

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23441**

(13) **С1**

(46) **2021.06.30**

(51) МПК

D 21H 17/50 (2006.01)

C 08G 12/12 (2006.01)

C 08G 12/40 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ДОБАВКИ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БУМАГИ**

(21) Номер заявки: а 20180530

(22) 2018.12.22

(43) 2020.08.30

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

(72) Авторы: Флейшер Вячеслав Леонидович; Черная Наталья Викторовна; Шишаков Евгений Павлович; Чернышева Тамара Владимировна (ВУ)

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

(56) НИКОЛАЙЧИК И.В. и др. Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия. Материалы Международной научно-технической конференции. - Минск: БГТУ. - 2017. - С. 110-114.

ЖОЛНЕРОВИЧ Н.В. и др. Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов. Материалы Международной научно-технической конференции. - Минск: БГТУ, 2015. - С. 390-392.

SU 1468997 A1, 1989.

CN 103910843 B, 2016.

RU 2249015 C2, 2005.

(57)

Способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги, заключающийся в том, что проводят четырехстадийный синтез карбамидоформальдегидокапролактамовой смолы, при этом на первой стадии проводят конденсацию карбамида и формальдегида при их мольном соотношении 1,0:(2,3-3,1), рН 7,5-8,5, температуре 88-92 °С в течение 10-20 мин, на второй стадии снижают рН до 4,6-5,2 и проводят конденсацию в течение 60-90 мин, на третьей стадии повышают рН до 7,5-8,0, вносят дополнительную порцию карбамида до мольного соотношения карбамид : формальдегид, равного 1,0:(1,7-2,2), и проводят конденсацию при температуре 60-70 °С в течение 20-40 мин, на четвертой стадии вносят капролактam в количестве 0,08-0,20 моль на 1 моль общего карбамида и проводят конденсацию в течение 20-40 мин при температуре 60-70 °С.

Изобретение относится к химической и целлюлозно-бумажной промышленности и может быть использовано для производства писчих и технических видов бумаги.

Известен способ получения карбамидоформальдегидной смолы, включающий конденсацию карбамидоформальдегидного концентрата с первой порции карбамида при мольном соотношении карбамида и формальдегида, равном 1,0:(1,9-2,1), при температуре 90-92 °С в течение 10 мин в присутствии буферной добавки - кубового остатка моноэтаноламидной

ВУ 23441 С1 2021.06.30

ВУ 23441 С1 2021.06.30

очистки производства аммиака в количестве 0,02-0,3 %, подкисление реакционной смеси, конденсацию реакционной смеси с дополнительной порцией карбамида при мольном соотношении карбамид: формальдегид, равном 1,0:(1,67-1,86), охлаждение смолы до температуры 32-44 °С с последующей ее модификацией 2-4 % амина от массы карбамидоформальдегидного концентрата. В качестве амина используют водный раствор аммиака или капролактама [1].

Недостатком способа является низкая предельная смешиваемость смолы с водой, составляющая 1:(2-4), что значительно затрудняет использование смолы при производстве бумаги.

Известна бумажная масса для изготовления технических видов бумаги, содержащая в расчете на 1 т бумаги 970,8-988,2 кг волокнистого полуфабриката, 0,8-1,2 кг эмульсии алкилкетена, 6,0-8,0 кг катионного крахмала и 5,0-20,0 кг карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного лактамом ϵ -аминокапроновой кислоты [2].

Способ получения карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного лактамом ϵ -аминокапроновой кислоты, в патенте не приведен.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения карбамидоформальдегидной смолы, включающий конденсацию карбамида и карбамидоформальдегидного концентрата в водной среде с переменной кислотностью при начальном мольном соотношении карбамида и формальдегида, равном 1,0:(2,0-2,2), в присутствии по меньшей мере одного модификатора, выбранного из группы, включающей триэтаноламин, поливиниловый спирт, капролактан, вводимого в количестве соответственно 0,4-0,5, 1,3-1,4, 10,0-21,9) в расчете на общий карбамид при рН 7,3-6,0 и температуре 80-95 °С в течение 30-35 мин, внесение в реакционную смесь кислотного катализатора - водного раствора уксусной или серной кислоты до достижения рН 4,0-5,0, повторное подщелачивание реакционной смеси до рН 7,0-8,0 водным раствором едкого натра, снижение температуры до 65-75 °С, дополнительное внесение карбамида до мольного соотношения карбамида и формальдегида, равного 1,0:(1,14-1,40), доконденсацию реакционной смеси при температуре 55-60 °С в течение 30-35 мин с последующим введением стабилизатора, выдержкой смеси при температуре 55-60 °С в течение 30-35 мин и охлаждение полученного продукта до температуры 20-30 °С [3].

Недостатком полученной смолы является ее ограниченная смешиваемость с водой (1:2), что затрудняет ее использование при производстве бумаги.

Цель изобретения - получение карбамидоформальдегидокапролактамовой упрочняющей добавки, неограниченно смешивающейся с водой и пригодной для получения писчих и технических видов бумаги.

Поставленная цель достигается тем, что способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги включает четырехстадийный синтез карбамидоформальдегидокапролактамовой смолы, при этом на первой стадии проводят конденсацию карбамида и формальдегида при их мольном соотношении 1,0:(2,3-3,1), рН 7,5-8,5, температуре 88-92 °С в течение 10-20 мин, на второй стадии снижают рН до 4,6-5,2 и проводят конденсацию в течение 60-90 мин, на третьей стадии повышают рН до 7,5-8,0, вносят дополнительную порцию карбамида до мольного соотношения карбамид : формальдегид, равного 1,0:(1,7-2,2), и проводят конденсацию при температуре 60-70 °С в течение 20-40 мин, на четвертой стадии вносят капролактан в количестве 0,08-0,20 моль на 1 моль общего карбамида и проводят конденсацию в течение 20-40 мин при температуре 60-70 °С.

Проведение конденсации карбамида, формальдегида и капролактама в четыре стадии в среде с переменной кислотностью и при повышенной температуре позволяет получить продукт, неограниченно растворимый в воде и пригодный для производства писчих и технических видов бумаги.

На первой стадии проводят конденсацию карбамида и формальдегида при их мольном соотношении 1,0:(2,3-3,1), рН 7,5-8,5, температуре 88-92 °С в течение 10-20 мин.

ВУ 23441 С1 2021.06.30

Условия проведения первой стадии конденсации связаны с необходимостью получения ди- и триметилольных производных карбамида, хорошо растворимых в воде и обладающих высокой реакционной способностью.

Мольное соотношение карбамида и формальдегида на первой стадии, равное 1,0:(2,3-3,1), обеспечивает получение ди- и триметилольных производных карбамида.

При снижении мольного соотношения меньше 1,0:2,3 образуется, главным образом, монометилолмочевина, недостаточно стойкая при хранении и не обладающая клеящими свойствами.

При увеличении мольного соотношения больше 1,0:3,1 значительная часть формальдегида остается в свободном состоянии, что приводит к получению упрочняющей добавки с высоким содержанием свободного формальдегида.

Стадию образования ди- и триметилолмочевин проводят в щелочной среде при рН 7,5-8,5.

При снижении рН меньше 7,5 преобладает реакция конденсации метилолмочевин между собой, при этом значительная часть карбамида и формальдегида остается в свободном состоянии.

При увеличении рН выше 8,5 свободная щелочь, присутствующая в реакционной массе, вызывает диспропорционирование формальдегида с образованием метилового спирта и солей муравьиной кислоты.

Температура (88-92 °С) и время (10-20 мин) конденсации карбамида и формальдегида на первой стадии выбраны из условий получения продукта высокого качества.

При снижении температуры менее 88 °С или времени менее 10 мин не происходит полного взаимодействия карбамида и формальдегида, и часть исходных веществ остается в готовом продукте, что снижает его качество.

При повышении температуры более 92 °С или увеличении времени более 20 мин происходит глубокая конденсация, что в последующем приводит к получению готового продукта, ограниченно растворимого в воде.

На второй стадии снижают рН до 4,6-5,2 и проводят конденсацию в течение 60-90 мин. При этом температуру конденсации на второй стадии не изменяют. Проведение второй стадии конденсации в кислой среде при рН 4,6-5,2 приводит к образованию олигомеров, обладающих высокими клеящими и упрочняющими свойствами.

При повышении величины рН выше 5,2 значительно замедляется реакция поликонденсации, что приводит к снижению качества конечного продукта. При снижении рН менее 4,6 реакция поликонденсации значительно ускоряется, что затрудняет управление процессом и может привести к образованию "козлов", вызывающих поломку оборудования.

Время проведения реакции на второй стадии (60-90 мин) связано с получением продукта высокого качества. При снижении времени менее 60 мин не полностью проходит реакция получения олигомеров, что приводит к снижению качества упрочняющей добавки. При увеличении времени конденсации на второй стадии больше 90 мин образуется продукт с ограниченной растворимостью в воде, что также приводит к снижению качества упрочняющей добавки.

Реакция взаимодействия между карбамидом и формальдегидом является обратимой, вследствие чего часть формальдегида остается в свободном состоянии. Для связывания остаточного формальдегида вводят дополнительную порцию карбамида и проводят третью стадию конденсации.

При введении дополнительной порции карбамида мольное соотношение карбамид : формальдегид снижается до 1,0:(1,7-2,2).

При снижении мольного соотношения меньше 1,0:1,7 образуется продукт, имеющий невысокое содержание метилольных групп, обладающих клеящими свойствами, и, следовательно, не способный обеспечить получение качественной бумаги.

ВУ 23441 С1 2021.06.30

При увеличении мольного соотношения карбамид : формальдегид больше 1,0:2,2 часть формальдегида остается свободной, что приводит к повышенной токсичности упрочняющей добавки.

Реакция конденсации на третьей стадии протекает в слабощелочной среде при рН 7,5-8,0, температуре 60-70 °С в течение 20-40 мин. Более "мягкие" условия на третьей стадии конденсации связаны с тем, что на первой и второй стадии конденсации образовались олигомеры, обладающие высокой реакционной способностью.

При снижении температуры ниже 60 °С и времени меньше 20 мин часть дополнительно внесенного карбамида остается в свободном состоянии, что приводит к снижению качества упрочняющей добавки.

При увеличении температуры более 70 °С и времени больше 40 мин образуется продукт, ограниченно растворимый в воде.

На четвертой стадии синтеза в реакционную смесь вносят капролактамы в количестве 0,08-0,20 моль на 1 моль общего карбамида. В условиях слабощелочной среды и при повышенной температуре происходит раскрытие лактамного цикла капролактама и взаимодействие образующейся аминокaproновой кислоты с карбамидоформальдегидными олигомерами, полученными после третьей стадии конденсации. В результате образуется продукт, неограниченно растворимый в воде и пригодный для изготовления бумаги.

Количество капролактама выбрано из условия получения продукта высокого качества.

При снижении количества капролактама меньше 0,08 моль на 1 моль общего карбамида получается продукт, ограниченно растворимый в воде.

При увеличении количества капролактама больше 0,20 моль получается продукт с низким содержанием метилольных групп, что приводит к снижению прочностных свойств добавки.

Температура и величина рН на четвертой стадии конденсации остаются такими же, как и на третьей стадии.

Время конденсации на четвертой стадии (20-40 мин) выбрано из условия получения продукта высокого качества.

При снижении времени менее 20 мин часть капролактама и аминокaproновой кислоты остается в свободном состоянии, что приводит к снижению качества упрочняющей добавки.

Увеличение времени конденсации более 40 мин не приводит к повышению качества упрочняющей добавки.

Изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1.

В трехгорлую колбу объемом 0,5 дм³, оборудованную мешалкой и обратным холодильником, заливают 240,0 г карбамидоформальдегидного концентрата, содержащего 25,2 % карбамида и 60,4 % формальдегида. Количество карбамида составляет 60,5 г (1,01 моль), а формальдегида - 145,0 г (4,83 моль). Для снижения вязкости реакционной среды в колбу заливают 80,0 г воды. Полученную смесь перемешивают до однородного состояния, а затем добавляют 10 %-ный раствор гидроокиси натрия до достижения рН 8,0±0,1. В полученную смесь засыпают 43,2 г карбамида (0,72 моль). Мольное соотношение карбамид : формальдегид в полученной реакционной смеси составляет 1,0:2,8. Смесь нагревают при перемешивании до температуры 90±1 °С и выдерживают при этой температуре в течение 15 мин. Затем в реакционную смесь вливают 20 %-ный раствор хлористого аммония при снижении величины рН до 4,8±0,1. Подкисленную реакционную массу выдерживают при перемешивании в течение 70 мин. По истечении указанного времени реакционную массу повторно нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроокиси натрия до рН 7,9±0,1, а затем в нее засыпают 41,0 г карбамида (0,683 моль). Мольное соотношение карбамид : формальдегид на этой стадии составляет 1,0:2,0. В результате эндотермического эффекта растворения карбамида температура реакционной смеси снижается до 73 °С. Реакционную смесь

ВУ 23441 С1 2021.06.30

дополнительно охлаждают до температуры 65 ± 1 °С и выдерживают при этой температуре в течение 30 мин. Затем в реакционную смесь вносят 28,0 г капролактама (0,247 моль) и проводят конденсацию в течение 30 мин. По истечении указанного времени полученный продукт охлаждают до температуры 20 ± 2 °С и сливают в приемник. В результате проведенного синтеза получают 436 г продукта. После стабилизации в течение 1 сут готовая смола имеет следующие показатели: условная вязкость - 27 с по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм), содержание сухих веществ - 66,5 %, содержание формальдегида - 0,26 %, смешиваемость с водой неограниченная.

Пример 2.

В колбу объемом 0,5 дм³ заливают 200,0 г формалина, содержащего 37,6 % формальдегида (75,2 г, 2,50 моль). Формалин нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроксида натрия до рН $8,4 \pm 0,1$. В нейтрализованный формалин засыпают 60,0 г (1,00 моль) карбамида. Смесь нагревают до температуры 90 ± 1 °С и выдерживают в течение 20 мин. Для подкисления реакционной смеси на второй стадии используют 40 %-ный раствор уксусной кислоты. После снижения рН до $5,0 \pm 0,1$ реакционную смесь выдерживают в течение 50 мин. На третьей стадии повышают рН до величины $7,7 \pm 0,1$, используя 10 %-ный раствор гидроксида натрия, и вносят 23,5 г карбамида (0,380 моль). Мольное соотношение карбамид : формальдегид на третьей стадии конденсации составляет 1,0:1,80. Реакционную смесь охлаждают до температуры 68 ± 1 °С и выдерживают при этой температуре в течение 25 мин. Затем в реакционную смесь вносят 20,0 г капролактама (0,177 моль) и проводят конденсацию в течение 25 мин. Полученный продукт охлаждают до температуры 25 ± 2 °С и сливают в приемник. После стабилизации в течение 1 сут. готовая смола имеет следующие показатели: условная вязкость - 38 с, содержание сухих веществ - 52,8 %, содержание формальдегида - 0,16 %, смешиваемость с водой неограниченная.

Примеры 3-8 выполнены аналогично условиям примера 1, но при граничных условиях синтеза смолы.

Примеры 9-13 выполнены аналогично условиям примера 2, но при запредельных условиях синтеза смолы.

Условия получения упрочняющей добавки приведены в табл. 1, а ее состав и свойства - в табл. 2.

Пример 14.

Данный пример иллюстрирует возможность применения смолы, полученной по условиям примера 1, в качестве упрочняющей добавки при производстве мешочной бумаги.

В гидроразбиватель помещают 30,0 г макулатуры марки МС-6Б и заливают 1500 см³ водопроводной воды. Полученную смесь перемешивают в течение 15 мин до получения однородной волокнистой суспензии. Степень помола суспензии составляет 38°ШР. К полученной суспензии добавляют 15,0 г 1 %-ного раствора смолы, полученной по условиям примера 1, 1,0 г таллового масла и 2,0 г 10 %-ного раствора сульфата алюминия. Расход смолы составляет 5 кг/т макулатуры.

Из приготовленной бумажной массы на листоотливном аппарате модели "Rapid-Ketten" изготавливают образцы бумаги массой 70 ± 3 г/м². Изготовленные образцы бумаги имеют следующие показатели: разрывное усилие в сухом состоянии - 48 Н, разрывное усилие во влажном состоянии - 12 Н, впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб₆₀) - 20 г/м², влагопрочность - 25,0 %, абсолютное сопротивление продавливанию - 900 мН, удлинение при растяжении - 3,8 %. Полученная бумага удовлетворяет требованиям для мешочной бумаги марки В 70 ГОСТ 2228-81.

Пример 15.

Данный пример иллюстрирует возможность применения смолы, полученной по условиям примера 2, для изготовления бумаги для офисной техники.

В гидроразбиватель помещают 18,0 г сульфатной хвойной целлюлозы, 9,0 г сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины, 3,0 г каолина и заливают 1500 см³ водо-

ВУ 23441 С1 2021.06.30

проводной воды. Полученную смесь перемешивают в течение 15 мин до получения однородной суспензии. В полученную суспензию добавляют 18,0 г 1 %-ного раствора смолы, полученной по условиям примера 2, и 0,15 г дисперсии алкилкетена. Расход смолы составляет 6 кг на 1 т бумаги. Изготовленные образцы бумаги массой 70 ± 3 г/м² имеют следующие показатели: разрывное усилие - 52 Н, Кобб₆₀ - 30 г/м².

Для получения мелованной офисной бумаги готовят меловальную пасту. Для этого в смеситель объемом 0,5 дм³ помещают 150,0 г каолина, 150,0 см³ воды и 2,0 г 40 %-ного раствора полиакрилата натрия. Полученную смесь перемешивают в течение 15 мин до получения однородной суспензии. Затем в полученную суспензию заливают 20,0 г продукта, полученного по условиям примера 2, и массу повторно перемешивают в течение 10 мин. Приготовленную меловальную пасту с помощью шабера наносят на образцы полученной ранее бумаги при расходе пасты 10 ± 1 г/м². Сушку образцов бумаги проводят под горячим прессом при температуре 125 ± 2 °С в течение 1 мин. После сушки получают мелованную бумагу со следующими показателями: масса - 80,4 г/м², разрывное усилие в сухом состоянии - 36 Н, Кобб₆₀ - 22 г/м², непрозрачность - 95 %, белизна - 90 %, жесткость - 130 мН. Полученная бумага соответствует требованиям бумаги для офисной техники ГОСТ Р 58106-2018.

Пример 16.

Выполнен аналогично условиям примера 14, но с использованием карбамидоформальдегидной смолы, полученной по прототипу (пример 10 патента РФ 2249015).

Полученная бумага имеет следующие показатели: разрывное усилие в сухом состоянии - 34 Н, разрывное усилие во влажном состоянии - 2,0 Н, Кобб₆₀ - 80 г/м², влагопрочность - 5,8 %. Бумага указанного качества не соответствует требованиям для мешочной бумаги.

Пример 17.

Выполнен аналогично условиям примера 15, но с использованием карбамидоформальдегидной смолы, полученной по прототипу.

При приготовлении меловальной пасты произошла коагуляция смеси - получить мелованную бумагу не удалось.

Таким образом, заявленный способ получения упрочняющей добавки позволяет получить продукт, неограниченно смешивающийся с водой, обеспечивающий повышение прочности бумаги в сухом и влажном состоянии, пригодный для получения меловальной пасты, технических и писчих видов бумаги.

Использование нового продукта возможно на ОАО "Добрушская бумажная фабрика "Герой труда", ОАО "Бумажная фабрика "Спартак" и других предприятиях, производящих писчие и технические виды бумаги.

Таблица 1

Условия получения упрочняющей добавки

№ примера	Условия получения упрочняющей добавки по стадиям															
	Первая				Вторая				Третья				Четвертая			
	мольное соотношение	pH	температура, °C	время, мин	мольное соотношение	pH	температура, °C	время, мин	мольное соотношение	pH	температура, °C	время, мин	мольное соотношение	pH	температура, °C	время, мин
1	1:2,8:0	8,0	90	15	1:2,8:0	4,8	90	70	1:2,0:0	7,9	65	30	1:2,0:0,10	7,9	65	30
2	1:2,5:0	8,4	90	20	1:2,5:0	5,0	90	50	1:1,8:0	7,7	68	25	1:1,8:0,13	7,7	68	25
3	1:2,3:0	8,0	88	10	1:2,3:0	4,8	88	60	1:1,7:0	7,9	65	30	1:1,7:0,08	7,8	65	30
4	1:3,1:0	8,2	90	20	1:3,1:0	5,0	90	90	1:1,8:0	8,0	70	40	1:1,8:0,20	8,0	65	20
5	1:3,0:0	7,5	92	20	1:3,0:0	5,1	92	80	1:2,2:0	8,0	65	30	1:2,2:0,10	8,0	65	30
6	1:2,5:0	8,5	88	20	1:2,5:0	4,6	88	60	1:2,0:0	7,5	60	30	1:2,0:0,15	7,5	60	30
7	1:2,5:0	7,8	90	20	1:2,5:0	5,0	90	75	1:2,1:0	8,0	70	20	1:2,1:0,10	8,0	70	40
8	1:2,5:0	8,1	92	20	1:2,5:0	5,2	92	60	1:2,2:0	7,8	70	30	1:2,2:0,15	8,0	70	35
9	1:2,2:0	7,7	95	5	1:2,2:0	4,7	95	50	1:1,7:0	7,4	60	30	1:1,7:0,05	7,7	65	30
10	1:3,2:0	7,9	85	20	1:3,2:0	4,5	85	20	1:1,6:0	8,2	70	10	1:1,6:0,10	7,3	55	30
11	1:3,0:0	8,1	95	20	1:3,0:0	5,4	95	50	1:2,3:0	8,5	55	30	1:2,3:0,25	8,0	65	30
12	1:2,8:0	7,5	80	35	1:2,8:0	5,0	80	50	1:2,3:0	8,2	65	30	1:2,3:0,10	8,7	65	10
13	1:2,7:0	8,8	90	20	1:2,7:0	5,0	90	100	1:2,0:0	8,2	75	50	1:2,0:0,25	8,0	75	15
Прототип	1:2,2:0,06	7,0-6,0	80-95	30-35	1:2,2:0,06	4,5	80-95	50	1:1,18:0,03	7,35	80-90	30-35	1:1,18:0,03	7,35	55-60	30-35

Состав и свойства упрочняющей добавки

№ примера	Состав и свойства добавки				
	условная вязкость, с	pH	содержание сухих веществ, %	содержание формальдегида, %	смешиваемость с водой
1	27	8,0	66,5	0,26	неограниченная
2	38	7,7	52,8	0,16	неограниченная
3	35	7,8	63,2	0,14	1:10
4	28	8,0	62,4	0,21	1:20
5	28	8,1	67,2	0,80	1:30
6	32	7,5	64,0	0,44	1:20
7	36	8,0	62,2	0,54	1:30
8	42	7,9	59,4	0,87	неограниченная
9	45	7,7	53,3	0,56	1:5
10	47	7,3	51,1	0,15	1:10
11	64	8,0	52,4	1,05	неограниченная
12	61	8,6	52,2	1,20	1:10
13	60	8,0	52,4	0,25	1:10
Прототип	16,7	8,4	65,0	0,11	1:2

Источники информации:

1. Патент Российской Федерации 2211226.
2. Патент Республики Беларусь 21818.
3. Патент Российской Федерации 2249015 (прототип).