

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24170

(13) С1

(46) 2024.02.28

(51) МПК

D 21H 17/50 (2006.01)

C 08G 12/06 (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 20220320

(22) 2022.12.12

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный тех-
нологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павло-
вич; Гордейко Светлана Алексан-
дровна; Николайчик Ирина
Владимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) ВУ 23441 С1, 2021.

SU 840072, 1981.

RU 2142966 С1, 1999.

GB 535176, 1941.

GB 676011, 1952.

КОДИРОВА Д.Т. и др. Получение
МЭА формальдегидных смол из кубо-
вого остатка. *Universum: технические*
науки, 2021, вып. 6 (87), ч. 3, с. 43-45.

(57)

Способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги, заключающийся в том, что проводят трехстадийный синтез карбамидоформальдегидакапролактаммонозта-
ноламиновой смолы, при этом на первой стадии проводят конденсацию карбамида, фор-
мальдегида и моноэтаноламина при их мольном соотношении 1,0:(1,8-2,3):(0,1-0,3),
температуре 55-85 °С в течение 60-120 мин, на второй стадии вносят капролактамы в коли-
честве 0,2-0,6 моль на 1 моль карбамида и проводят конденсацию в течение 60-90 мин, на
третьей стадии вносят дополнительную порцию моноэтаноламина в количестве 0,2-0,6
моль на 1 моль карбамида и проводят конденсацию в течение 60-120 мин.

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 конден-
сацию карбамидоформальдегидного концентрата с первой порции карбамида при моль-
ном соотношении карбамида и формальдегида, равном 1:(1,9-2,1) при температуре 90-
92 °С в течение 10 мин в присутствии буферной добавки - кубового остатка моноэтанол-
аминной очистки производства аммиака в количестве 0,02-0,3 %, подкисление реакцион-
ной смеси, конденсацию реакционной смеси с дополнительной порцией карбамида при
мольном соотношении карбамид : формальдегид, равном 1:(1,67-1,86), охлаждение смолы
до температуры 32-44 °С с последующей ее модификацией 2-4 % амина от массы карба-

мидоформальдегидного 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 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), pH 7,5-8,5, температуре 88-92 °C в течение 10-20 мин, на второй стадии снижают pH до 4,6-5,2 и проводят конденсацию в течение 60-90 мин, на третьей стадии повышают pH 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 °C в течение 20-40 мин, на четвертой стадии вносят капролактамы в количестве 0,08-0,20 моль на 1 моль общего карбамида и проводят конденсацию в течение 20-40 мин при температуре 60-70 °C.

Недостатками упрочняющей добавки являются ее повышенная токсичность (содержание свободного формальдегида составляет 0,16-0,26 %) и сложность синтеза добавки. Синтез добавки проводят в четыре стадии с необходимостью внесения на каждой стадии щелочных или кислых реагентов, при этом на второй стадии синтеза при pH 4,6-5,2 возможна необратимая конденсация смолы с образованием геля.

Цель изобретения - получение упрочняющей добавки, не содержащей свободного формальдегида, при одновременном упрощении способа ее получения.

Поставленная цель достигается тем, что способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги заключается в том, что проводят трехстадийный синтез карбамидоформальдегидокапролактамоноэтаноламиновой смолы, при этом на первой стадии проводят конденсацию карбамида, формальдегида и моноэтаноламина при их мольном соотношении 1,0:(1,8-2,3):(0,1-0,3), температуре 55-85 °C в течение 60-120 мин, на второй стадии вносят капролактамы в количестве 0,2-0,6 моль на 1 моль карбамида и проводят конденсацию в течение 60-90 мин, на третьей стадии вносят дополнительную порцию моноэтаноламина в количестве 0,2-0,6 моль на 1 моль карбамида и проводят конденсацию в течение 60-120 мин. В процессе синтеза упрочняющей добавки корректировку pH реакционной среды не производят, так как она устанавливается автоматически при внесении компонентов добавки.

Проведение конденсации карбамида, формальдегида, капролактама и моноэтаноламина в три стадии при повышенной температуре позволяет получить продукт, не содержащий свободного формальдегида, неограниченно растворимый в воде и пригодный для производства различных видов бумаги улучшенного качества.

На первой стадии проводят конденсацию карбамида, формальдегида и моноэтаноламина при их мольном соотношении 1,0:(1,8-2,3):(0,1-0,3), температуре 55-85 °C в течение 60-120 мин. Условия проведения первой стадии конденсации связаны с необходимостью получения метилольных производных карбамида, формальдегида и моноэтаноламина, хорошо растворимых в воде и обладающих высокой реакционной способностью.

Мольное соотношение карбамида, формальдегида и моноэтаноламина на первой стадии, равное 1,0:(1,8-2,3):(0,1-0,3), обеспечивает получение ди- и триметиловых производных карбамида и моноэтаноламина.

При снижении количества формальдегида меньше 1,8 моль на 1 моль карбамида образуются главным образом монометилолпроизводные, недостаточно стойкие при хранении и не обладающие клеящими свойствами.

При увеличении количества формальдегида больше 2,3 моль на 1 моль карбамида часть формальдегида остается в свободном состоянии, что приводит к получению упрочняющей добавки с повышенным содержанием свободного формальдегида.

Введение моноэтаноламина, являющегося органическим основанием, обеспечивает создание щелочной среды, способствующей протеканию реакции поликонденсации карбамида и формальдегида с образованием низкомолекулярных, реакционноспособных олигомеров. Одновременно происходит конденсация моноэтаноламина и формальдегида с образованием олигомеров.

При снижении количества моноэтаноламина меньше 0,1 моль на 1 моль карбамида не обеспечивается создание щелочной реакции среды, что приводит к образованию гелеобразного продукта, непригодного к использованию.

При увеличении количества моноэтаноламина больше 0,3 моль на 1 моль карбамида создается сильнощелочная среда, что значительно замедляет синтез олигомерных продуктов и способствует образованию побочных продуктов, в частности муравьиной кислоты.

Температура (55-85 °C) и время (60-120 мин) реакции конденсации карбамида, формальдегида и моноэтаноламина на первой стадии выбраны из условий получения продукта высокого качества.

При снижении температуры менее 55 °C или времени менее 60 мин не происходит полного взаимодействия формальдегида с карбамидом и моноэтаноламином и часть исходных веществ остается в готовом продукте, что снижает его качество.

При повышении температуры более 85 °C или увеличении времени более 120 мин происходит глубокая конденсация, что в последующем приводит к получению готового продукта, ограниченно растворимого в воде.

На второй стадии синтеза упрочняющей добавки в реакционную среду вводят капролактамы в количестве 0,2-0,6 моль на 1 моль карбамида. В присутствии воды и при повышенной температуре капролактамы гидролизуются с образованием аминокaproновой кислоты, содержащей две реакционноспособные группы и обладающей буферным действием.

Аминокaproновая кислота вступает в реакцию конденсации с метиловыми производными карбамида и моноэтаноламина с образованием олигомеров. Присутствие пяти метиловых групп в молекуле аминокaproновой кислоты обеспечивает хорошую фрагментарную подвижность молекул образующихся полимеров. Это свойство обеспечивает высокое упрочняющее действие добавки. Одновременно аминокaproновая кислота стабилизирует кислотность среды, исключая возможность образования геля на второй стадии синтеза упрочняющей добавки.

Температуру конденсации на второй стадии синтеза добавки не изменяют.

Время проведения реакции на второй стадии синтеза (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 моноэтаноламина и проводят третью стадию конденсации. При введении дополнительной порции моноэтаноламина происходит окончательное связывание оставшегося формальдегида и дальнейшая конденсация образовавшихся ранее олигомеров с получением полимеров, обладающих упрочняющим действием.

Условия проведения третьей стадии конденсации связаны с необходимостью получения продукта высокого качества.

При снижении количества моноэтаноламина меньше 0,2 моль на 1 моль карбамида получается продукт, содержащий свободный формальдегид. При увеличении количества моноэтаноламина больше 0,6 моль получается продукт с низким содержанием метилольных групп, что приводит к снижению упрочняющих свойств добавки.

Время конденсации на третьей стадии (60-120 мин) выбрано из условия получения продукта высокого качества.

При снижении времени менее 60 мин часть моноэтаноламина остается в свободном состоянии, что приводит к снижению качества упрочняющей добавки.

Увеличение времени конденсации более 120 мин не приводит к повышению качества упрочняющей добавки.

Температура на третьей стадии конденсации остается такой же, как и на первой и второй стадиях.

Изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1.

В трехгорлую колбу объемом 0,5 дм³, оборудованную мешалкой и обратным холодильником, заливают 200,0 г карбамидоформальдегидного концентрата, содержащего 25,2 % карбамида и 60,4 % формальдегида. Количество карбамида составляет 50,4 г (0,84 моль), а формальдегида - 120,8 г (4,03 моль). Для снижения вязкости реакционной среды в колбу заливают 50,0 г воды. Полученную смесь перемешивают до однородного состояния, а затем добавляют 25,0 г (0,41 моль) моноэтаноламина и 75,0 г (1,25 моль) карбамида. Мольное соотношение карбамид : формальдегид : моноэтаноламин в полученной реакционной смеси составляет 1:1,93:0,20. При введении всех компонентов реакционная смесь разогревается до 37 °С в результате начала экзотермической реакции. Смесь дополнительно нагревают при перемешивании до температуры 65 ± 2 °С и выдерживают при этой температуре в течение 100 мин. По истечении указанного времени в реакционную массу засыпают 65,5 г (0,58 моль) капролактама. В результате эндотермического эффекта растворения капролактама температура реакционной смеси снижается до 60 °С.

Реакционную смесь выдерживают при перемешивании в течение 75 мин. Затем в реакционную смесь вносят 66,5 г (1,09 моль) моноэтаноламина. В результате экзотермической реакции температура реакционной смеси поднимается до 78 °С.

Смесь выдерживается при этой температуре в течение 100 мин. По истечении указанного времени полученный продукт охлаждают до температуры 20 ± 2 °С и сливают в приемник. В результате проведенного синтеза получают 478 г продукта. После стабилизации в течение 1 сут. готовая смола имеет следующие показатели: условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) - 65,0 с, содержание сухих веществ - 58,4 %, pH - 7,6, содержание формальдегида - 0,00 %, смешиваемость с водой - неограниченная.

Пример 2.

В колбу объемом 0,5 дм³ заливают 160,0 г формалина, содержащего 37,5 % формальдегида (60,0 г, 2,00 моль). Затем в формалин добавляют 60,0 г (1,00 моль) карбамида и 15,25 г (0,25 моль) моноэтаноламина. Мольное соотношение карбамид : формальдегид : моноэтаноламин в полученной реакционной смеси составляет 1:2,00:0,25. Смесь нагревают до температуры 40 °С. Дальше нагрев выключают, а реакционная смесь самопроизвольно нагревается до температуры 75 °С в результате протекания экзотермической реакции. Реакционную смесь выдерживают при температуре 75 ± 2 °С в течение 75 мин.

Затем в реакционную смесь засыпают 45,2 г (0,40 моль) капролактама. В результате эндотермического эффекта растворения капролактама температура реакционной смеси снижается до 65 °С. Реакционную смесь выдерживают при 65 °С в течение 75 мин. Затем в реакционную смесь вносят 24,4 г (0,40 моль) моноэтаноламина. В результате экзотермической реакции температура реакционной смеси поднимается до 83 °С. Смесь выдерживается при этой температуре в течение 70 мин. По истечении указанного времени полученный продукт охлаждают до температуры 20 ± 2 °С и сливают в приемник. В результате проведенного синтеза получают 302 г продукта. После стабилизации в течение 1 сут готовая смола имеет следующие показатели: условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) - 52,5 с, содержание сухих веществ - 60,8 %, pH - 7,8, содержание формальдегида - 0,00 %, смешиваемость с водой - неограниченная.

Примеры 3-6 выполнены аналогично условиям примера 1, но при граничных условиях синтеза смолы.

Примеры 7-10 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 11.

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

В гидроразбиватель помещают 50,0 г макулатуры марки МС-6Б и заливают 1500 см³ водопроводной воды. Полученную смесь перемешивают в течение 15 мин до получения однородной волокнистой суспензии. Распушенную массу переливают в лабораторный ролл и размалывают в течение 5 мин. Степень помола суспензии составляет 44°ШР. К полученной суспензии добавляют 25,0 г 1 % раствора смолы, полученной по условиям примера 1, 0 г канифольного клея марки ТМ и 2,0 г 10 % раствора сульфата алюминия. Расход смолы составляет 5 кг/т макулатуры.

Из полученной 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 - 54,1 Н, разрывное усилие во влажном состоянии - 14,1 Н, впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб₆₀) - 19,5 г/м², влагонепрочность - 26,1 %, абсолютное сопротивление продавливанию - 940 мН, удлинение при растяжении - 4,0 %. Полученная бумага удовлетворяет требованиям для мешочной бумаги марки В 70 ГОСТ 2228-81.

Пример 12.

Данный пример иллюстрирует возможность применения смолы, полученной по условиям примера 2, для получения 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 водопроводной воды. Полученную смесь перемешивают в течение 15 мин до получения однородной суспензии. В полученную суспензию добавляют 21,0 г 1 % раствора смолы, полученной по условиям примера 2, и 0,15 г дисперсии алкилкетена. Расход смолы составляет 7,0 кг на 1 т бумаги. Изготовленные образцы бумаги массой 70 ± 3 г/м² имеют следующие показатели: разрывное усилие - 56 Н, Кобб₆₀ - 28 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 % 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 шпателя наносят на образцы полученной ранее бумаги при расходе пасты 10 ± 1 г/м². Сушку образцов бумаги проводят под горя-

ВУ 24170 С1 2024.02.28

чим прессом при температуре 125 ± 2 °С в течение 1 мин. После сушки получают мелованную бумагу со следующими показателями: масса - 80,5 г/м², разрывное усилие в сухом состоянии - 39,5 Н, Кобб₆₀ - 22,1 г/м², непрозрачность - 96 %, белизна - 90 %, жесткость - 135 мН. Полученная бумага соответствует требованиям бумаги для офисной техники ГОСТ Р 58106-2018.

Показатели качества образцов бумаги, полученных по заявляемому способу и по прототипу, приведены в табл. 3.

Таким образом, заявленный способ получения упрочняющей добавки позволяет получить продукт, не содержащий свободного формальдегида, 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		
	Мольное соотношение карбамид : формальдегид : моноэтаноламин	Температура, °С	Время, мин	Количество капролактама, моль	Температура, °С	Время, мин	Количество моноэтаноламина, моль	Температура, °С	Время, мин
1	1,00:1,93:0,20	65	100	0,28	60	75	0,52	78	100
2	1,00:2,00:0,25	75	75	0,40	65	75	0,40	83	70
3	1,00:1,80:0,10	65	70	0,20	55	60	0,20	55	60
4	1,00:2,30:0,30	75	80	0,60	85	90	0,60	85	120
5	1,00:1,90:0,20	55	60	0,30	70	70	0,40	60	70
6	1,00:2,00:0,20	85	120	0,40	75	80	0,50	70	80
7	1,00:1,70:0,10	75	50	0,15	50	70	0,15	50	50
8	1,00:2,40:0,20	50	130	0,65	90	100	0,65	90	130
9	1,00:2,00:0,40	90	70	0,30	80	80	0,40	70	70
10	1,00:2,00:0,20	75	80	0,40	75	75	0,50	80	80
Прототип	1,00:2,8:0,00	90	15	-	90	70	-	65	30

Таблица 2

Состав и свойства упрочняющей добавки

№ примера	Состав и свойства добавки				
	Условная вязкость, с	Величина pH	Содержание сухих веществ, %	Содержание формальдегида, %	Смешиваемость с водой
1	65,0	7,6	58,4	0,00	неограниченная
2	52,0	7,8	60,8	0,00	неограниченная
3	79,0	6,5	50,2	0,05	1:50
4	52,5	9,4	65,4	0,00	неограниченная
5	55,0	8,2	65,4	0,05	1:50

№ примера	Состав и свойства добавки				
	Условная вязкость, с	Величина pH	Содержание сухих веществ, %	Содержание формальдегида, %	Смешиваемость с водой
6	95,5	8,2	61,2	0,00	1:30
7	47,0	5,8	51,8	0,15	1:20
8	52,5	9,5	63,3	0,24	расслоение
9	35,5	9,2	61,2	0,03	1:10
10	110,0	8,1	58,8	0,00	1:25
Прототип	27,0	8,0	66,5	0,26	неограниченная

Таблица 3

Показатели качества образцов бумаги, полученных по заявляемому способу и по прототипу

Вид бумаги	Свойства бумаги							
	Разрывное усилие в сухом состоянии, Н	Разрывное усилие во влажном состоянии, Н	Впитываемость, Кобб ₆₀ , г/м ²	Сопротивление продавливанию, мН	Удлинение, %	Непрозрачность, %	Белизна, %	Жесткость, мН
Мешочная по заявляемому способу	54,1	14,1	19,5	940	4,0	-	-	-
Мешочная по прототипу	48,0	12,0	20,0	900	3,8	-	-	-
Офисная по заявляемому способу	39,5	-	22,1	-	-	96	90	135
Офисная по прототипу	36,0	-	22,0	-	-	95	90	130

Источники информации:

- 1. RU 2211226.
- 2. BY 21818.
- 3. BY 23441 (прототип).