

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 22063

(13) С1

(46) 2018.08.30

(51) МПК

*D 21F 11/00* (2006.01)

*D 21H 21/20* (2006.01)

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУМАГИ

(21) Номер заявки: а 20150683

(22) 2015.12.30

(43) 2017.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павлович; Коваль Виктор Витальевич; Черная Наталья Викторовна; Флейшер Вячеслав Леонидович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1647066 A1, 1991.

SU 679680, 1979.

SU 971968, 1982.

SU 1622475 A1, 1991.

SU 1276706 A1, 1986.

UA 7392 U, 2005.

RU 2384661 C2, 2010.

SU 69879, 1947.

ВУРАСКО А.В. и др. Технология получения, обработки и переработки бумаги и картона. - Екатеринбург, 2011. - С. 54-62, 89-94.

CN 102953295 A, 2013.

(57)

Способ получения бумаги, включающий приготовление целлюлозной суспензии, введение в нее влагопрочной добавки, отлив бумажного полотна, прессование и сушку бумажного листа, отличающийся тем, что в качестве влагопрочной добавки используют продукт, полученный конденсацией при температуре 60-100 °С, рН 8-11 в течение 20-120 мин меламина, карбамида, дифенилолпропана и формальдегида, взятых в мольном соотношении 1:(0,1-3,0):(0,1-3,0):(2,0-8,0), влагопрочную добавку вводят в количестве 0,01-10,00 % от массы абсолютного сухого целлюлозного волокна, в целлюлозную суспензию дополнительно вводят в качестве электролита водорастворимые соли алюминия или полиоксиалюминий хлорид в количестве 3-30 % от массы влагопрочной добавки, а бумажный лист дополнительно термообработывают при 115-130 °С в течение 0,5-1,5 мин.

Изобретение относится к целлюлозно-бумажной промышленности, а именно к способу получения бумаги.

Известна композиция для изготовления бумаги, содержащая целлюлозное волокно, катионный полимер, фенольную смолу и полиэтиленоксид. Расход катионного полимера и фенольной смолы составляет 0,05-10 кг, а полиэтиленоксида - 5-500 г на 1 т сухих волокон [1]. Недостатками способа являются токсичность и низкая степень удержания фенольной смолы в композиции бумаги.

Известен состав для поверхностной обработки целлюлозосодержащих материалов, включающий модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер, натриевую соль

карбоксиметилцеллюлозы, катионный крахмал или меламина [2]. Недостатком способа является низкая прочность бумаги - ее разрывная длина составляет 3300-4800 м.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ изготовления бумаги, включающий приготовление волокнистой суспензии, введение в суспензию влагопрочной добавки - меламина-формальдегидной смолы в количестве 1-2 % от массы абсолютно сухого волокна, отлив бумажного полотна, прессование и сушку бумажного листа [3]. Недостатками способа являются токсичность меламина-формальдегидной смолы, ее недостаточная жизнеспособность [4], низкая степень удержания смолы в структуре бумаги, недостаточная прочность бумаги в сухом и влажном состояниях [5].

Задача изобретения - снижение токсичности влагопрочной добавки, увеличение времени ее жизнеспособности, повышение степени удержания добавки в бумажном листе, повышение прочности бумаги в сухом и влажном состояниях.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения бумаги, включающем приготовление целлюлозной суспензии, введение в нее влагопрочной добавки, отлив бумажного полотна, прессование и сушку бумажного листа, в качестве влагопрочной добавки используют продукт, полученный конденсацией при температуре 60-100 °С, рН 8-11 в течение 20-120 мин меламина, карбамида, дифенилолпропана и формальдегида, взятых в мольном соотношении 1:(0,1-3,0):(0,1-3,0):(2,0-8,0), влагопрочную добавку вводят в количестве 0,01-10,00 % от массы абсолютно сухого целлюлозного волокна, в целлюлозную суспензию дополнительно вводят в качестве электролита водорастворимые соли алюминия или полиоксиалюминий хлорид в количестве 3- 30 % от массы влагопрочной добавки, а бумажный лист дополнительно термообработывают при температуре 115-130 °С в течение 0,5-1,5 мин.

Влагопрочную добавку получают совместной конденсацией меламина, карбамида, дифенилолпропана и формальдегида. Положительно заряженные аминогруппы меламина обеспечивают хорошую сорбцию и удержание продукта конденсации на отрицательно заряженных волокнах целлюлозы. Амидные группы карбамида обеспечивают получение водорастворимого продукта, неограниченно смешивающегося с водой. Анионные (фенольные) группы дифенилолпропана взаимодействуют с катионами алюминия водорастворимых солей алюминия с образованием укрупненных флокулов, хорошо удерживаемых в бумажном полотне. Метилольные группы, образующиеся при взаимодействии формальдегида с меламином, карбамидом и дифенилолпропаном, химически взаимодействуют с молекулами целлюлозы, обеспечивая высокую прочность бумаги в сухом и мокром состояниях.

Мольное соотношение меламина, карбамида, дифенилолпропана и формальдегида выбрано из условия получения продукта высокого качества. При снижении мольного соотношения меламина и карбамида менее 0,1, получается продукт ограниченно растворимый в воде. При увеличении мольного соотношения более 3,0 получается бумага с низкой прочностью во влажном состоянии.

При снижении мольного соотношения меламина и дифенилолпропана менее 0,1 не обеспечивается флокуляция и высокая степень удержания продукта конденсации в бумажном полотне. При увеличении мольного соотношения более 3,0 получается продукт, имеющий "жесткую" структуру, снижающий качество бумаги по показателю "сопротивление излому, ч.д.п."

Формальдегид обеспечивает "сшивку" молекул меламина, карбамида, дифенилолпропана с образованием олигомерного продукта и его химическое взаимодействие с молекулами целлюлозы. При снижении мольного соотношения меламина и формальдегида менее 2,0 не образуется олигомерного продукта. При увеличении мольного соотношения более 8,0 часть формальдегида остается в свободном состоянии, что приводит к повышению токсичности влагопрочной добавки.

## BY 22063 C1 2018.08.30

Условия проведения реакции получения влагопрочной добавки выбраны из условий получения продукта высокого качества. При снижении температуры менее 60 °С не обеспечивается полное растворение меламина и дифенилолпропана, что приводит к получению водонерастворимого продукта. Верхний интервал температуры (100 °С) связан с температурой кипения реакционной смеси.

Для обеспечения полной растворимости дифенилолпропана в реакционной смеси и протекания реакции в гомогенной среде реакцию проводят при pH 8-11. При pH меньше 8 не обеспечивается гомогенность среды, что приводит к получению нерастворимого в воде продукта. При pH выше 11 скорость реакции получения влагопрочной добавки чрезмерно высока, что не позволяет управлять процессом ее получения.

Время получения влагопрочной добавки связано с температурой и величиной pH. При снижении времени менее 20 мин не происходит полного взаимодействия между компонентами и не образуется влагопрочная добавка. При увеличении времени более 120 мин получается продукт высокой вязкости и с ограниченной растворимостью в воде.

Расход влагопрочной добавки (0,01-10,00 % от массы абсолютно сухого волокна) выбран из условия получения бумаги высокого качества. При расходе менее 0,01 % не обеспечивается упрочняющий эффект. При расходе более 10 % получается жесткая бумага с низкими показателями качества по показателю "сопротивление излому, ч.д.п."

Электролит (водорастворимые соли алюминия или полиоксиалюминий хлорид) взаимодействует с фенольными группами влагопрочной добавки с образованием флокул, что обеспечивает их удержание в бумажном листе и получение бумаги с высокими показателями прочности в сухом и мокром состояниях.

Расход электролита (3-30 % от массы влагопрочной добавки) связан с мольной долей дифенилолпропана, используемого для получения влагопрочной добавки. При расходе электролита менее 3 % не происходит перезарядка продукта конденсации и его удержание на волокнах целлюлозы, что приводит к получению бумаги низкого качества. Увеличение расхода электролита более 30 % от массы влагопрочной добавки не приводит к улучшению качества бумаги и ведет к перерасходу электролита.

В процессе сушки бумажного листа происходит химическое взаимодействие метильных групп влагопрочной добавки с молекулами целлюлозы. Для более глубокого протекания реакции бумажный лист подвергают термообработке при температуре 115-130 °С в течение 0,5-1,5 мин. При температуре меньше 115 °С и времени менее 0,5 мин не полностью протекает реакция между молекулами целлюлозы и влагопрочной добавкой. Увеличение температуры прогрева более 130 °С и времени выше 1,5 мин приводит к чрезмерной "сшивке" молекул влагопрочной добавки и получению "жесткой" бумаги с низкими показателями качества по показателю "сопротивление излому, ч.д.п.". Способ поясняется следующими примерами.

### **Пример 1.**

Стадия А - получение влагопрочной добавки.

В реакционную колбу объемом 0,5 дм<sup>3</sup>, оборудованную мешалкой и обратным холодильником, заливают 166 г формалина концентрацией 36 %, что составляет 60 г формальдегида или 2 моля. Затем включают мешалку, в колбу засыпают 63 г меламина (0,5 моля), 114 г дифенилолпропана (0,5 моля), 30 г карбамида (0,5 моля) и заливают 40 г 20 %-ного раствора гидроокиси натрия. Смесь перемешивают до полного растворения компонентов. Величину pH смеси доводят до 9,0 раствором гидроокиси натрия. Состав нагревают до 80 °С и выдерживают при перемешивании в течение 80 мин, а затем охлаждают до 20 °С. По окончании реакции получают 410 г продукта конденсации.

Условия получения влагопрочной добавки и ее состав приведены в табл. 1.

Стадия Б - получение бумаги.

Готовят целлюлозную суспензию из смеси 80 % сульфатной хвойной и 20 % сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины. Целлюлозную суспензию размалывают

## ВУ 22063 С1 2018.08.30

на лабораторном ролле до 60°ШР. В размолотую целлюлозную суспензию вводят 2 % влагопрочной добавки, полученной по условиям стадии А и 0,4 % полиоксиалюминия хлорида (ПОАХ) от массы абсолютно сухих волокон. Бумажную массу перемешивают на лабораторной мешалке в течение 1 мин. Из полученной массы изготавливают образцы бумаги массой  $80 \pm 2$  г/м<sup>2</sup> на листоотливном аппарате "Rapid-Ketten". Степень удержания влагопрочной добавки в бумажном листе составляет 95 %.

Обезвоживание целлюлозной суспензии и формирование структуры бумажного листа проводят при температуре 100-105 °С. После чего проводят термообработку бумажного листа при температуре 125 °С в течение 1,0 мин.

Полученные образцы бумаги подвергают кондиционированию при стандартных условиях в течение 1-х суток. После чего их испытывают и определяют следующие показатели:

прочность на разрыв в сухом и во влажном состоянии;

сопротивление излому;

впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб<sub>30</sub>).

По результатам испытаний рассчитывают разрывную длину и влагопрочность бумаги.

Условия получения бумаги приведены в табл. 2, а показатели ее качества - в табл. 3.

**Примеры 2-4** выполнены аналогично условиям примера 1, но при других расходах реагентов на стадии А.

**Примеры 5-7** выполнены аналогично условиям примера 1, но при других условиях получения бумаги.

**Пример 8** (контрольный) выполнен по условиям прототипа.

Стадия А - получение влагопрочной добавки. Получают меламино-формальдегидную смолу по условиям [4]. Условия получения добавки и ее состав приведен в табл. 1.

Стадия Б - получение бумаги. Выполняется аналогично условиям примера 1, но стадию термообработки бумажного полотна не проводят.

Условия получения бумаги приведены в табл. 2, а показатели ее качества - табл. 3.

Реализация предлагаемого способа позволяет получить упрочняющую добавку с низким содержанием формальдегида, высокой степенью удержания в бумажном листе и производить бумагу с высокой прочностью в сухом и влажном состояниях.

Предлагаемое изобретение может быть использовано на филиале "Красная Звезда" ОАО "Светлогорский ЦКК", ОАО "Бумажная фабрика "Спартак" и других предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности.

Таблица 1

**Условия получения влагопрочной добавки, ее состав и качество**

№ примера	Мольное соотношение компонентов				Условия получения добавки			Состав и качество добавки			
	меламин	карбамид	дифенилол-пропан	формальдегид	температура, °С	рН	время, мин	содержание свободного формальдегида, %	содержание сухих веществ, %	вязкость условная, с	срок хранения, сут
1	1,0	1,0	1,0	4,0	80	9,0	80	0,02	64,2	46	45
2	1,0	0,5	3,0	6,0	100	11,0	20	0,03	62,4	105	35
3	1,0	0,1	2,0	3,5	90	10,5	60	0,01	61,7	94	30
4	1,0	3,0	0,1	5,0	85	8,5	120	0,12	58,7	37	60
5	1,0	1,0	1,0	4,0	85	9,5	70	0,07	65,4	55	50
6	1,0	1,0	1,0	4,0	80	9,0	70	0,05	64,1	65	55
7	1,0	1,0	1,0	4,0	60	10,0	120	0,25	64,4	48	65
8 (прототип)	1,0	0,35		2,78	80-90	8,8	240	1,4	38,1	13	15

Таблица 2

**Условия получения бумаги**

№ примера	Состав волокнистого сырья, %	Расход влагопрочной добавки, % от а.с. целлюлозы	Электролит		Степень удержания добавки, %
			вид	расход от добавки, %	
1	целлюлоза хвойная - 80 % целлюлоза лиственная - 20 %	2,0	ПОАХ	20,0	95
2	то же	2,0	ПОАХ	20,0	87
3	-/-	2,0	ПОАХ	20,0	85
4	-/-	2,0	ПОАХ	20,0	75
5	-/-	6,0	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30,0	88
6	-/-	10,0	AlCl <sub>3</sub>	30,0	92
7	-/-	0,1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,0	52
8 (прототип)	целлюлоза хвойная - 80 % целлюлоза лиственная - 20 %	2,0	-	-	65

Примечание: ПОАХ - полиоксиалюминий хлорид.

Таблица 3

## Свойства бумаги

№ примера	Свойства бумаги					
	разрушающие усилие в сухом состоянии, Н	разрушающие уси- лие во влажном со- стоянии, Н	разрывная длина, м	влагопрочность, %	впитываемость при одностороннем сма- чивании (Кобб <sub>30</sub> ), г/м <sup>2</sup>	сопротивление изло- му, ч.д.п.
1	82	23	6760	28,0	63	257
2	94	37	7750	39,3	38	234
3	74	25	6200	33,8	45	236
4	81	19	6640	23,4	84	284
5	85	37	6930	43,5	48	228
6	95	42	7740	44,2	45	232
7	66	12	5350	18,2	125	267
8 (прототип)	62	14	5170	22,5	65	226

# **ВУ 22063 С1 2018.08.30**

Источники информации:

1. Патент РФ 2317361, 2008.
2. Патент РФ 2342478 С1, 2007.
3. А.с. СССР 1647066 А1, 1991 (прототип).
4. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. - М.: Лесная пр-ть, 1987. - С. 132-135.
5. Трухтенкова Н.Е. Бумага для производства декоративных облицовочных материалов. - М.: Лесная пр-ть, 1990. - С. 144-148.