

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24320

(13) С1

(45) 2024.07.05

(51) МПК

D 21H 21/16 (2006.01)

D 21H 17/06 (2006.01)

D 21H 17/07 (2006.01)

D 21H 17/18 (2006.01)

## (54) СОСТАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЛЕЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(21) Номер заявки: а 20220319

(22) 2022.12.12

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

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

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

(56) ВУ 23847 С1, 2022.

RU 2333303 С1, 2008.

CN 105507074 А, 2016.

CN 111635670 А, 2020.

US 4016335, 1977.

(57)

Состав для получения клея для обработки целлюлозных материалов, включающий формальдегид, карбамид, меламин, катионный крахмал и аддукт на основе диэтилентриамина и стеариновой кислоты, **отличающийся** тем, что дополнительно содержит глиоксаль при следующем соотношении компонентов, мас. %:

формальдегид	15-35
карбамид	30-40
меламин	10-18
катионный крахмал	2-5
аддукт	10-15
глиоксаль	10-20.

Изобретение относится к целлюлозно-бумажной промышленности и может быть использовано при изготовлении бумаги и картона.

Известен способ получения формальдегидсодержащей смолы с пониженной эмиссией формальдегида, включающий приготовление водного раствора смеси формальдегида с глиоксалем, добавление в раствор карбамида с последующей конденсацией реакционной смеси при 90 °С, охлаждение продукта и его подкисление раствором хлористого аммония, поликонденсацию в кислой среде, охлаждение реакционного раствора до температуры 75 °С с одновременной нейтрализацией раствором гидроксида натрия, дополнительную загрузку карбамида при мольном соотношении суммы альдегидов и карбамида 1,10-1,25:1, доконденсацию с двумя дополнительными порциями карбамида до мольного соотношения суммы альдегидов и карбамида в готовой смоле 1,20:1, добавление раствора гидроксида натрия и охлаждение готовой смолы [1].

ВУ 24320 С1 2024.07.05

## ВУ 24320 С1 2024.07.05

Полученная по этому способу смола имеет низкое содержание свободного формальдегида (0,01-0,04 %), однако она ограниченно смешивается с водой (в соотношении 1,2:1) и непригодна для получения бумаги, изготовленной методом проклейки и упрочнения в массе.

Известен состав для получения клея для обработки целлюлозных материалов, включающий 30-50 % формальдегида, 25-35 % карбамида, 12-18 % меламина, 2-5 % катионного крахмала и 10-15 % аддукта на основе диэтилентриамин и стеариновой кислоты [2].

Недостатками клея являются его повышенная токсичность (содержание свободного формальдегида составляет 0,25-0,30 %) и недостаточная прочность бумаги, полученной с его использованием.

Задача изобретения - повышение качества клея за счет снижения содержания свободного формальдегида и повышение прочности бумаги, полученной с использованием клея.

Поставленная задача решается тем, что состав для получения клея для обработки целлюлозных материалов, включающий формальдегид, карбамид, меламин, катионный крахмал, аддукт на основе диэтилентриамин и стеариновой кислоты, отличается тем, что дополнительно содержит глиоксаль при следующем соотношении компонентов, мас. %: формальдегид 15-35, карбамид 30-40, меламин 10-18, катионный крахмал 2-5, аддукт 10-15, глиоксаль 10-20.

Введение в состав клея глиоксаля позволяет получить клей с незначительным содержанием свободного формальдегида, в то же время обладающий повышенным упрочняющим и гидрофобизирующим действиями.

В процессе получения клея происходит взаимодействие двух альдегидов (формальдегида и глиоксаля) с аминогруппами карбамида, меламина и аддукта с образованием метилольных и глиоксальных производных. В процессе сушки бумажного листа происходит закрепление полученных продуктов на волокнах целлюлозы с упрочнением и гидрофобизацией поверхности целлюлозного волокна.

Количество компонентов клея выбрано исходя из условия получения клея высокого качества.

При снижении количества формальдегида менее 15 % его недостаточно для образования метилольных производных и закрепления компонентов клея на волокне. При увеличении количества формальдегида более 35 % клей содержит свободный формальдегид, отрицательно влияющий на качество клея и здоровье людей.

При снижении количества карбамида менее 30 % его оказывается недостаточно для связывания формальдегида и образования метилольных производных карбамида. При увеличении количества карбамида более 40 % образуется недостаточное количество метилольных производных и не происходит закрепление компонентов клея на целлюложном волокне.

Меламин, так же как и карбамид, образует метилольные производные, способствующие закреплению компонентов клея на целлюложном волокне. При снижении количества меламина в клее менее 10 % образуется недостаточное количество катионных групп, обеспечивающих закрепление клея на волокне. При увеличении количества меламина более 18 % образуется клей, ограниченно растворимый в воде.

Катионный крахмал является природным полимером и служит матрицей (основой), на которой закрепляются остальные компоненты клея. При расходе крахмала менее 2 % его оказывается недостаточно для удержания компонентов клея. При увеличении содержания катионного крахмала более 5 % получается клей с высокой вязкостью, что значительно затрудняет его использование.

Аддукт на основе диэтилентриамин и стеариновой кислоты обеспечивает гидрофобизацию целлюлозного волокна (снижение промокаемости). При расходе аддукта менее 10 % не обеспечивается необходимая степень проклейки бумаги, характеризующаяся по-

# ВУ 24320 С1 2024.07.05

казателем Кобб<sub>30</sub>. При увеличении расхода аддукта более 15 % образуется клей, нерастворимый в воде.

Глиоксаль содержит две альдегидные группы и является высокореакционноспособным соединением. В процессе синтеза клея глиоксаль связывает в единый комплекс карбамид, меламина, аддукт и катионный крахмал. При расходе глиоксаля менее 10 % его оказывается недостаточно для связывания компонентов клея. При увеличении содержания глиоксаля более 20 % получается клей с высокой вязкостью, что значительно затрудняет его использование.

Изобретение поясняется следующими примерами.

## **Пример 1.**

Стадия А - получение клея.

В трехгорлую колбу объемом 0,5 дм<sup>3</sup>, оборудованную мешалкой, обратным холодильником и термометром, заливают 100,0 г карбамидоформальдегидного концентрата, содержащего 60,1 % формальдегида и 25,2 % карбамида, заливают 150,0 г 40,2 % раствора глиоксаля, загружают 12,0 г катионного крахмала, 48,0 г меламина, 25,0 г карбамида и 40,0 г аддукта диэтилентриамин и стеариновой кислоты. Смесь компонентов перемешивают и доводят величину рН смеси 10 % раствором гидроокиси натрия до величины 8,5±0,5. Затем смесь нагревают до температуры 65±5 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1,5 ч. При этом рН реакционной смеси снижается до величины 7,5±0,5. Затем в колбу дополнительно загружают 50,0 г карбамида и повторно выдерживают смесь компонентов при температуре 65±5 °С в течение 1,0 ч. Полученный клей сливают в стакан из термостойкого стекла и разбавляют водой до объема 1 л. Концентрация полученного клея составляет 29,5 %. Содержание свободного формальдегида в полученном клее составляет 0,01 %.

Соотношение компонентов в составе клея составляет: формальдегид - 18,75 %, карбамид - 31,25 %, катионный крахмал - 3,74 %, меламина - 14,97 %, аддукт - 12,48 %, глиоксаль - 18,81 %.

Стадия Б - использование полученного клея при изготовлении бумаги.

Изготавливают офсетную бумагу массой 100 г/м<sup>2</sup>. Компонентный состав бумажной массы: целлюлоза хвойная сульфатная беленая - 40 %, целлюлоза лиственная сульфатная беленая - 40 %, каолин - 20 %. Расход клея при изготовлении бумаги составляет 0,5 % сухого вещества клея от бумажной массы. Изготовление и испытание образцов бумаги проводят на лабораторном оборудовании по существующим стандартным методикам.

Полученная бумага имеет следующие показатели: разрывная длина - 4230 м, впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб<sub>30</sub>) - 42,5 г/м<sup>2</sup>, число двойных перегибов - 12.

## **Пример 2.**

Стадия А - получение клея.

Выполняют аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в том, что загружают 200,0 г карбамидоформальдегидного концентрата, 100,0 г раствора глиоксаля, 8,0 г катионного крахмала, 40,0 г меламина, 50 г карбамида и 45,0 г аддукта. На второй загрузке в колбу засыпают 40,0 г карбамида. Концентрация полученного клея составляет 35,2 %. Содержание свободного формальдегида в полученном клее составляет 0,04 %.

Соотношение компонентов в составе клея составляет: формальдегид - 30,52 %, карбамид - 35,65 %, катионный крахмал - 2,03 %, меламина - 10,16 %, аддукт - 11,43 %, глиоксаль - 10,21 %.

Стадия Б - использование полученного клея при изготовлении бумаги.

Изготавливают офсетную бумагу массой 100 г/м<sup>2</sup>. Компонентный состав бумажной массы: целлюлоза хвойная сульфатная беленая - 40 %, целлюлоза лиственная сульфатная беленая - 40 %, каолин - 20 %. Расход клея при изготовлении бумаги составляет 0,7 % сухого вещества клея от бумажной массы.

# ВУ 24320 С1 2024.07.05

Полученная бумага имеет следующие показатели: разрывная длина - 4350 м, впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб<sub>30</sub>) - 48,5 г/м<sup>2</sup>, число двойных перегибов - 10.

Примеры 3-7 выполнены при граничных значениях соотношения компонентов.

Примеры 8-11 выполнены при запредельных значениях соотношения компонентов.

Пример 12 выполнен по условиям прототипа.

В табл. 1 приведен компонентный состав клея.

Таблица 1

## Компонентный состав клея

№ примера	Компонентный состав клея, %					
	Формальдегид	Карбамид	Меламин	Катионный крахмал	Аддукт	Глиоксаль
1	18,75	31,25	14,97	3,74	12,48	18,81
2	30,52	35,65	10,16	2,03	11,43	10,21
3	15,00	35,82	10,08	4,07	15,13	19,90
4	35,00	30,00	11,22	2,48	10,55	10,75
5	18,85	40,00	12,35	5,02	13,81	9,97
6	19,36	31,55	16,12	3,47	13,71	15,79
7	26,60	28,22	13,18	4,24	13,08	14,68
8	12,90	28,80	20,32	4,82	16,11	17,05
9	22,65	36,81	10,38	4,16	17,52	8,48
10	32,90	36,06	5,82	1,50	6,24	17,48
11	26,51	29,63	12,50	4,61	14,90	11,85
12 (прототип)	37,5	31,3	15,0	3,7	12,5	-

В табл. 2 приведены свойства клея и показатели качества полученной бумаги.

Таблица 2

## Свойства клея и качество бумаги, полученной с его использованием

№ примера	Свойства клея			Качество бумаги		
	pH	Содержание свободного формальдегида, %	Растворимость в воде	Разрывная длина, м	Проклейка, Кобб <sub>30</sub> , г/м <sup>2</sup>	Число двойных перегибов
1	7,5	0,01	неограниченная	4230	42,5	12
2	7,4	0,04	неограниченная	4350	48,5	10
3	7,2	0,02	неограниченная	3500	52,7	8
4	7,7	0,21	1:50	3600	51,7	10
5	7,5	0,06	неограниченная	3570	54,8	10
6	7,8	0,15	1:50	3570	45,1	8
7	7,9	0,23	1:40	3490	54,4	8
8	7,2	0,00	неограниченная	3160	48,5	5
9	7,6	0,11	неограниченная	3560	105,8	12
10	7,3	0,28	гелеобразный	-	-	-
11	7,1	0,18	нерастворим	-	-	-
12 (прототип)	7,5	0,30	растворим	3350	53,2	6

Как видно из данных, приведенных в табл. 2. введение в состав клея глиоксаля позволяет снизить содержание свободного формальдегида с 0,30 до 0,01-0,04 % при одновременном повышении прочности бумаги и ее гидрофобности.

# ВУ 24320 С1 2024.07.05

Изобретение может быть использовано на целлюлозно-бумажных предприятиях: ОАО "Бумажная фабрика "Спартак", ОАО "Добрушская бумажная фабрика "Герой труда", а также других предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации.

Источники информации:

1. RU 2413737.
2. ВУ 23847 (прототип).