pour une substitution du formol, Liant biosourcé pour conférer de l'adhésion
TRL Source : le plan stratégique de recherche & technologie de défense et de sécurité - dga 2009, Quelques explications sur l'échelle des trl, Technologie clés	6 à 8 : Démonstration 6 : Démonstration d'un prototype ou modèle de système/sous-système dans un environnement représentatif 7 : Démonstration d'un prototype du système dans un environnement opérationnel 8 : Système réel achevé et qualifié par des tests et des démonstrations 5 : R&D finalisée Note : la R&D menée est qualifiée de TRL 3 à 5
Sources d'informations	Voir paragraphe 2.

2. Sources d'informations

Liste des sources d'information

2.1 Analyse des résultats de veille

- Scopus (base de données bibliographiques internationales scientifiques comprenant plus de 21 000 journaux indexés)
- Google Scholar (service de Google permettant la recherche d'articles scientifiques approuvés ou non par des comités de lecture, des thèses de type universitaire, citations ou encore des livres scientifiques)
- Internet

2.2 Analyse des brevets

- Thomson Innovation (base brevets internationale)
- Google Patents (service de Google permettant la recherche de brevets)

3. Etat des lieux de l'utilisation des colles biosourcées pour l'industrie des panneaux (recherches et innovations industrielles identifiées)

3.1 Synthèse des recherches menées dans le domaine des colles biosourcées et applications industrielles issues des recherches

Cible : production industrielle en phase pilote ou en phase laboratoire pour des projets de R&D portant sur la mise au point de résines pour la fabrication de panneaux en substitution des résines d'origine pétrochimique de type Phénol-Formaldéhyde (PF) et Urée- Formaldéhyde (UF).

Exemples : Colles à base de lignines, à base de tannins,

3.1.1 Synthèse non exhaustive des travaux cités

Les principales sources d'information sont les suivantes :

- A. Pizzi, Recent development in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding : opportunities and issues, J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 20, N°8, pp 829-846 (2006) (1, 2)
- E. Papadopoulou, Chimas Hellas, S.A. ; 4th Thematic Workshop, Thessaloniki Greece - September 2011, Niche markets for specialty industrial crops (3),
- Des travaux de synthèse datés de 2007 et de 2011, respectivement réalisés par le BRE, Building Research Establishment Ltd, et par une étude menée en Australie :
 - o Green Adhesives: Options for the Australian industry – summary of recent research into green adhesives from renewable materials and identification of those that are closest to commercial uptake. PRODUCTS & PROCESSING, JUNE 2010, Forest & Wood Products Australia, K. Van Langenberg, W. Grigsby and G. Ryan (4).
 - o Review of existing bio-resins and their application, BRE Building Research Establishment Ltd, Dennis Jones, Jim Dewar (2007) (5)

Afin de synthétiser les recherches menées sur l'utilisation de molécules issues du bois et d'autres bioressources, **le Tableau 1 présentent les matières utilisées et les types d'adhésifs proposés** (synthèse non exhaustive ; E. Papadopoulou du groupe CHIMAR HELLAS).

Matières premières	Origines	Type d'adhésifs	Applications
Tannins	Tannins condensés, issus par exemple du mimosa	Partiellement biosourcé associé à une résine conventionnelle d'origine pétrochimique ; substitution du phénol	Panneaux de Particules et panneaux MDF
Lignines	Co-produits issus du secteur de la pâte à papier : procédé Kraft, organosolv, ...	Lignines combinées avec des résines conventionnelles	Panneaux de Particules, Panneau de Contre-plaqué (CP) et panneaux MDF
Protéines	Protéines isolées du soja	Protéines combinées avec des résines conventionnelles	Panneaux de Particules et Panneau de Contre-plaqué
Furfural	Dérivés des hemicelluloses	Résines furanniques	Panneau de Contre-plaqué, Panneaux MDF, matériaux compressés
Huile végétale	Huiles végétales modifiées	Huiles époxydées ou maléinisées	Panneaux MDF et Panneaux d'isolation

Tableau 1 : Présentation d'exemples d'adhésifs biosourcés

Source : (3)

Les niveaux potentiels actuels de substitution par exemple du phénol sont présentés dans le Tableau 2.

		Niveau de production		
		Industriel	Pilote	Lab
Substitution		Taux de substitution du phénol		
Lignine	CP		50	80
	PP			30
Huile de pyrolyse du bois	OSB	40	50	
Tannin	CP	30		
Protéine de soja	CP			25
Huile végétale	CP	50		75

CP : panneau de contre-plaqué ; OSB : Panneau en couches croisées de lamelles de bois orientées. PP : Panneau de Process.

Tableau 2 : Exemple de substitution du phénol dans les résines phénoliques

Source : (3)

De nombreuses recherches ont été menées et des technologies ont été expérimentées. Certaines sont encore au stade de la recherche, au stade pilote ou de pré-commercial.

Peu de technologies sont appliquées au stade industriel.

Les freins à la mise sur le marché de technologies mettant en œuvre les résines biosourcées sont le coût de ces technologies et la disponibilité des bioressources.

Les résines ou adhésifs d'origine biosourcée proches du marché sont présentées ci-après.

Diverses sources de matières premières ont été recensées à savoir : Tannins, Lignines, Huiles, Protéines de soja, ...

En synthèse, les solutions les plus prometteuses sont :

- L'utilisation de protéines de soja,
- L'utilisation de tannins et,
- Le développement actuel lié à l'utilisation de plus en plus importante de lignines.

En principe, ces solutions sont mises au point en association avec des résines existantes Urée Formol ou Phénol Formaldéhyde dans l'objectif d'atteindre un compromis entre baisse des émissions de formaldéhyde, coût et maintien des performances techniques des panneaux.

3.1.2 Résines basées sur l'utilisation d'huiles végétales modifiées

L'huile de coque de noix, de cajou, de ricin, de soja, de graines de lin et quelques autres huiles végétales sont, après modification, adaptées pour être utilisées comme adhésifs.

Ces huiles insaturées peuvent être modifiées de différentes façons. Par exemple, les insaturations des huiles comme l'huile de ricin ou l'huile de graines de lin peuvent subir une époxydation.

Par exemple, en 2012, des panneaux de particules ont été fabriqués avec des polyuréthanes à base d'huile de ricin (63). Bien que la résistance à la traction soit plus faible, comparativement aux panneaux utilisant de l'urée-formol, la résistance à la flexion, elle, était plus élevée.

Résines à base d'huiles insaturées (4, 6)

La polymérisation d'huile insaturée en présence de catalyseur à des températures de 120°C-180°C permet la réalisation de panneaux. Certains inconvénients existent : temps de pressage trop long et un coût trop élevé.

La substitution de résines polyester est étudiée par la mise au point de résines biosourcées à base de soja. Ces résines peuvent remplacer des résines PF Phénol Formaldéhyde, uréthane, liant d'origine pétrochimique pour la fabrication de MDF, OSB, PP. Il n'est observé à ce jour pas d'industrialisation en cours. La résine à base de cardanol a fait l'objet d'investigation : le cardanol est produit à partir d'extrait liquide de noix de cajou CNSL (Cashew nut shell liquid).

Réactivité des doubles liaisons insaturées des acides gras du triglycéride de l'huile.

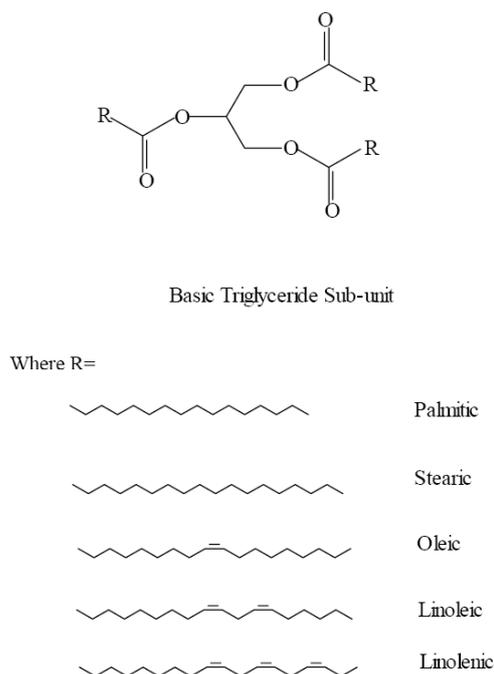


Figure 1 : Représentation des unités triglycérides (Dunky et al 2002) (6)

- **Preform Polymerwerkstoff GmbH** a développé une solution sur la base d'une huile de lin époxydée (7)
- **CNSL** « modified Cashew Nut Shell », résine aldéhyde (10%), technologie et licence proposées par **Cambridge BioPolymers** (8)
- **Huile époxydée à base de soja (AESO)** (9), associée avec des résines Urée-Formol pour la fabrication de panneaux.

Résines à base de furannes

Utilisation du furfural et d'alcool furfurylique

Ces composés peuvent être condensés entre eux et avec d'autres produits chimiques comme l'urée et le phénol. Un Projet Européen Ecobinders 2009 a permis de traiter ces possibilités. Source : <http://www.ili-lignin.com/projects/ecobinders.php> (10)

Résines à base de carbohydrates

Les carbohydrates sous la forme de polysaccharides, gomme, oligomères, sucres monomères sont utilisés depuis de nombreuses années.

Les carbohydrates peuvent être utilisés comme adhésifs dans le domaine du bois selon plusieurs approches :

- 1- en modifiant les résines Urée Formol (UF) et Phénol Formol (PF),
- 2- pouvant agir comme molécules plateformes et,
- 3- agir directement comme adhésifs.

Les résines furanniques peuvent être utilisées. Cependant la toxicité de l'alcool furfurylique limite l'intérêt de cette technologie.

Des carbohydrates du glucose jusqu'à des hémicelluloses dérivées polymériques peuvent substituer du phénol (55%) dans des résines PF (travaux de recherches).

Des essais industriels ont été réalisés : réaction préliminaire du phénol avec des proportions importantes de carbohydrates et avec des quantités faibles d'urée et de formaldéhyde.

3.1.3 Résines basées sur l'utilisation de protéines de soja

Beaucoup de protéines animales ou végétales possèdent les bonnes caractéristiques pour être des matières premières pour constituer des colles à bois (collagène, caséine, sang, soja, etc...). Actuellement, c'est surtout le gluten de blé et la farine de soja, à cause de leur faible coût, sur lesquels semblent se focaliser les recherches. Le gluten de blé est un sous-produit de la transformation de l'amidon de blé et la farine de soja est également un sous-produit de l'extraction de l'huile de soja.

Pour être utilisées comme colles, les protéines doivent être dénaturées, c'est-à-dire que pour exposer les groupes chimiques polaires, une modification est nécessaire provoquant un changement des structures secondaire, tertiaire et quaternaire des protéines sans casser les liaisons covalentes.

Inconvénients :

Les protéines de soja et de blé sont cependant sensibles à la dégradation biologique, possèdent une haute viscosité et une résistance à l'eau relativement faible comparativement aux colles synthétiques classiques. C'est pour cette raison que ce type de composant est seulement utilisé pour les produits bois d'intérieur. La solution pour augmenter leur résistance à l'eau serait de les réticuler avec des résines synthétiques comme les phénols-formaldéhydes (PF) ou les mélamines-urée-formaldéhydes (MUF).

Un certain nombre de travaux significatifs ont été réalisés.

Résines à base de protéines de soja

La protéine de soja est obtenue à partir de la farine de soja après l'élimination de l'huile. La protéine de soja est composée d'acides aminés possédant des groupes réactifs qui peuvent réagir avec d'autres additifs de réticulation.

Des recherches ont été menées dans différents centres :

- Oregon State University
- l'USDA (FPL) / Heartland Resource Technologies

Des produits commerciaux sont proposés par deux sociétés :

- **Hercules Chemical Company (acquise par Ashland Chemicals)**
- **Soyad® products** (11)

Ce sont des protéines de soja modifiées en présence d'agents de réticulation, soit le formaldéhyde et résines (UF, MUF, PF), soit en présence d'isocyanate (pMDI).

Réaction possible avec des acides aminés. Ces réticulations permettent de conférer une résistance à l'eau de l'adhésif.

Trois types de produits formulés :

- 1- viscosité élevée (> 100 000 cps). Cela nécessite une adaptation du système de malaxage et de pompage,
- 2- utilisation de farines de soja modifiées et des ratios plus élevés d'isocyanate / soja pour conférer une viscosité plus faible (5000-50 000 cps) avec une teneur en matières solides limitées à moins de 34 %. Adaptation nécessaire du process nécessitant deux lignes pour effectuer le mélange des deux composants avant l'application,
- 3- système à un seul composant ayant une teneur en matières solides de 40 à 50% environ et une faible viscosité (500-2 000 cps).

Les usages sont possibles dans le domaine de la fabrication de panneaux de particules, de panneaux de contreplaqué et de panneaux MDF. Le fabricant indique que le coût de production est équivalent à celui utilisant une résine UF.

- **Société CHIMAR (Grèce) :**

C'est une technologie proposée de substitution de plus de 20% du Phénol par du soja dans une résine Phénol Formaldéhyde. Le domaine d'application est la fabrication de panneaux de contre-plaqué.

3.1.4 Résines basées sur l'utilisation de lignines

Adhésifs à base de lignines

Les lignines, polymères d'unités phénoliques, ont une activité réduite vis-à-vis des aldéhydes (3, 4, 12).

Applications industrielles

En règle générale, les lignines ou les lignosulfonates sont mélangés dans des proportions faibles aux résines synthétiques comme les résines Phénol-Formaldéhyde ou les résines Urée-Formol.

Les conclusions sont les suivantes :

- **Applications industrielles de fabrication de panneau de contre-plaqué en Amérique du Nord** : réaction de lignines et de formaldéhyde pour former de la lignine méthylol et ensuite addition de ce mélange à 20% ou 30% en masse à une résine Phénol-Formaldéhyde. Cela nécessite un temps de pressage plus long que pour les résines conventionnelles.
- **Pas de succès commercial** : aucune solution n'a été validée avec des **lignines seules** : temps de pressage trop long, corrosion observée pour les équipements, ...
- **Succès pour la fabrication de panneaux de haute densité** : le système « Shen » qui met en jeu la polymérisation des lignines avec un acide fort en présence des catalyseurs à base de sels d'aluminium.
- **Dans le cas de la fabrication de MDF**, les recherches portent sur : (1) l'activation de la polymérisation de la lignine avec des laccases mais le temps de pressage est long, (2) l'addition de pMDI (isocyanate ; 4'4' -diphényl méthane diisocyanate) pour raccourcir le temps de pressage,
- **Une technologie prometteuse est basée sur l'utilisation de lignines méthylolées**, en présence d'une résine Phénol Formaldéhyde et de pMDI. Les proportions sont de 65% en masse de lignine et de 10-15% en masse de résine Phénol Formaldéhyde et de 20-25% en masse de pMDI.
- **Une autre technologie prometteuse est basée sur la substitution partielle du phénol par des lignines pour des résines PF.**

- **Travaux de la société CHIMAR (13)**

Les travaux de la société CHIMAR en Grèce (13), portent sur la substitution partielle ou totale de résines pétrochimiques pour les adhésifs. Les ressources étudiées sont : tannin, lignine, cellulose, liqueur résiduaire de la production de papier, de lignosulfonates, huile de pyrolyse et ses fractions, protéines de soja, amidon, cardanol, noix de cajou, bois liquéfié, différents types de sucre (par exemple : le dextrose, la mélasse, vinasse), gomme, mastic et produits issus d'algues.

Substitution du phénol dans une résine Phénol-Formaldéhyde : Test en milieu industriel

Des tests en milieu industriel pour l'industrie des panneaux ont été réalisés : substitution du phénol avec de l'huile de pyrolyse, du tannin ou de la lignine. Les résultats ont montré que les propriétés des panneaux fabriqués avaient les mêmes propriétés que les panneaux fabriqués avec des colles Phénol Formaldéhyde conventionnelles. Les émissions de formaldéhyde sont proches en termes d'émissions que celle du bois seul.

Une technologie de substitution de plus de 80% du phénol par des lignines dans une résine Phénol Formaldéhyde est proposée par CHIMAR.

- **FPIinnovations et West Fraser Timber Co. Ltd (14)**

West Fraser est une entreprise qui fabrique des plaquettes de bois, pâte à papier, LVL, panneaux MDF et panneaux de contre-plaqué.

FPIinnovations et West Fraser Timber Co. Ltd (West Fraser) soutiennent la mise en œuvre d'un procédé de récupération de la lignine à l'échelle industrielle (investissement de RNCAN de 10 millions de dollars). West Fraser va poursuivre l'utilisation de la lignine comme un produit de substitution biosourcé pour certains composants de la résine utilisée dans la fabrication de panneaux de contreplaqué et les produits de bois d'ingénierie tels que le bois lamellé de placage (LVL) et de panneaux à copeaux orientés (OSB).

D'autre part,

- FPIinnovations et NORAM ont développé un process (LignoForce) (15) pour récupérer la lignine de la liqueur noire, tout en augmentant la production de pâte à papier. En collaboration avec NORAM Engineering, FPIinnovations via le procédé LignoForce, pourra produire au sein de l'usine de « Thunder Bay », 12,5 kg/h de lignine (2014).
- On peut rappeler que les utilisations potentielles de la lignine portent sur la mise au point des adhésifs dans les produits à base de bois, des liants et des agents tensio-actifs, polyols pour les mousses de polyuréthane, matière première pour les matériaux composites thermoplastiques, les emballages, ...

Il est important de noter que l'intérêt de valoriser la lignine va s'intensifier :

- Intérêt d'utiliser la lignine comme produit de substitution du phénol ou de composant de polyuréthane,
- Les objectifs sont : (1) réduire le prix des matières premières et (2) apporter une solution biosourcée et,
- Quatre applications envisagées : substitution des BTX (benzène, toluène, xylène), du phénol, source de matière pour la réalisation de fibre de carbone et production de vanilline.

3.1.5 Résines basées sur l'utilisation de tannins

Les adhésifs bio-sourcés sont constitués de ressources renouvelables comme les tannins, les lignines, les carbohydrates, les huiles insaturées et le bois liquéfié. L'intérêt de substituer des composés phénoliques dans les résines phénol formaldéhyde est du à la structure moléculaire des tannins et des lignines.

Un point est présenté sur l'utilisation de résines à base de tannins (1-2, 4, 16-20, 26-58).

Les tannins sont extraits du bois, des feuilles et des fruits et sont plus chers, mais certains d'entre eux sont aussi plus réactifs que les phénols. Il existe une gamme de différents tannins, en fonction de la source, qui ont des caractéristiques différentes. Deux des tannins condensés les plus connus sont l'*épicatéchine* et *catéchine* de quebracho et d'acacia.

Ce sont les tannins condensés (polymères de flavonoïdes) qui sont les plus intéressants pour la constitution de colles, d'une part pour leur faible coût et d'autre part pour leurs structures phénoliques polycycliques dont la réactivité est similaire aux dérivés phénoliques d'origine pétrochimique.

Les tannins peuvent être mélangés avec différents types de liants sans traitement particulier et notamment avec du formaldéhyde pour former des produits de condensation qui sont peu hydrolysables.

Les résines à base de tannins peuvent remplacer les résines à base d'urée-formol dans le domaine des panneaux de particules grâce à leur forte résistance à l'eau et leurs bonnes propriétés mécaniques (64).

Des tannins de pin ont par exemple été mélangés avec des isocyanates (pMDI 0-30%) (65) et il a été démontré que, pour une épaisseur de panneaux de 12 mm, les caractéristiques mécaniques répondaient aux exigences de la norme EN 312 (66).

L'inconvénient de l'utilisation de tannins est le coût par rapport aux résines synthétiques à cause de leur faible disponibilité.

Résines à base de tannins

Les travaux de A. Pizzi, à partir des années 1980 (16-20), ont permis de démontrer l'usage de ces tannins condensés et l'intérêt de cette chimie pour la formulation d'adhésifs.

On cite en général deux classes de tannins : (1) tannins hydrolysables et (2) tannins condensés.

Les tannins sont des mélanges de phénols, comme le pyrogallol et l'acide ellagique.

Les tannins condensés concernent la majeure partie des tannins commercialisés (200 000 tonnes/an) et sont extraits de l'*Acacia* (extrait de Mimosa) et *Schinopsis* (extrait de Quebracho), *Tsuga* et *Rhus*. Les structures type du tannin des extraits de Quebracho sont des structures de type resorcinolic avec des liaisons 4-6 interflavanyl.

De nouvelles technologies pour la production d'adhésifs à base de tannins au stade industriel apparaissent :

- La mise au point d'adhésifs sans émission de formaldéhyde est basée sur deux approches :
 - l'utilisation de durcisseurs associés aux tannins sans aldéhyde et sans la possibilité d'en émettre,
 - l'utilisation de tannins autocodensés,
- L'utilisation d'un durcisseur de type trishydroxyméthyl nitrométhane ou d'hexamine a été étudiée pour la fabrication de panneaux (panneaux de particules, MDF, ...).

Il est observé une réactivité des tannins condensés vis-à-vis des aldéhydes. Ceci est principalement du aux structures réactives phénoliques cycles A et B - resorcinolic- et structures phloroglucinolic. Il est aussi observé que la présence d'alcools ou de sucre dans l'extrait non purifié de tannins diminue la réactivité des tannins. Une formulation à base de tannins comprend 70 et 80% de tannins.

Le furfural est aussi utilisé comme un aldéhyde et a été couplé avec des tannins pour formuler un adhésif. Egalement des recherches ont porté sur l'utilisation du glyoxal (21, 22) compte tenu de sa réactivité.

Des agents de couplage ou réactifs induisent une meilleure réactivité des tannins : utilisation d'hexamine (hexaméthylènetétramine), d'oxazolidines (WO9909083) (23) et tris-nitrométhane (24-25). L'affinité des tannins vis-à-vis des groupes méthylols est la base pour le couplage chimique de tannins avec des résines Phénol Formaldéhyde ou Urée Formol.

Autres pistes envisagées :

- Autocondensation de tannin (19), auto-polymériser les polyphénols pour obtenir un réseau polyphénolique réticulé et,
- Affinité des tannins pour les polyamines.

Sources de tannins

Les disponibilités de tannins à partir de biomasse et co-produits sont les suivants.

Les ressources en bois riches en tannins sont l'*Acacia* (Acacia ou Mimosa extrait de l'écorce), *Schinopsis* (Quebracho, extrait de bois), *Tsuga*, *Rhus* (extrait de sumac) et extrait de *Pinus radiata*.

Les sources de tannins peuvent varier : utilisation de mélèze (CN1120572 (26)), kaki (CN101328252 (27)), mimosa et quebracho (extrait de la société Silvateam (28)).

Les tannins peuvent être utilisés soit sous forme de liquide ou de poudre. Ceci a été fait pour la fabrication de panneaux OSB (CA2323765 (29)). Des systèmes de résines mixtes de tannins contenant de la résine Phénol Formaldéhyde, associée à un isocyanate ou urée-formol ont également mis au point.

Extraction à l'échelle industrielle : Les tannins extraits pour un usage industriel sont issus d'Afrique du Sud et d'Amérique du Sud de diverses sources comme l'*Acacia* et le *Schinopsis* (Quebracho) et aussi à partir d'autres espèces comme l'épinette et espèces de pins.

Autres sources de tannins : tannins issus de résidus de bois d'écorce d'usine de pâte (30-31).

- Ecorces : ~7-12 % m/m de l'arbre : production de 100 000 tonnes/an de pâte à papier avec ~10 000 tonnes/an d'écorce
- Dans les usines de pâtes, les écorces sont utilisées pour générer de l'énergie.
- Les écorces de résineux sont particulièrement riches en tannins condensés de type flavonoïdes.

Applications industrielles ou prometteuses (brevets)

Focus sur les adhésifs à base de tannins et d'hexamine (hexaméthylènetétramine) (16).

Des tests ont été réalisés au stade industriel mettant en jeu des tannins extraits de mimosa et de l'hexamine pour la fabrication de panneaux de particules :

- autocondensation de tannins : cette réaction est réalisable sous conditions acides ou basiques et permet l'ouverture de la liaison O1-C2 de l'unité flavonoïde et la condensation résultante de C2 aux sites libres C6 ou C8 de l'unité flavonoïde,
- La combinaison de tannins autocondensés avec des aldéhydes permet une réduction du taux des aldéhydes, réduisant ainsi une émission de formaldéhyde. La performance des panneaux pour des utilisations extérieures est dépendante de la réaction de polycondensation avec des aldéhydes.
- Ces technologies sont actuellement utilisées dans certains cas industriels de production de panneaux : autocondensation de tannins et utilisation de durcisseurs de type hexamine (16).

Substitution de phénol par des tannins pour une résine PF (projet BEMA, ROLKEM). Des essais industriels (fabricants de panneaux : EGGER, DARBO) ont été également réalisés en France, en Aquitaine dans le cadre d'un projet de recherche FUI BEMA. Les partenaires industriels associés à ce programme ont mis à disposition leur outil industriel. Il a été démontré que l'addition de tannins dans le mélange collant a pu substituer une partie du phénol, sans modification des conditions de process (32).

Un projet Européen (FAIR-CT95-0137) (33) portant sur la mise au point d'adhésifs à base de tannins naturels pour les produits à base de bois, ayant peu ou pas d'émission de formaldéhyde, a permis de mettre en évidence le potentiel commercial des tannins. Des brevets industriels ont été pris pour valider la réactivité des tannins et de l'alcool furfurylique (33).

Trois freins ont été identifiés à ce jour :

1. Les tannins sont parfois coûteux en raison des frais de transport car la production est localisée par exemple en Amérique du Sud,
2. Conflit d'usage avec d'autres industries (cuir, ...) et,
3. Les technologies utilisent des quantités importantes de durcisseurs générant des taux de formaldéhyde élevé durant quelques mois.

Ce programme européen a mis en évidence l'intérêt d'utiliser des écorces (*Tsuga*, *Pinus*), écorces souvent utilisées en horticulture. Une analyse des ressources disponibles et la capacité d'extraire des tannins de ces essences seraient nécessaire à réaliser.

Le processus d'autocondensation de tannins est une voie qui émerge. Un aperçu assez complet a été présenté par Tony Pizzi (16-20).

Quelques éléments :

- La réaction de réticulation qui se produit entre les sites réactifs présents dans les tannins et l'additif conduit à une augmentation de la viscosité. La vitesse à laquelle le durcissement est atteint dépend à la fois du niveau de réactivité de l'additif, et également de l'étendue du réseau tridimensionnel polymérisé en cours. Le principal additif utilisé dans l'évolution récente des recherches menées a été l'hexamine. Bien que cela soit un trimère de formaldéhyde, l'hexamine subit une réaction rapide par la formation de ponts de méthylols, et ne générera pas de formaldéhyde libre.

Substitution du phénol dans une résine Phénol-Formaldéhyde : Test en milieu industriel par la Société CHIMAR (Grèce) (3) : Une technologie de substitution de plus de 30% du phénol par des tannins dans une résine Phénol Formaldéhyde est proposée par CHIMAR. Le domaine d'application concerne la fabrication de panneaux de particules et panneaux de contre-plaqué.

Recherches menées et brevets déposés

Une synthèse des recherches menées est présentée dans le paragraphe suivant (4).

Tannins et formaldéhyde : substitution du phénol dans une colle PF

Des brevets récents décrivent l'association de tannins avec du formaldéhyde pour la production de panneaux à base de bois. Un brevet décrit l'addition de deux tannins en poudre et liquide (DE19704525 (34), 2012).

Un deuxième brevet décrit l'ajustement du pH alcalin et la présence d'une amine tertiaire pour obtenir une réactivité des tannins avec du formaldéhyde pour une utilisation dans la production de panneaux de particules (JP2006348271 (35)).

De nombreux travaux de recherche sur la période 1983-2011 portent sur l'utilisation de tannins en substitution du phénol dans des résines phénoliques : application pour les panneaux de contre-plaqué, formulations à base de tannin-formaldéhyde, de résol-tannin, ... (20, 36-41).

Des travaux dans le cadre du programme FUI BEMA a permis de tester des tannins en association avec de la farine de maïs, pour des applications en panneaux de particules (42). Des essais semi-industriels ont été faits (FCBA, ROLKEM, EGGER, DARBO, IUT Silvadour). Les travaux entre les partenaires de cette étude ont permis de tester une solution partiellement biosourcée. Les travaux de ROLKEM ont démontré la faisabilité de fabriquer une colle biosourcée Resikem (<http://www.rolkem.com/index.php/fr/>).

Des travaux récents menés par A. Pizzi, démontrent une utilisation de tannins de pin maritime (production DRT et Biolandes), en association avec du formaldéhyde (5%), hexamine (6%) et glyoxal (9%) (43).

Tannins avec résines aminoplastes

Les tannins ont été décrits comme agents de réticulation dans l'urée et résines à base de mélamine pour conférer une résistance à l'eau. Les travaux de A. Pizzi porte sur l'addition de tannins à de la résine Urée Formol par un couplage méthylol (20).

Un brevet décrit par exemple la polymérisation de tannins avec des groupes méthylols de l'urée (WO2004058843) (association de tannins, urée et formaldéhyde ou autres aldéhydes) (44). La société **Kronospan Technical Company Ltd** a déposé un brevet en 2004 décrivant l'utilisation de combinaisons de tannins, phénol ou resorsinol, ou mélamine avec la résine Urée Formol afin de réduire le taux d'émission de formaldéhyde à un taux inférieur à 0.1 ppm. (DE20313424) (2004) (45).

Des résines hybrides à base de phénol, mélamine et urée-formaldéhyde (résines PMUF) ont été étudiées en présence de tannins afin d'accroître la polymérisation et la résistance au feu pour des applications de panneaux de contre-plaqué (46).

D'autre part, des systèmes tannins-mélamine-formaldéhyde ont été étudiés ainsi que des systèmes PVAc/UF afin de diminuer les émissions de formaldéhyde (47, 48).

Tannins et adhésifs de collage structural

L'utilisation de tannins en collage structural de bois lamellé-collé a été décrit dans les années 1980 par A. Pizzi (49) et Hemingway (50) : association de tannin-formaldéhyde pour la résine PRF (Phénol-Résorcinol-Formaldéhyde).

L'utilisation de tannins de l'écorce de pin est décrite dans la synthèse de la résine PRF (50-52). La chimie utilisée dans ce système est similaire à celle rapportée par Hemingway (53), où un pH alcalin (utilisation de l'ammoniac) est nécessaire pour la réticulation des tannins ou systèmes tannins / PRF. La combinaison de l'écorce de pin radiata et les solutions pour la

mise au point d'adhésifs pour un système PRF / tannins permettent l'usage de ces résines dans des applications en Australie (4).

Tannin non-formaldéhyde

Les agents de réticulation sans formaldéhyde pour les tannins, comme les aldéhydes de type hexamine (« donneur méthylène ») ou oxazolidines ont été décrits (23). Une gamme d'agents de réticulation sans formaldéhyde est connue pour les tannins. Par exemple, des travaux décrivent le couplage de tannins avec des polyamines (résine polyaminoamide-epichlorohydrin, PAE) (54). Egalement, il a été décrit des combinaisons tannin-polyuréthane pour former des mousses. Un brevet décrit l'utilisation tannin-polyuréthane (polyisocyanate) dans les matériaux composites ou les tannins agissent comme promoteurs de polymérisation dans un film de revêtement (55).

Tannin-protéine

Des farines de soja glyoxalisées ont été utilisées pour faire réagir des protéines et des tannins (amino-méthylol) (56). Il a été reporté la réactivité des tannins vis-à-vis d'amine de type N-hydroxyméthylacrylamide (57).

Tannin-amidon

Des travaux de recherche indiquent la possibilité de réticuler des tannins avec de l'amidon en présence d'aldéhyde (58). Un brevet indique la mise au point d'un revêtement à base de carbohydrates solubles dans l'eau, de tannins et de formaldéhyde (59). Il a été aussi démontré que les dialdéhydes présents dans l'amidon oxydé réagissent avec les tannins (usage dans le domaine du cuir).

3.1.6 Résines basées sur l'utilisation de protéines animales ou végétales

La société **Spidem, start up, et l'équipe IMAP du Laboratoire Eproad** (Université Jules Verne (Amiens)) ont mis au point une solution biosourcée à base de gélatine ou gels, associés à des composés de type pectine en présence d'un solvant eau, alcool ou glycérol. La source des matières premières est issue des déchets des agro-industries.

Les procédés de thermocompression réactive et de chauffage par micro-ondes sont appliqués. Des applications ont été réalisées pour l'industrie des panneaux. Un accord de coopération a été signé avec la société Gautier Interbois (Mai 2012). Un brevet a été déposé (60).

3.1.7 Résines basées sur l'utilisation de résines acryliques biosourcées.

Dans le cadre du projet COLACRY, soutenu par l'ADEME (2009-2012), les partenaires du projet **FCBA, ARKEMA, COATEX, GARNICA PLYWOOD et LERMAB** ont réalisé les qualifications techniques de nouvelles colles biosourcées base acrylique et valider la faisabilité du stade laboratoire et au stade pilote industriel chez un fabricant de panneau de contreplaqué (61).

3.1.8 Résines basées sur l'utilisation de résidus de distillerie

Des travaux ont été menés entre **l'Union Nationale des Groupements de Distillateurs d'Alcool, UNGDA et le LERMAB** et ont démontré l'utilisation de produits de distillerie pour la fabrication de colle. Les résidus utilisés sont des marcs de raisins (62).

3.2 Identification de transferts industriels et intérêts d'industriels

Des technologies ont été développées par des groupes industriels. Certaines d'entre elles sont décrites ci-après.

Sources :

- <http://unitedsoybean.org/article/new-regulations-could-increase-industrial-demand-for-u-s-soy/#sthash.JdC69E79.dpuf>
- <http://soynewuses.org/wp-content/uploads/Adhesives.pdf>

3.2.1 Résines à base de protéines de soja et autres sources de protéines

La protéine de soja est obtenue à partir de la farine de soja après l'élimination de l'huile. La protéine de soja est composée d'acides aminés dont les groupes réactifs peuvent réagir avec d'autres additifs de réticulation.

Plusieurs groupes industriels se sont intéressés à cette ressource et ont développé des produits commerciaux.

Citons ceux qui ont été identifiés à ce jour :

- **Dynea ASWOOD technology (Norvège)** : incorporation d'une source de protéine dans une résine phénol-formaldéhyde (« AsWood resin » par Dynea).

ASWOOD marque commerciale par **DYNEA CHEMICALS OY, Helsinki (2011)**

ASWOOD™ ADHESIVE SYSTEMS pour l'ameublement et des applications de revêtements de sols

Dynea a développé la technologie Aswood™ pour la fabrication de meubles et de revêtements de sols. Les solutions Aswood™ pour les applications parquets et meubles sont des systèmes adhésifs bi-composants. Le premier composant adhésif est une résine mélamine-formaldéhyde (MF), alors que le second adhésif composant est à base d'un acétate de polyvinyle modifié (PVAc). Le rapport de mélange des deux composants de la colle varie de 100/50 à 100/150 en fonction du rapport molaire de l'adhésif de la mélamine.

Société	Dynea AS http://www.dynea.no/
Contacts	Dynea Snellmaninkatu 13 00170 Helsinki Tel : +358 10 585 2041 Fax : +358 10 585 2085 http://www.dynea.com dynea@dynea.com Dynea AS P.O. Box 160 Svelleveien 33 2001 Lillestrøm Norway Tel : +47 63897100 Fax : +47 63897610 E-mail : dynea.as@dynea.com
Produits commercialisés ou développés	ASWOOD™ ADHESIVE SYSTEMS incorporation d'une source de protéine dans une résine phénol-formaldéhyde
Sources d'informations	http://adhesives.specialchem.com/news/industry-news/dynea-s-phenolic-and-amino-resin-production-plant-running-successfully-in-china http://www.ewp.asn.au/library/presentations/2008/jose_gomez_bueso_-_aswood_resin_systems_2008_ewpaa_agm.pdf

- **Ashland Chemicals et Hercules Chemical Company (acquise par Ashland Chemicals) (Etats Unis)**

Ashland produit les adhésifs **Soyad™** brevetés, produits à base d'eau et de farine de soja. Depuis 2006, **Ashland** a pris sept brevets pour la fabrication d'adhésifs et possède dix huit autres brevets en instance, ce qui démontre l'engagement de la société à développer des solutions innovantes pour les produits à base de bois pour des applications d'intérieur.

- **Soyad® products ; Soyad™ adhesives** : substituts pour les adhésifs à base d'UF
- Incorporation d'une source de protéine avec un agent réticulant (PAE : polyamide-epichlorohydrin).
- La résine réagit avec la protéine de la farine de soja pour former un adhésif thermodurcissable solide et résistant à l'eau.
- Applications intérieures : panneau de contreplaqué de feuillus, panneaux de particules, panneaux de fibres à densité moyenne (MDF)

Le tableau suivant présente l'intérêt de ces adhésifs à base de soja (Soyad) par rapport aux adhésifs conventionnels.

Plusieurs points sont à mettre en avant :

- Produit sans formaldéhyde comme le pMDI et PVAc,
- Equivalent en coût à la résine Phénol Formaldéhyde, moins coûteuse que les résines MF, pMDI et PVAc et,
- Une vitesse de polymérisation plus rapide que les résines PF et MF.

Compare and see why Soyad adhesives are the natural choice

	Soyad Adhesives	PF	MF	pMDI	PVAc
Formaldehyde-Free	Yes	No	No	Yes	Yes
LEED* Compliant	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
CARB 2 Compliant	Yes	Yes	Possible	Yes	Yes
Adhesive Cost	Medium	Medium	High	High	High
Pot Life	Long	Medium	Medium	Short	Long
Cure Speed	Moderately Fast	Slow	Average	Fast	Moderately Fast
Cure Temperature	Medium	High	Medium	Medium	Low
Water Resistance*	Very Good	Excellent	Excellent	Excellent	Poor
Color	White/Yellow	Dark Red	White	Amber	White
Sprayable	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Handling/Cleanup	Simple	Difficult	Moderate	Difficult	Moderate

*Based on Boil Test

Tableau 3 : Caractéristiques des adhésifs à base de soja (Soyad) par rapport aux adhésifs conventionnels.

Source : Soyad adhesives systems – Ashland, Hercules (plaquette commerciale).

Société	Ashland Chemicals et Hercules Chemical Company (acquise par Ashland Chemicals) http://www.ashland.com/
Contacts	Contact : Soyad® European Sales Contact: Geert Dijkstra Phone: +31-6-1296-4850 E-mail: gdijkstra@ashland.com
Produits commercialisés ou développés	Soyad® products ; Soyad™ adhesives
Sources d'informations	http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AWT/PC-11720_Soyad_Engineered.pdf http://www.ashland.com/commitments/products/sustainability-in-action/soyad

- Solenis (Etats Unis)

Soyad™ Co-adhesive Technology : Adhésif à deux composants (1) farine de soja, (2) résine à base d'isocyanates. Utilisation dans la production de panneaux de fibres, de particules, de densité moyenne (MDF) et panneaux à copeaux orientés (OSB). La farine de soja améliore l'efficacité de l'adhésion avec la résine isocyanate seule, due à la présence d'eau. Amélioration de l'usinabilité des panneaux. Cela diminue également la quantité d'isocyanate utilisé.

Quelles applications par l'utilisation des technologies développées par Solenis

- Pour les fabricants d'OSB (OSB type 3) : réduction du taux de pMDI de 30% et substitution par du Soyad SD4420. Réduction du coût de 7%. Les propriétés des panneaux sont maintenues, ainsi que l'efficacité de production.
 - <http://solenis.com/files/2814/1574/6944/SBC-BP-CH-N471-1014.pdf>
- Pour les fabricants de panneaux de particules (PP), pour la production de panneaux NAF (No-Added Formaldéhyde) : Utilisation de colles pour le cœur du panneau de 9% PF et 12.5% pour les faces. Substitution des résines PF par une utilisation de Soyad CL5440.
 - <http://solenis.com/files/4714/1409/7138/SBC-BP-CH-N470-1014.pdf>
- Pour les panneaux MDF : la réduction du coût de fabrication est de 5% pour les panneaux réalisés avec du pMDI et du Soyad SD 442. 3.5% de pMDI est utilisé pour la fabrication. 20 % du pMDI utilisé est substitué par du Soyad SD 442.

Société	Solenis http://solenis.com/en/
Contacts	<p>Contacts Solenis : Wood adhesives : Solenis : Kelly Buchheit, Market Manager Katy Abernathy : cmabernathy@solenis.com</p> <p>Worldwide Headquarters 500 Hercules Road Wilmington, Delaware 19808 United States Phone: +302 594 5000 soleniscommunications@solenis.com</p> <p>Europe, Middle East, and Africa Solenis Solutions Switzerland GmbH EuroHaus Rheinweg 11 8200 Schaffhausen Switzerland phone icon Phone: +41 52 560 5500</p>
Produits commercialisés ou développés	Soyad™ Co-adhesive Technology La farine de soja améliore l'efficacité de l'adhésion avec la résine isocyanate
Sources d'informations	http://solenis.com/en/markets-served/specialties-wood-adhesives/innovations/soyad-coadhesive-technology/

- **Georgia-Pacific Chemicals (Etats Unis)**

Le groupe **Georgia-Pacific Chemicals** a développée une technologie de fabrication de résines sans formaldéhyde, dénommée « Soy-polyamidoamine-epichlorohydrin (Soy-PAE) »

PMDI + Farine de Soja : proportion de farine de soja de 20% à 80% dans une résine à base d'isocyanate comparée avec des résines UF.

US Patent Application 20020231968

Société	Georgia-Pacific Chemicals http://www.gp-chemicals.com/Home
Contacts	Derek Atkinson, M.S. Associate Chemist Phone: (770) 593-5905 2883 Miller Road, Decatur, GA 30035 Fax: (770) 322-9973 Email: dlatkins@gapac.com
Produits commercialisés ou développés	PMDI + Farine de Soja US Patent Application 20020231968
Sources d'informations	http://www.forestprod.org/ckfinder/userfiles/files/Final%20GP%20Chemicals%20NAF%20presentation.pdf

- **Smith & Fong Co. (Etats Unis)**

La société **Smith & Fong Co.** commercialise depuis 2009 des panneaux de contreplaqué et des revêtements de sol où les colles à base d'urée-formol sont progressivement remplacées par des colles biosourcées à base de **soja**. Plus particulièrement, La société Smith & Fong Co commercialise sa ligne **Plyboo®** (à base de bambou) pour laquelle elle utilise sa colle **Soybond™ à base de soja**.

Société	Smith & Fong Co www.plyboo.com/
Contacts	475 6th St, San Francisco, CA 94103, United States Phone +1 415-896-0577
Produits commercialisés ou développés	Soybond™ à base de soja Plyboo®
Sources d'informations	http://www.taproot.ca/index.php/news/smith-fong-develops-soy-based-adhesive-solution-for-plyboo-manufacturing-op http://www.plyboo.com/whats-new/soybond

- **Columbia Forest Products / Pure-Bond et Université de l'Oregon (Etats Unis)**

Avec le soutien de Kaichang Li, Ph.D., professeur agrégé de sciences du bois et de l'ingénierie à l'Université de l'Oregon, une colle à base de soja a été développée.

La technologie a été commercialisée à la fin de 2007. **Columbia Forest Products a modifié sept de ses usines de fabrication de panneaux de contreplaqué avec des systèmes adhésifs à base d'urée-formaldéhyde et à base de soja.**

Dr Li Kaichang (University Dpt of Forest Products, Oregon) a mené des recherches sur les adhésifs secrétés par les moules afin de se fixer aux roches. (Sources : <http://extension.oregonstate.edu/bridges/environmentally-friendly-wood-adhesive-commercial-hit>; <http://oregonstate.edu/terra/2007/04/nature%E2%80%99s-glue/>)

Ces recherches ont démontré qu'une protéine était responsable de l'adhésion : protéine filiforme appelée **byssus**. Dr Li a recherché d'autres sources de protéines similaires. Il a réalisé des essais avec des tannins, mais les protéines de soja étaient les plus performantes au niveau de l'adhésion. Des recherches ont donc été menées avec **l'Université d'Oregon**, avec la **société Columbia Forest Products et la société Hercules** (compagnie dans le secteur papetier). Le frein lié à la mauvaise résistance des protéines de soja à l'eau a été levé par l'ajout de groupes catechol. Pendant la fabrication, les fibres de bois sont imprégnées de protéines de soja. Il est additionné un agent de durcissement qui bloque les acides aminés dans le soja qui ne sont pas présentes dans les protéines marines, créant une structure 3D qui confèrent des propriétés d'adhérence forte.

La marque **PureBond** est relative à toute la fabrication du panneau de contre-plaqué ainsi qu'à la mise au point de la colle. Ce fabricant utilise cette colle dans tous les produits manufacturés.

- 50 millions de panneaux ont été fabriqués avec la technologie de fabrication de contreplaqué de feuillus sans formaldéhyde avec la technologie PureBond.
- Les panneaux à âme de placage PureBond : compétitifs en termes de coûts par rapport aux panneaux conventionnels réalisés en utilisant une colle UF.
- Il est observé une meilleure résistance à l'humidité par rapport aux panneaux réalisés avec une colle UF

L'Université de l'état de l'Oregon est propriétaire de la propriété intellectuelle. Hercules propriétaire de la licence, et Columbia a négocié une sous-licence pour le produit à base de soja. Il n'y a pas de coûts supplémentaires des produits nouvellement fabriqués avec la technologie PureBond.

Société	Columbia Forest Products www.cfpwood.com
Contacts	Columbia Forest Products 7900 Triad Center Drive Suite 200 Greensboro, NC 27409 Tél 800.637.1609
Produits commercialisés ou développés	PureBond" par Columbia Forest Products (base de protéines de soja) Contreplaqué de feuillus décoratif original Fabriqué en Amérique du Nord par Columbia Forest Products
Sources d'informations	http://www.columbiaforestproducts.com/wp-content/uploads/2014/02/7778-FrCan_CFP041_PureBond_Hardwood_Product_Sheet-WEB.pdf

- Hercules Incorporated (Etats-Unis)

Le brevet EP2726568A2 décrit des matériaux composites à base de composés lignocellulosiques comprenant une colle et un polymère soluble dans l'eau qui augmentent le caractère collant de la composition.

Dans une des compositions décrites, la colle est composée d'un mélange de protéines et d'un agent réticulant. Dans quelques exemples cités, la colle est préparée en mélangeant des résines à base de polyamidoamine-epichlorine (PAE) avec des protéines (farine de soja) ou de la lignine.

Cette société commercialise deux colles (Isogrip™ et Isoset™ (base isocyanate)) pour les produits à base de bois (lamellé, lamellé-collé, panneaux de particules, etc...) mais ne fait pas état de composants biosourcés.

Société	Hercules Incorporated (Etats-Unis)
Contacts	500 Hercules Road Wilmington, DE 19808, US Phone: (302) 995-3000 www.ashland.com
Produits commercialisés ou développés	Isogrip™ Isoset™
Sources d'informations	VARNELL, Daniel, F. – “ Adhesive additive ” - EP2726568A2 – Date de publication : 07/05/2014 – Déposant : Hercules Incorporated, Wilmington, DE 19808, US- WO 2013003675 A2

- Université du Vermont (Etats-Unis)

Le brevet US20120183794A1 décrit la composition et l'utilisation de colles à base de protéines (5% à 50%), et plus particulièrement l'utilisation de protéines de lactosérum, dans des applications bois (panneau de contreplaqué par exemple), combinées avec des agents réticulants à base d'isocyanate, avec des agents plastifiants de type polyvinylacétate.

Société	University of Vermont (Etats-Unis)
Contacts	Burlington, VT 05405 (802) 656-3131 http://www.uvm.edu/
Produits commercialisés ou développés	Pas d'information
Sources d'informations	Guo, Mingruo, Vayda, Michael E., Gao, Zhenhua – “ Whey-protein based environmentally friendly wood adhesives and methods of producing and using the same ” - US20120183794A1 – Date de publication : 19/07/2012 – Déposant : The University of Vermont and State Agricultural College, Burlington, VT, US

Dans des secteurs annexes au secteur des panneaux, des mises au point de produits à base de soja ont vu le jour pour des applications pour le papier.

Des sociétés comme **DuPont, Applied Protein Systems et Omnova Solutions** commercialisent des produits contenant du soja pour le secteur papetier et autres secteurs. Par ailleurs, **EcoSynthetix** travaille actuellement sur des liants à base de soja pour les applications carton.

Source d'informations:

- Green Chemistry de l'American Chemical Society (ACSGCI), Soy-based materials continue to expand, June 2014, Green chemical blog ; <http://greenchemicalsblog.com/2014/06/19/soy-based-materials-continue-to-expand/>

Exemples d'adhésifs : un certain nombre de produits ont été mis au point à base de soja

- Produits Meta-Tec® à base de soja, colle utilisée pour les revêtements de sols. Ces produits sont fabriqués par W.F. Taylor.
- PSA64MA – matériau à base de soja fabriqué par Applied Protein Systems qui est utilisé dans les adhésifs pour la fabrication de cônes en papier ou filés.
- Adhésif Millenium One Step™ à base de soja vert pour le domaine de l'isolation fabriqué par ADCO utilisé pour les revêtements de sol.

Source : <http://www.wbpionline.com/features/iwf-signals-better-times-4440893/>

- W.F. Taylor Co. (Etats-Unis)

Produits Meta-Tec® à base de soja, colle utilisée pour les revêtements de sols. Ces produits sont fabriqués par W.F. Taylor.

Source : <http://www.wftaylor.com/index.php/2437/mspa-pr/>

- DuPont, Applied Protein Systems (Etats-Unis)

Application dans le domaine du papier et des revêtements : PSA35MA, base protéine de soja pour le revêtement de papier. Ce produit est fabriqué par Applied Protein Systems.

- Omnova Solutions (Etats-Unis)

Application dans le domaine du papier : SUNKOTE® AU 4203 et 4240, base protéine de soja pour des lubrifiants et le revêtement papier. Ce produit est fabriqué par Omnova Solutions.

3.2.2 Résines à base de lignine

Des technologies sont disponibles et présentent une substitution totale ou partielle du phénol par de la lignine.

- Weyerhaeuser Nr Company (Etats-Unis)

La société **Weyerhaeuser Nr** a déposé en 2013 un brevet détaillant l'utilisation de la lignine dans la composition de résines liquides phénol/formaldéhyde (LPF), utilisées par exemple pour la fabrication de panneaux de particules, de panneaux d'OSB pour la construction bois ou l'ameublement.

Société	Weyerhaeuser Nr Company (Etats-Unis) http://www.weyerhaeuser.com/
Contacts	PO BOX 9777 Federal Way, WA 98063 1-888-453-8358
Produits commercialisés ou développés	Utilisation de lignine dans une résine PF pour panneaux OSB et PP
Sources d'informations	Winterowd, Jack G. – “ Liquid kraft lignin compositions ” - US20140296429A1 – Date de publication : 02/10/2014 – Déposant : WEYERHAEUSER NR COMPANY, Federal Way, WA, US

- Lignol Energy Corporation (Canada)

Lignol Energy Corporation, basée à Vancouver en Colombie-Britannique, est spécialisée dans les biocarburants et les produits chimiques renouvelables, et a développé une formulation de résine adhésive haute performance utilisant la lignine de Lignol pour la fabrication de panneaux d'OSB (2011).

- L'adhésif est un système de résine hybride qui contient des dérivés de HP-LTM, la lignine développée par Lignol, pour une utilisation dans la fabrication de la couche centrale de panneaux d'OSB.
- FPInnovations a effectué des essais sur ce système adhésif, résine développée par Lignol (utilisant la lignine haute performance HP-LTM),
 - Dans l'essai le plus récent, l'institut de recherche a produit des panneaux d'OSB à partir de tremble à l'installation d'Alberta Tech utilisant ce nouveau système adhésif de résine HP-LTM pour la couche de base.
 - Les tests ont révélé que les panneaux d'OSB contenant la résine HP-LTM, a atteint ou dépassé les normes canadiennes et américaines de qualité,
- Le développement des marchés pour des formulations de lignine Haute Performance sont les applications pour la fabrication de panneaux de particules, de panneaux de contreplaqué et de panneaux MDF.

Société	Lignol Energy Corporation (Canada)
Contacts	101-4705 Wayburne Dr Burnaby, British Columbia, Canada David Turner Chief Financial Officer Tel : 604 453 1241 E-mail : dturner@lignol.ca
Produits commercialisés ou développés	Vente de résines à base de lignine : HP-L™ lignins Utilisation de lignine pour la fabrication de panneaux d'OSB et autres panneaux
Sources d'informations	http://www.lignol.ca/ http://www.specialchem4bio.com/news/2012/04/27/lignol-signs-agreement-to-provide-hp-ltm-lignin-for-sale-to-a-global-coatings-manufacturer http://www.lignol.ca/news/News-2011/Lignol%20HAI%20Trials%20NR%2019Jul11.pdf http://infocastinc.blogspot.fr/2011/05/lignol-develops-adhesive-resins-for-osb.html

3.2.3 Résine à base de tannins

Des technologies ont été développées par certains groupes industriels afin d'utiliser des tannins.

- Georgia-Pacific Chemicals (Etats Unis)

Georgia-Pacific Chemicals a développé une technologie utilisant des tannins : Essais Pilote de fabrication de MDF (démonstration pilote avec validation d'utilisation en blowline, avec des propriétés acceptables) (Essais en Afrique du Sud).

Société	Georgia-Pacific Chemicals http://www.gp-chemicals.com/Home
Contacts	Derek Atkinson, M.S. Associate Chemist Phone: (770) 593-5905 2883 Miller Road, Decatur, GA 30035 Fax: (770) 322-9973 Email: dlatkins@gapac.com
Produits commercialisés ou développés	Résines à base de tannins pour MDF
Sources d'informations	http://www.forestprod.org/ckfinder/userfiles/files/Final%20GP%20Chemicals%20NAF%20presentation.pdf

- **Masisa (Chili)**

La société **Masisa** est une entreprise chilienne qui produit des panneaux de particules et des panneaux MDF. Dans une étude sur la mise au point de colles à base de protéines, il a été démontré que les émissions de formaldéhyde sont pratiquement équivalentes comparativement aux émissions des panneaux UF (67).

Société	Masisa
Contacts	Marcia.vidal@masisa.com
Produits commercialisés ou développés	Colle base protéine et base tannins
Sources d'informations	http://www.masisa.com http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/590/000531932.pdf?...1 http://www.swst.org/meetings/AM10/pdfs/IW-6%20vidal%20paper.pdf http://www.swst.org/meetings/AM10/ppts/Vidal.pdf

- **Upm-Kymmene Wood Oy (Finlande)**

Le brevet de cette société finnoise concerne un bioadhésif obtenu par la réaction d'un liant naturel contenant des groupes actifs avec un réactif aptes à former des liaisons avec les groupes -OH et/ou les groupes -NH₂ du liant. Le liant utilisé peut être de la cellulose ou de la lignine. En outre, l'invention décrit également la fabrication de panneaux de bois, dans lesquels les placages sont collés avec ce bioadhésif.

Société	Upm-Kymmene Wood Oy
Contacts	Niemenkatu 16 15140 Lahti, Finlande +358 20 415113 http://www.upm.com/
Produits commercialisés ou développés	Résines à base de tannins pour MDF
Sources d'informations	http://www.upm.com http://www.forestprod.org/ckfinder/userfiles/files/Final%20GP%20Chemicals%20NAF%20presentation.pdf Brevet WO 2011042610 A1 KILJUNEN, Samantha, TIUSANEN, Gatja, LAPPALAINEN, Esa, LEHTINEN, Sanna, HOTANEN, Ulf – “ Bio-adhesive and wood board ” - WO2011042610A1 – Date de publication : 14/04/2011 – Déposant : UPM-KYMMENE WOOD OY,FI

- **Sekisui Chemical Co Ltd (Japon)**

Adhésif à base de tannin, processus de production du matériau composite

L'invention concerne un adhésif à base de tannin qui présente une résistance élevée à l'eau et ne génère pas de substance volatile. Un adhésif à base de tannin obtenu par mélange de tannin ou d'un tannin modifié avec un agent de réticulation d'au moins un élément choisi parmi une cire d'hydrocarbures, agents tensio-actifs. Cette invention porte sur des produits injectés.

- Source : WO 2008139772 A1 20 nov. 2008

- **SilvaTeam (Italie)**

Producteur de tannins à partir de Quebracho (*Schinopsis lorentzii*) et production de panneaux

Fintan 737 : résine à base de tannins

- Nouvelle résine thermodurcissable pour les panneaux dérivés du bois (PP, CP, OSB, MDF) ; application extérieure,
- Quebracho : cultivé dans les forêts d'Amérique du Sud entre l'Argentine et le Paraguay,
- Taux de formaldéhyde émis similaires à ceux du bois brut,
- La réactivité de la résine Fintan 737 est sensiblement plus élevée que les résines PF.
- Réduction du temps de pressage et,
- Diminution des problèmes de pré-durcissement caractérisant les autres résines (réduction du besoin de ponçage).

Société	Silvateam S.p.a. (Italie)
Contacts	Via Torre, 7 12080 San Michele M.vì (CN) Italy Tel: +39 0174 220111 Fax: +39 0174 220374
Produits commercialisés ou développés	Fintan 737 : résine à base de tannins
Sources d'informations	http://en.silvateam.com/Products-Services/Natural-Resins/Wood-panelling

Autres informations :

Une société allemande a développé une colle à base de tannin pour une utilisation dans les panneaux d'OSB de qualité marine. Les tannins sont extraits de l'écorce de pin radiata, mimosa et de quebracho et sont actuellement utilisés avec succès au Chili et en Australie pour la fabrication de panneaux de particules, panneaux MDF et OSB.

L'huile de pyrolyse ou bio-huile issus du bois a montré des résultats prometteurs dans le remplacement partiel du phénol dans la production de résines PF modifiées, en remplacement du phénol jusqu'à 50% par de l'huile de pyrolyse (source ACM chemicals).

- Source : <http://www.wbpionline.com/features/france-plays-host-to-panel-makers/>

- **Rolkem (France)**

La société Rolkem a participé à plusieurs programmes de recherche en France (programme BEMA, FUI et programme Neolignocolle) et a contribué à la mise au point de colles à base de tannins pour le programme BEMA (substitution de phénol).

Sources :

- <http://www.rolkem.com/index.php/fr/>
- http://www.forestplatform.fr/_documents_a_inserer/Bilan%20des%20projets%20collaboratifs/BEMA_IPMF_resume.pdf
- http://www.advbe.com/docs/Sinal_2014-Gilles-Labat-FCBA.pdf

Autre développement : Essais industriels avec des résines à base de tannins (68).

3.2.4 Résines à base d'huiles végétales

- Université d'Alberta (Canada)

Le brevet US20140154516A1 concerne des adhésifs dérivés de protéines animales ou végétales, en particulier de colza et de protéines de poule réformées.

Cette invention décrit également un produit à base de bois comprenant des pièces de matériaux à base de bois consolidés ou jointes grâce à l'adhésif décrit dans ce brevet. Le bois utilisé peut être sous la forme de bois massif, de fibres, de copeaux ou de panneaux de particules.

Cet autre brevet WO2014075182A1 décrit l'utilisation de résines thermodurcissables sans aldéhydes et dérivées d'huiles insaturées, huiles époxydées, combinées à des acides carboxyliques et anhydrides carboxyliques. Ces résines sont combinées à des fibres lignocellulosiques pour produire un matériau 100% recyclable.

Société	Université d'Alberta (Canada)
Contacts	116 St and 85 Ave Edmonton, AB T6G 2R3, Canada +1 780-492-3111 www.ualberta.ca/
Produits commercialisés ou développés	Pas d'information
Sources d'informations	Wu, Jianping, Wang, Chanchan – “ Adhesives derived from agricultural proteins ” - US20140154516A1 – Date de publication : 05/06/2014 – Déposant : The Governors of the University of Alberta, CA OMONOV, Tolibjon, CURTIS, Jonathan – “ Aldehyde free thermoset bioresins and biocomposites ” - WO2014075182A1 – Date de publication : 22/05/2014 – Déposant : The Governors of the University of Alberta, CA

- VTT Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (Finlande)

Le brevet déposé par l'institut technologique de recherche VTT décrit une résine hybride à base d'acides gras naturels (ester d'acides gras C18 (acides linoléiques et oléique, ...)). Cette invention présente notamment l'utilisation de cette résine comme liant dans la fabrication de panneaux bois composites.

Société	VTT Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (Finlande)
Contacts	P.O. Box 1000 FI-02044 VTT Tel: +358 20 722 111 http://www.vtt.fi/
Produits commercialisés ou développés	Résines à base d'acide gras en C18
Sources d'informations	Heiskanen, Nina, Koskimies, Salme, Jämsä, Salla, Paajanen, Leena, Ahola, Pirjo, Wikstedt, Martti, Laamanen, Satu – “ Composite Containing Modified Hybride Resin Based on Natural Fatty Acids” - US20100324160A1 – Date de publication : 23/12/2010 – Déposant : Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Espoo, FI

3.2.5 Résines non biosourcées sans formaldéhyde

- Georgia-Pacific Chemicals

Une technologie de fabrication de résines sans formaldéhyde non biosourcées (NAF : No-Added Formaldehyde (sans aldéhyde additionné)) est proposée par **Georgia-Pacific Chemicals**

1. Polymeric Diphenyl methane diisocyanate (pMDI)
2. Polyvinyl acetate polymérisé (PVAc)
- 3- Polyamidoamine + agent de réticulation (XL) : Essais industriels en Amérique du Nord (PP)

Société	Georgia-Pacific Chemicals http://www.gp-chemicals.com/Home
Contacts	Derek Atkinson, M.S. Associate Chemist Phone: (770) 593-5905 2883 Miller Road, Decatur, GA 30035 Fax: (770) 322-9973 Email: dlatkins@gapac.com
Produits commercialisés ou développés	Polyamidoamine + Crosslinker (XL) : Essais industriels en Amérique du Nord (PP)
Sources d'informations	http://www.forestprod.org/ckfinder/userfiles/files/Final%20GP%20Chemicals%20NAF%20presentation.pdf

Utilisation de pMDI

- **Collins** a développé deux types de panneaux de particules en utilisant un polymère MDI (pMDI), adhésif sans formaldéhyde, nommés « **Collins Pine FreeForm particules** » et « **Collins Pine particules** ».

Source : <http://www.collinsco.com/freeform/>

4. Etat des lieux des autres liants biosourcés

Des groupes industriels ont développé des liants biosourcés pour diverses applications, par exemple pour l'isolation. Des exemples sont illustrés ci-dessous.

Citons un exemple de recherche.

Des systèmes enzymatiques à base de laccase peuvent créer de l'adhésion pour la fabrication de panneaux MDF (test mené à l'échelle pilote).

Dans cette étude, les « systèmes laccase en présence d'un médiateur » (LMS, Laccase Mediator System) ont été utilisés pour activer la lignine sur des surfaces de fibres de bois dans la production à l'échelle pilote de panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) en utilisant un procédé à sec. Trois différents médiateurs sont utilisés : l'acide 4-hydroxybenzoïque (HBA), 1-hydroxybenzotriazole (HBT), et l'acétosyringone (AS). Ce dernier est plus actif. Un temps d'incubation de 30 minutes est nécessaire. Il est observé que les propriétés mécaniques des panneaux manufacturés produits avec de la pâte thermomécanique (TMP), la laccase et le médiateur HBA permettent d'atteindre les propriétés requises pour la fabrication au stade pilote de panneaux MDF (71).

Les principales informations relatives à des développements industriels sont reportées ci-dessous.

- **EcoSynthetix (Canada)**

Un biolatex a été développé par la société EcoSynthetix pour le remplacement de liants d'origine pétrochimique.

- EcoSphere a une taille comprise entre 50 et 100 nanomètres. Il est obtenu à partir d'amidon de maïs ou de tapioca. 99% d'EcoSphere est biosourcée
- Remplacement de styrène-butadiène et styrène-acrylonitrile,
- Liant utilisé pour la formulation de peintures, d'adhésifs ou la fabrication de matériaux d'isolation.

Sources :

- <http://www.industrie-techno.com/un-biolatex-en-remplacement-des-liants-petrochimiques.23441>
- <http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2013/03/CHIMAR-Adhesive-Technologies-EA-CM-21112013.pdf>
- <http://ecosynthetix.com/our-biochemicals/durabind>

DuraBind™ biopolymère utilisé pour la fabrication de panneaux.

Cette société développe des biopolymères qui peuvent être utilisés dans la fabrication de panneaux. Ces biopolymères peuvent substituer une partie des colles UF sans en modifier le coût.

Source : <http://ecosynthetix.com/our-biochemicals/durabind>

Société	EcoSynthetix (Canada)
Contacts	EcoSynthetix Inc. 3365 Mainway Burlington ON L7M 1A6 T: (905) 335-5669 F: (289) 337-9780
Produits commercialisés ou développés	EcoSphere, DuraBind™
Sources d'informations	http://ecosynthetix.com/ http://ecosynthetix.com/our-biochemicals/durabind Source : http://www.agrobiobase.com

- **Johns Manville Insulation**

Johns Manville Insulation a développé un liant sans formaldéhyde pour les isolants à base de fibre de verre (isolants du bâtiment)

- Substitution d'un liant phénol-formaldéhyde par un liant acrylique

Sources :

- <http://www.jmin insulation.com.au/about-jm/>
- http://www.jmin insulation.com.au/wpcontent/uploads/2009/11/JMRET130180_AUS_FGI-BioBinder_DS_P5.pdf

- **BioBased Technologies®, LLC**

En 2005, **BioBased Technologies®** a créé un produit **Agrol®**, produit à base de polyols de soja qui remplace les polyols d'origine pétrochimique. Les polyols sont des molécules plateformes pour la fabrication de mousse polyuréthane.

Source : www.biobasedtechnologies.com and www.agrolinside.com.

- **TransFurans Chemicals bvba (Belgique)**

Résines furanniques : application possible dans le secteur du panneau

Récemment, **TransFurans Chemicals** a développé une nouvelle gamme de résines à base de prépolymères furanniques d'alcool furfurylique. Les nouveaux systèmes de résine, **BioRez™** et **Furolite™** sont adaptés à une large gamme de formulations pour le traitement de fibre de verre, de laine de roche et de fibres de carbone, ainsi que pour des fibres naturelles telles que le bois, le lin, le sisal et jute ou en tant qu'agent d'imprégnation pour substrats poreux.

Sources :

- http://www.transfurans.be/template_page.asp?pag_id=22&lng_iso=EN W³:
- <http://www.transfurans.be>

Société	TransFurans Chemicals bvba (Belgique)
Contacts	Industriepark Leukaard 2 B-2440 Geel T: +32-14/57.87.47 F: +32-14/57.87.67 E: info@transfurans.be
Produits commercialisés ou développés	Gamme de résines à base de prépolymères furanniques d'alcool furfurylique
Sources d'informations	http://www.transfurans.be/template_page.asp?pag_id=22&lng_iso=EN W ³ : http://www.transfurans.be

- Evonik Industries AG (Allemagne)

La société **Evonik Industries AG** a développé un polyester d'origine biosourcée dont 30 à 100% est d'origine biosourcée. .

Société	Evonik Industries AG (Allemagne)
Contacts	Evonik Industries AG Rellinghauser Straße 1—11 45128 Essen Germany +49 201 177-01 +49 201 177-3475 Evonik Degussa GmbH Paul-Baumann-Str. 1 45764 Marl Fon +49 2365 49-02 Fax +49 2365 49-5030 www.evonik.com/designed-polymers
Produits commercialisés ou développés	DYNACOLL® Terra, « Bio-based polyesters for Reactive Hot Melts » >30 et 100 % de monomères dérivés de ressources renouvelables
Sources d'informations	http://corporate.evonik.de/en/media/search/pages/news-details.aspx?newsid=18468

Sources :

- <http://corporate.evonik.de/en/media/search/pages/news-details.aspx?newsid=18468>
- <http://adhesive-resins.evonik.com/product/adhesive-resins/en/products/dynacoll/dynacoll-terra/pages/default.aspx>

- Bioamber Inc. (Canada)

Bioamber a breveté des polyesters d'origine biosourcée associés à des lignines.

- Association d'une résine de polyester et au moins un matériau à base de lignine,
- Un procédé de préparation formant le matériau à partir de ces ressources.

Source : <http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2013181580&recNum=154&docAn=US2013043680&queryString=bayer&maxRec=29420>

Société	Bioamber Inc (Canada)
Contacts	http://www.bio-amber.com/ Head Office 1250 Rene-Levesque Blvd. West, Suite 4110 Montreal, Quebec, Canada H3B 4W8 Telephone: +1 (514) 844-8000 Facsimile: +1 (514) 844-1414
Produits commercialisés ou développés	Polyester d'origine biosourcée et matériaux à base de lignine; utilisation dans le domaine des panneaux
Sources d'informations	Bio-derived polyester for use in composite panels, composite articles and methods of producing such articles - WO 2013181580 A1 Date de publication : 05/12/2013 – Déposant : Bioamber Inc. http://www.google.com/patents/US20130324644 (déc 2013)

- Homatherm (Allemagne)

Dans le domaine des isolants en fibres de bois, on trouve en règle générale 5% de polyester ou de polyuréthane. Néanmoins, le fabricant considère que l'utilisation de liant à base d'amidon de maïs, alternative souvent mis en avant, aurait une conséquence négligeable sur l'énergie que demande la fabrication du produit. Le fabricant allemand **Homatherm**, propose une gamme avec une polyoléfine (matière plastique) et une autre à « 100% naturel » avec un liant à base d'amidon végétal.

Pour la seconde, le prix est de 25% supérieur, pour un produit aux propriétés thermiques quasi-équivalentes.

Chez le fabricant, on explique cet écart de prix par le coût du liant, mais également par la nécessité de disposer d'une plus grande densité pour utiliser ce type de liant.

Source : <http://www.lemoniteur.fr/199-materiaux-et-equipements/article/actualite/866578-le-liant-talon-d-achille-des-isolants-naturels>

- Knauf

L'industriel **Knauf** propose une alternative aux liants issus du pétrole pour l'ensemble de sa production de laine de verre, et utilise un **liant composé de sucre, huile et d'amidon**. Sa production de laine de roche devrait également, à terme, basculer vers ce liant naturel. Il est observé un maintien des propriétés techniques des laines.

Source : <http://www.google.es/patents/WO2012172265A1?cl=en>

5. Discussions et résumés des tendances

Les tendances observées, suite à cet état des lieux des solutions existantes au stade quasi-industriels des principaux acteurs, sont résumées dans les tableaux suivants.

Matières premières	Origines	Type d'adhésifs	Applications
Tannins	Tannins condensés, issus par exemple du mimosa	Partiellement biosourcé associé à une résine conventionnelle d'origine pétrochimique ; substitution du phénol	Panneaux de particules et panneaux MDF
Lignines	Co-produits issus du secteur de la pâte à papier : procédé Kraft, organosolv, ...	Lignines combinées avec des résines conventionnelles	Panneaux de particules, panneaux de contre-plaqué (CP) et panneaux MDF
Protéines	Protéines isolées du Soja	Protéines combinées avec des résines conventionnelles	Panneaux de particules et panneaux de contre-plaqué
Furfural	Dérivés des hemicelluloses	Résines furaniques	Panneaux de contre-plaqué, panneaux MDF, matériaux compressés
Huile végétale	Huiles végétales modifiées	Huiles époxydées ou maléinisées	Panneaux MDF et panneaux d'isolation

Tableau 1 : Présentation d'exemples de type d'adhésifs biosourcés

Source : (3)

		Niveau de production		
		Industriel	Pilote	Laboratoire
Substitution	Type de panneau	Taux de substitution du phénol		
Lignine	CP		50	80
	PP			30
Huile de pyrolyse du bois	OSB	40	50	
Tannin	CP	30		
Protéine de soja	CP			25
Huile végétale	CP	50		75

CP : panneau de contre-plaqué ; OSB : panneau en couches croisées de lamelles de bois orientées. PP : panneau de process.

Tableau 2 : Exemple de substitution du phénol dans les résines phénoliques

Source : (3)

Une autre comparaison permet de différencier l'intérêt d'une solution alternative à l'utilisation des colles UF par rapport à une autre : le coût, le temps de pressage, la couleur et la mise en œuvre. Ces informations permettant une différenciation sont reportées dans le Tableau 3.

	UF	Soja	Polyvinyl Acétate	Acrylique	Tanin - lignine
Respect normatif CHOH	Difficile	Oui	Oui	Oui	Oui
Coût adhésif	Faible	Moyen	Moyen	Elevé	Elevé
Temps de pressage	Moyen	Moyen	Court	Long	Long
Couleur	Blanc	Jaune	Blanc	Ambré	Brun
Mise en œuvre	Moyenne	Aisée	Aisée	Aisée	Moyenne

Tableau 3 : Comparaison des colles selon des paramètres process

Les tableaux ci-après permettent de résumer, lister les principaux leaders et les solutions proposées.

Le **tableau 4** présente les principaux acteurs identifiés et les produits industriels développés. Cette liste est non exhaustive.

Industriels	Source MP biosourcée	Solutions proposées
Dynea AS	Protéine de soja	ASWOOD™ ADHESIVE SYSTEMS Incorporation d'une source de protéine dans une résine phénol-formaldéhyde
Ashland Chemicals et Hercules Chemical Company	Protéine de soja	Soyad® products ; Soyad™ adhesives
Solenis	Protéine de soja	Soyad™ Co-adhesive Technology La farine de soja améliore l'efficacité de l'adhésion avec la résine à base d'isocyanate
Georgia-Pacific Chemicals	Protéine de soja	PMDI + Farine de Soja US Patent Application 20020231968
Smith & Fong Co	Protéine de soja	Soybond™ à base de soja Plyboo®
Columbia Forest Products	Protéine de soja	PureBond
Hercules Incorporated	Protéine de soja	Polyamidoamine-epichlorine (PAE) avec des protéines (farine de soja)
W.F. Taylor Co	Protéine de soja	Produits Meta-Tec® à base de protéines de soja
DuPont, Applied Protein Systems	Protéine de soja	PSA35MA , base protéine de soja pour le revêtement de papier
Omnova Solutions	Protéine de soja	SUNKOTE® AU 4203 et 4240 , base protéine de soja pour des lubrifiants et le revêtement de papier
Weyerhaeuser Nr Company	Lignine	Utilisation de lignine dans une résine PF pour panneaux d'OSB et de panneaux de particules (PP)
Lignol Energy Corporation	Lignine	Résines à base de lignine : HP-L™ lignins Utilisation de lignine HP pour la fabrication de panneaux d'OSB et autres panneaux
Georgia-Pacific Chemicals	Tannins	Résines à base de tannins pour panneaux MDF
Masisa	Protéine de soja et Tannins	Colle base protéine et base tannins
Upm-Kymmene Wood Oy	Tannins	Résines à base de tannins pour panneaux MDF
Silvateam S.p.a.	Tannins	Fintan 737 : résine à base de tannins
Rolkem	Tannins	Colle à base tannins

MP : Matière Première

Tableau 4 : Acteurs principaux et solutions proposées (secteur Panneaux et Colles pour panneaux).

Concernant les liants d'origine biosourcée, rencontrés préférentiellement dans l'industrie de la chimie, pourraient intéresser les fabricants de matières premières de type fibres de bois et les fabricants de panneaux. Citons quelques exemples regroupés dans le tableau 5.

Industriels	Source MP	Solutions proposées
EcoSynthetix	Amidon de maïs ou de tapioca	Ecosphere, DuraBind™ Biopolymère utilisé pour la fabrication de panneaux.
BioBased Technologies®, LLC	Produit à base de polyol de soja	Produit Agrol®
TransFurans Chemicals bvba	Prépolymères furaniques	BioRez™ et Furolite™ : Gamme de résines à base de prépolymères furanniques d'alcool furfurylique
Evonik Industries AG	Polyester d'origine biosourcée	DYNACOLL® Terra , "Bio-based polyesters for Reactive Hot Melts"
Bioamber Inc.	Lignine	Polyester d'origine biosourcé
Homatherm	Sucre, huile et d'amidon	Liant / Isolation
Knauf	Amidon de maïs	Liant / Isolation

MP : Matière Première

Tableau 5 : Acteurs principaux et solutions proposées (secteur Liants biosourcés).

Cet état de l'art a permis de :

- Démontrer que des solutions existent au stade industriel,
- D'identifier la présence de leaders,
- De noter un plus fort développement aux Etats-Unis et Canada et principalement sur les protéines de soja,
- De montrer un développement croissant de l'utilisation de lignines et de tannins et,
- De noter un développement de plus en plus important de biopolymères.

Les travaux de recherche cités ainsi que des prochains essais industriels devraient aboutir dans les prochaines années à la mise sur le marché de solutions totalement biosourcées pour la fabrication de panneaux à base de bois. Ce challenge permettra de répondre à deux préoccupations majeures que sont la réduction de l'utilisation de formaldéhyde par la proposition de solutions alternatives et la réduction de la consommation de produits d'origine pétrochimique. Les solutions alternatives devront d'une part être à coût constant et répondre aux critères environnementaux (par des Analyses de Cycle de Vie).

6. Références bibliographiques

- 1- A. Pizzi, Recent development in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding : opportunities and issues, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 20, N°8, pp 829-846 (2006),
- 2- A. Pizzi, From reinvigorating tannin adhesives to wood welding, October 9-11, 2013 International Conference on Wood Adhesives 2013 Toronto, Ontario, Canada.
- 3- Electra Papadopoulou, Chimas Hellas, S.A. ; 4th Thematic Workshop, Thessaloniki Greece - September 2011, Niche markets for specialty industrial crops”, CHIMAR, <http://www.chimarhellas.com/technology/know-how/natural-resins/> ; Website: www.chimarhellas.com, et <http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2013/03/CHIMAR-Adhesive-Technologies-EA-CM-21112013.pdf>
- 4- K. Van Langenberg, W. Grigsby and G. Ryan, Green Adhesives: Options for the Australian industry – summary of recent research into green adhesives from renewable materials and identification of those that are closest to commercial uptake. *Products & Processing*, June 2010, Forest & Wood Products Australia,
- 5- Jim Dewar, Dennis Jones, Review of existing bioresins and their applications, BRE, Building Research Establishment Ltd, December 2007
- 6- Dunky et al 2002. COST Action E13, Wood Adhesion and Glued Products, Working Group 1 : Wood Adhesives State of the Art, Editors : Manfred Dunky, Tony Pizzi, Marc Van Leemput
- 7- Hans-Christoph Wilk, Alfred Meffert, Bernd Wegemund, Alkyd resins containing functional epoxides, Numéro de publication US 4474941 A (1984)
- 8- Mohammed Lokman Khan, Jeremy Tomkinson, Richard James Salisbury, Method of modifying components present in cashew nut shell liquid, Numéro de publication US 6869989 B2 (2005)
- 9- Tasooji M., Tabarsa T., Khazaeian A., Wool R., Acrylated Epoxidized Soy Oil as an Alternative to Urea-Formaldehyde in Making Wheat Straw Particleboards, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 24, n° 8-10, pp. 1717-1727 (2010)
- 10- <http://www.ili-lignin.com/projects/ecobinders.php>, Ecobinders consortium, FP6-2005-NMP-011734
- 11- Ashland - Soyad™ adhesives
<http://www.ashland.com/commitments/products/sustainability-in-action/soyad> ;
<http://soynewuses.org/biobased-solutions-newsletter-woodproducts/soyadresearch/>
- 12- A. Pizzi, A. Stephanou, Rapid curing lignin-based exterior wood adhesives, Part 2 : Acceleration mechanisms and application to panel products, *Holzforschung*, 47, 501-506 (1993)
- 13- <http://www.chimarhellas.com/technology/know-how/natural-resins/> ; Website: www.chimarhellas.com
- 14- FPInnovations et West Fraser Timber Co. Ltd,
<http://www.westfraser.com/investors/news/news-releases/fpinnovations-and-west-fraser-welcome-nrcan-investment-towards-innovative-lignin-separation-process>
- 15- LignoForce : <http://www.noram-eng.com/docs/groups/pulp-paper/LignoForce-%20Lignin%20Recovery%20Process.pdf>
- 16- A. Pizzi, Recent development in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding : opportunities and issues, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 20, N°8, pp 829-846 (2006).
- 17- A. Pizzi, Chemistry and development of tannin-urea-formaldehyde condensates for exterior wood adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23 (9), pp 2777-2792 (1979a)
- 18- A. Pizzi, *Wood Adhesives*, Ed. A. Pizzi, Marcel Dekker, New York (1983)
- 19- A. Pizzi, N. Meikleham, B. Dombo, W. Roll, Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard, *Holz als Roh-und Werkstoff* 53 (1) pp 201-204 (1995)
- 20- A. Pizzi, H.O. Scharfetter, Chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood, *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (6), pp. 1745-1761 (1978)
- 21- H. Lei, A. Pizzi, G. Du, Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 107 (1), pp 203-209 (2008)
- 22- A. Ballerini, A. Despres, A. Pizzi, Non toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels, *Holz Roh Werkstoff*, 63 (6), p. 477-478 (2005)
- 23- Gaoming Wu, Oxazolidine hardeners for bonding wood articles with resorcinol resins, Numéro de publication WO 1999009083 A1 (1999)

- 24- A. Trosa, A. Pizzi, A no-aldehyde emission hardener for tannin-based wood adhesives for exterior panels, *Holz Roh Werkstoff*, 59 (4), pp 266-271 (2001)
- 25- S. Lee, Y.K. Lee, H.J. Kim, H.H. Lee, Physico-mechanical properties of particleboard bonded with pine and wattle tannin-based adhesives, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17 (14), pp. 1863-1875 (2003)
- 26- Larch tannin adhesive, Numéro de publication CN 120572 A (1996)
- 27- Preparation of low free monomer, degradable persimmon tannin modified phenolic resin, Numéro de publication CN101328252 B (2010)
- 28- Silvateam (tannin extract from Quebracho); <http://en.silvateam.com/Products-Services/Leather/Vegetable-extracts/Quebracho-extracts>
- 29- Edward M. Gres, Spray dried tannin/spray dried phenolic dry mixtures to produce osb binders, Numéro de publication CA2323765 C (2009)
- 30- F. Bertaud, S. Tapin-Lingua A. Pizzi, P. Navarette, M. Petit-Conil, Characterisation of industrial barks for their tannin contents for further green-wood based adhesives applications, 2010, August 20 – COST FP0901-Hamburg,
- 31- F. Bertaud, S. Tapin-Lingua, A. Pizzi, P. Navarette and M. Petit-Conil Développement of green adhesives for fibreboard manufacturing, using tannins and lignin from pulp mill residues, *Cellulose Chem. Technol.*, 46 (7-8), 449-455 (2012),
- 32- G. Labat, J.M. Gaillard, P. Palos, A. Pizzi, B. Charrier, M. Badia, Programme FUI BEMA, panneaux fabriqués à base de résines PF à base de tannins (2008-2011)
- 33- FAIR-CT95-0137 : Wolfgang Heep, Reiner Höpcke, Detlef Krug, Jürgen Lang, Hans-Jürgen Sirch, Composition de liant comprenant du tannin condense et de l'alcool furfurylique et utilisations correspondantes, Numéro de publication WO 2006044431 A2 (2006) / Mark R. Stancliffe, Jorg Kroker, Composition de liant comprenant du tannin condense et de l'alcool furfurylique et utilisations correspondantes, Numéro de publication EP 1799625 A2 (2007)
- 34- Jan Gunschera, Volker Thole, Doreen Markewitz, Katrin Bokelmann, Thangaraj Selvam, Annett Halbhuber, Wood Material Product and Method for the Production Thereof, Numéro de publication US 20120108707 A1 (DE19704525) (2012)
- 35- Nakatani Masafumi, Pichelin Frederic, Tannin adhesive, woody composite material using the same, and method for producing the woody composite material, JP2006348271 (2006)
- 36- E. Kulvik, Chesnut wood tannin extract in plywood adhesives, *Adhesives Age*, 19 (3), pp. 19-21(1976)
- 37- H.M. Saayman, J.A. Oatley, Wood adhesives from wattle bark extract, *Forest Products Journal*, 26 (12), pp.27-33 (1976)
- 38- L. Zhao, B. Cao, F. Wang, Y. Yazaki, Chinese wattle tannin adhesives for exterior grade plywood, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 53 (1), pp 117-122 (1995)
- 39- S. Sowunmi, R.O. Ebewele, A.H. Conner, B.H. River, Fortified mangrove tannin-based plywood adhesives, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (3), pp. 577-584 (1996)
- 40- A.E. Marcos Santana, G.D. Melissa, Phenol formaldehyde plywood adhesives resins prepared with liquified bark of black wattle (*Acacia mearnsii*), *J. Wood Chem. Technol.* 16 (1), p. 1-19 (1996)
- 41- P.M. Stefani, C. Pena, R.A. Ruseckaite, J.C. Piter, L. Mondragon, Processing conditions analysis of Eucalyptus globulus plywood bonded with Phenol formaldehyde adhesives, *Bioressources Technology*, 99 (13), pp 5977-5980 (2008)
- 42- A.Moubarik, A. Allal, A. Pizzi, F. Charrier et B. Charrier, Preparation and mechanical characterisation of particuleboard made from maritime pine and glued with bio-adhesives based on cornstarch and tannins, *Maderas : Ciencia y Tecnologia*, Vol 12, Issue 3, 2010, p.189-187.
- 43- P. Navarrete, A. Pizzi, H. Pasch, K. Rode, L. Delmotte, Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol 27, issue 22, 2013, p 2462-2479.
- 44- Leslie, Gordon WINGHAM, A tannin, aldehyde, amino, amino compound-based resin composition and its use as a binding agent for composite wood products, Numéro de publication PCT/AU2003/001712, WO2004058843 (2004)
- 45- Kronospan Technical Company Ltd., Engomi, Method for producing fibre board with a reduced emission of formaldehyde with thermal stabilisers added to the resin prior to pressing and heating especially products such as tannin or resorcin or phenol or melamine, Numéro de publication, DE 20313424 U1 (2004)
- 46- C. Cremonini, Improvement of PMUF adhesives performance for fireproof plywood, *Holz als Roh –und Werkstoff*, 54 (1), pp. 43-47 (1996).

- 47- S. Kim, G.J. Kim, H.S. Kim, H.H. Lee, Effect of bio-scavengers on the curing behavior and bonding properties of melamine-formaldehyde resins, *Marcromolecular Materials and Engineering*, 291 (9), pp 1027-1034 (2006)
- 48- S. Kim, Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TOVC emission, *Bioresource Technology* 100 (2), pp 744-748 (2008)
- 49- A. Pizzi, Natural tannins for cold-setting wood adhesives, *Polymeric Materials Science and Engineering, Processing of the ACS Division of Polymeric Material*, 52, pp 251-255 (1985)
- 50- R.W. Hemingway, J.J. Karchesy, Chemistry and significance of condensed tannins, Eds R.W. Hemingway, J.J. Karchesy, Plenum Press, New York (1989).
- 51- R.E. Kreibich, R.W. Hemingway, Condensed tannin-resorcinol adducts in laminating adhesives, *Forest Products Journal*, 35 (3), pp 23-25 (1985)
- 52- R.E. Kreibich, R.W. Hemingway, Tannin based adhesives for finger jointing wood, *ACS Symposium Series* (385), pp 203-216 (1989).
- 53- R.W. Hemingway, R.E. Kreibich, G.W. McGraw, P.E. Lasko, Reactions of condensed tannins related to the development of cold-setting phenolic resins, *Tappi Research & Development Conference (Raleigh) Proceedings*, pp 163-167 (1986).
- 54- K. Li, X. Geng, Investigation of formaldehyde-free wood adhesives from kraft lignin and a polyaminoamide-epichlorohydrin resin, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18 (4), pp 427-439 (2004)
- 55- Andreas Dr. Ferencz, Thomas Dr. Huver, Rainer Dr. New Berlin Schönfeld, A single- or multicomponent polyurethane composition containing polyisocyanate and tannin as contact adhesive useful as a surface coating material and as a contact adhesive in a polyurethane-containing surface coating material, Numéro de publication DE 10333958 A1 (2004)
- 56- G.A. Amaral-Labat, A. Pizzi, A.R. Goncalves, A. Celzard, S. Rigolet, G.J.M. Rocha, Environment friendly soy flour-based resins without formaldehyde, *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (1), pp 624-632 (2008)
- 57- G. Nakanishi, T. Okamoto, M. Takatani, Thermosetting adhesive based on tannin and poly(N-Hydroxymethyl Acrylamide), *Journal of Adhesion*, 84 (7), pp 638-652 (2008)
- 58- H.M. Saayman, C.H. Brown, Wattle-based tannin starch adhesives for corrugated containers, *Forest Products Journal* 27 (4), pp 21-25 (1977)
- 59- Kuo Cheng Shen, Adhesive composition, Numéro de publication WO 1998037148 A3 (1998).
- 60- Green News Techno, N°65, 25 mai 2012; Brevet N° 2 942 234 (dépôt 17.02.09), Procédé d'obtention d'un agro matériau notamment agro liant ou agro composites et agro matériau obtenu par un tel procédé (Queneudec T Kint Michèle et Hhazma Mahoud, Université de Picardie Jules Verne, SIPDEM).
- 61- Programme COLACRY, (FCBA, ARKEMA, COATEX, GARNICA PLYWOOD et LERMAB). Colle acrylique biosourcée pour l'industrie du panneau, ADEME, (2009-2012).
- 62- Extraction et Analyse de polyphénols de marcs de raisin, Youcef KIRECHE, Nicolas BROSSE, LERMAB, Union Nationale de Groupements de Distillateurs d'Alcool, 03/09/2012
- 63- Fiorelli J., Curtolo D.D., Barrero N.G., Savastano Jr.H., Pallone E.A. Johnson R., Particule composite based on coconut fiber and castor oil polyurethane adhesive : An eco-efficient product, *Industrial Crops and Products*, vol 40, pp. 69-75.
- 64- Bisanda ETN, Ogola W.O., Tesha J.V., Characterisation of tannin resin blends for particule board application, *Cement and Concrete Composites*, 2003, vol 25, N°6, pp. 593-598.
- 65- Valenzuela J, Von Leyser, A. Pizzi, Westermeyer C., Gorrini B., Industrial production of pine tannin-bonded particuleboard and MDF, *European Journal of Wood and Wood Products*, 2012, vol. 70, N°5, pp. 735-740.
- 66- NF EN 312 – "panneaux de particules – exigences", 2010.
- 67- M. Vidal, E. Vergara, M. Nunez, A. Ballerini, E. Ramirez, Evaluation of Lupin Flour (LF)-bonded adhesive for making sustainable wood materials, *Society of wood materials, Society of Wood Science and Technology*, Geneva, Switzerland, October 11-15, 2010. <http://www.swst.org/meetings/AM10/ppts/Vidal.pdf>
- 68- Valenzuela J., von Leyser E, Pizzi A ; Westermeyer C, Gorrini B (2012) Industrial production of pine tannin-bonded particuleboard and MDF. *European Journal of Wood and Wood Product* 70:735-740
- 69- Hongli Zhua, Yuanyuan Lib, Bert Petterssona, Liming Zhanga, Mikael Lindströma & Gunnar Henrikssona, Technical soda lignin dissolved in urea as an environmental friendly binder in wood fiberboard, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, Volume 28, Issue 5, pp. 490-498

- 70-Yuan, Y., Guo, M., and Liu, F., Preparation and evaluation of green composites using modified ammonium lignosulfonate and polyethylenimine as a binder, *BioResources*, 2014, vol. 9, n°1, pp. 836-848.
- 71-Dr. Markus Euring, Martin Rühl, Nina Ritter, Ursula Kües and Alireza Kharazipour, Laccase mediator systems for eco-friendly production of medium-density fiberboard (MDF) on a pilot scale: Physicochemical analysis of the reaction mechanism, *Biotechnology Journal*, 2011, Vol. 6, n° 10, pp. 1253–1261

