

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24574

(13) С1

(45) 2025.04.20

(51) МПК

D 21H 17/46 (2006.01)

C 08G 12/40 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ДОБАВКИ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БУМАГИ

(21) Номер заявки: а 20240054

(22) 2024.03.15

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

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

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

(56) ВУ 23441 С1, 2021.

ВУ 24170 С1, 2024.

CN 103910843 А, 2014.

(57)

Способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги, заключающийся в том, что проводят трехстадийный синтез смолы в водной среде при температуре 60-90 °С, при этом на первой стадии проводят конденсацию декстрина, диэтаноламина и эпихлоргидрина при их мольном соотношении 1,0:(0,02-0,10):(0,05-0,20) в течение 60-180 мин, на второй стадии вносят капролактамы в количестве 0,05-0,30 моль на 1 моль декстрина и проводят конденсацию в течение 60-120 мин, на третьей стадии вносят глиоксаль в количестве 0,05-0,30 моль на 1 моль декстрина 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 синтетической карбамидоформальдегидной смолы, включающий конденсацию карбамида и формальдегида в присутствии реагента крахмального окисленного в среде с переменной кислотностью при температуре 60-92 °С [1].

Недостатком способа является низкая предельная смешиваемость смолы с водой, составляющая 1:(1-5), что значительно затрудняет использование смолы при производстве бумаги.

Известен способ получения аминоксигидриновой смолы путем взаимодействия вторичного амина с аминоксигидрином при температуре 40-49 °С и мольном соотношении амин : аминоксигидрин, равном 1,0:(1,0-1,1), с последующим введением этиленамина или полиэтиленполиамина в количестве 0,1-2,0 мас. % от суммарного количества вторичного амина и аминоксигидрина [2]. Полученную смолу предложено использовать для очистки сточных вод различных технологических процессов.

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 °С 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 °С 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 °С [3].

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, обладающей более высоким упрочняющим действием при одновременном упрощении способа ее получения.

Поставленная цель достигается тем, что способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги включает трехстадийный синтез смолы в водной среде при температуре 60-90 °С, при этом на первой стадии проводят конденсацию декстрина, диэтанолamina и эпихлоргидрина при их мольном соотношении 1,0:(0,02-0,10):(0,05-0,20) в течение 60-180 мин, на второй стадии вводят капролактамы в количестве 0,05-0,30 моль на 1 моль декстрина и проводят конденсацию в течение 60-120 мин, на третьей стадии вводят глиоксаль в количестве 0,05-0,30 моль на 1 моль декстрина 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 декстрина, диэтанолamina, эпихлоргидрина, капролактама и глиоксала в три стадии в водной среде при повышенной температуре позволяет получить продукт, не содержащий свободного формальдегида и эпихлоргидрина, неограниченно растворимый в воде и пригодный для производства различных видов бумаги улучшенного качества.

На первой стадии проводят конденсацию декстрина, диэтанолamina и эпихлоргидрина при их мольном соотношении 1,0:(0,02-0,10):(0,05-0,20), температуре 60-90 °С в течение 60-180 мин.

Условия проведения первой стадии конденсации связаны с необходимостью получения катионсодержащего полимера, хорошо растворимого в воде и имеющего реакционно активные функциональные группы.

Мольное соотношение декстрина, диэтанолamina и эпихлоргидрина на первой стадии, равное 1,0:(0,02-0,10):(0,05-0,20), обеспечивает получение катионсодержащего полимера, хорошо растворимого в воде и имеющего высокое сродство к отрицательно заряженным волокнам целлюлозы.

Использование декстрина, имеющего большое количество гидроксильных групп и очень хорошо растворимого в воде, обеспечивает получение неограниченно растворимого продукта.

Использование диэтанолamina при синтезе упрочняющей добавки позволяет получить смолу, содержащую четвертичные и третичные катионные группы, обеспечивающие удержание смолы на целлюлозных волокнах.

При снижении количества диэтанолamina меньше 0,02 моль на 1 моль декстрина образуется полимер, содержащий незначительное количество катионных групп. Такой полимер плохо удерживается на отрицательно заряженных молекулах целлюлозы.

При увеличении количества диэтанолamina больше 0,10 моль на 1 моль декстрина часть диэтанолamina остается в свободном состоянии, что приводит к получению упрочняющей добавки, загрязненной балластными веществами.

Эпихлоргидрин является реакционноспособным реагентом, обеспечивающим "сшивку" компонентов смеси с образованием полимера.

При снижении количества эпихлоргидрина меньше 0,05 моль на 1 моль декстрина образуется смола с низкой молекулярной массой, обладающая слабым упрочняющим действием.

При увеличении количества эпихлоргидрина больше 0,20 моль на 1 моль декстрина образуется полимер с трехмерной гелеобразной структурой, ограниченно растворимый в воде.

Температура (60-90 °C) и время (60-180 мин) реакции конденсации декстрина, диэтанолamina и эпихлоргидрина на первой стадии выбраны из условий получения продукта высокого качества.

При снижении температуры менее 60 °C или времени менее 60 мин не происходит полного взаимодействия компонентов реакционной смеси и часть исходных веществ остается в готовом продукте, что снижает его качество.

При повышении температуры более 90 °C или увеличении времени более 180 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 0,05-0,30 моль на 1 моль декстрина. 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 эпоксидными группами эпихлоргидрина и олигомеров, образующимися на первой стадии синтеза смолы. Присутствие пяти метиленовых групп в молекуле аминокaproновой кислоты обеспечивает хорошую фрагментарную подвижность молекул образующихся полимеров. Это свойство облегчает адсорбцию молекул смолы на поверхности целлюлозных волокон и обеспечивает высокое упрочняющее действие добавки. Одновременно аминокaproновая кислота стабилизирует кислотность среды, исключая возможность образования геля на второй стадии синтеза упрочняющей добавки.

При снижении количества капролактама меньше 0,05 моль на 1 моль декстрина образуется смола с малой молекулярной массой, обладающая низким упрочняющим действием.

При увеличении количества капролактама больше 0,30 моль на 1 моль декстрина образуется полимер с трехмерной гелеобразной структурой, ограниченно растворимый в воде.

Температуру конденсации на второй стадии синтеза добавки не изменяют.

Время проведения реакции на второй стадии синтеза (60-120 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 120 мин образуется продукт с ограниченной растворимостью в воде, что также приводит к снижению качества упрочняющей добавки.

Введение глиоксала, нелетучего и нетоксичного альдегида, обладающего высокой реакционной способностью и содержащего две альдегидные группы, на последней, третьей, стадии синтеза добавки в количестве 0,05-0,30 моль на 1 моль декстрина обеспечивает полноту протекания реакций синтеза и образование полимерного продукта, обладающего высоким упрочняющим действием как в сухом, так и во влажном состоянии.

При снижении количества глиоксаля меньше 0,05 моль на 1 моль декстрина его оказывается недостаточно для "сшивки" образовавшихся ранее олигомеров в полимер, что значительно снижает качество упрочняющей добавки.

При увеличении количества глиоксаля больше 0,30 моль на 1 моль декстрина происходит глубокая "сшивка" олигомеров с образованием трехмерного полимера, плохо растворимого в воде.

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

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

При снижении времени менее 60 мин часть глиоксаля 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 150,0 г воды и включают мешалку и нагрев. Затем в колбу засыпают 170,40 г декстрина палевого (ГОСТ 6034-2014) с влажностью 4,9 %. Количество абсолютно сухого декстрина составляет 162,05 г (1,0 моль). Полученную смесь перемешивают 10 мин до полного растворения декстрина. В нагретый до 65 ± 2 °С раствор декстрина заливают 5,20 г диэтаноламина (0,05 моль). Полученную смесь перемешивают 5 мин, а затем заливают 9,25 г (0,1 моль) эпихлоргидрина. В результате протекания экзотермической реакции температура смеси повышается до 70 °С. Смесь дополнительно нагревают при перемешивании до температуры 75 ± 2 °С и выдерживают при этой температуре в течение 100 мин. По истечении указанного времени в реакционную массу засыпают 11,31 г (0,1 моль) капролактама. В результате эндотермического эффекта растворения капролактама температура реакционной смеси снижается до 72 °С.

Реакционную смесь выдерживают при перемешивании в течение 75 мин. По истечении указанного времени в колбу заливают 21,64 г 40,2 % раствора глиоксаля (8,70 г глиоксаля, или 0,15 моль). Смесь выдерживают при температуре 70 °С в течение 80 мин. Полученный продукт охлаждают до температуры 20 ± 2 °С и сливают в приемник. В результате проведенного синтеза получают 365,2 г продукта. После стабилизации в течение 1 сут готовая смола имеет следующие показатели: условная вязкость - 35,0 с по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм), содержание сухих веществ - 52,6 %, pH - 7,3, содержание формальдегида и эпихлоргидрина - 0,00 %, смешиваемость с водой - неограниченная.

Пример 2.

В трехгорлую колбу объемом 0,5 дм³, оборудованную мешалкой и обратным холодильником, заливают 200,0 г воды и включают мешалку и нагрев. Затем в колбу засыпают 204,00 г декстрина желтого ГОСТ 6034-2014 с влажностью 4,7 %. Количество абсолютно сухого декстрина составляет 194,41 г (1,20 моль). Полученную смесь перемешивают 20 мин до полного растворения декстрина. В нагретый до 75 ± 5 °С раствор декстрина заливают 10,09 г диэтаноламина (0,096 моль). Полученную смесь перемешивают 5 мин, а затем заливают 17,76 г (0,192 моль) эпихлоргидрина. В результате протекания экзотермической реакции температура смеси повышается до 80 °С. Смесь дополнительно нагревают при перемешивании до температуры 85 ± 2 °С и выдерживают при этой температуре в течение 70 мин. По истечении указанного времени в реакционную массу засыпают 27,14 г (0,24 моль) капролактама. В результате эндотермического эффекта растворения капролактама температура реакционной смеси снижается до 80 °С.

Реакционную смесь выдерживают при перемешивании в течение 65 мин. По истечении указанного времени в колбу заливают 34,62 г 40,2 % раствора глиоксаля (13,92 г глиоксаля, или 0,24 моль). Смесь выдерживают при температуре 65 °С в течение 90 мин. Полученный продукт охлаждают до температуры 20 ± 2 °С и сливают в приемник. В результате проведенного синтеза получают 490,5 г продукта. После стабилизации в течение 1 сут. готовая смола имеет следующие показатели: условная вязкость - 46,5 с по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм), содержание сухих веществ - 51,9 %, pH - 7,6, 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, и 0,30 г 20 % дисперсии алкилкетендимера (АКД). Расход смолы составляет 5 кг/т макулатуры, АКД - 6 кг/т.

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 - 54,3 Н, разрывное усилие во влажном состоянии - 14,7 Н, впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб₆₀) - 18,1 г/м², влагопрочность - 27,1 %, абсолютное сопротивление продавливанию - 960 мН, удлинение при растяжении - 4,3 %. 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 - 24 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 1, 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 горячим прессом при температуре 125 ± 2 °С в течение 1 мин. После сушки получают мелованную бумагу со следующими показателями: масса - 80,7 г/м², разрывное усилие в сухом

ВУ 24574 С1 2025.04.20

состоянии - 46,4 Н, Кобб₆₀ - 21,7 г/м², непрозрачность - 96 %, белизна - 90 %, жесткость - 130 мН. Разрывное усилие во влажном состоянии - 8,8 Н. Полученная бумага соответствует требованиям бумаги для офисной техники марки А+ (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 декстринов : диэтаноламин : эпихлоргидрин	Температура, °С	Время, мин	Количество капролактама, моль	Температура, °С	Время, мин	Количество глиоксаля, моль	Температура, °С	Время, мин
1	1,00:0,05:0,10	75	100	0,10	72	75	0,15	70	80
2	1,00:0,08:0,16	85	70	0,20	80	65	0,20	65	90
3	1,00:0,02:0,10	60	60	0,05	80	100	0,10	80	90
4	1,00:0,10:0,10	90	90	0,20	60	60	0,05	60	70
5	1,00:0,05:0,05	80	90	0,10	90	180	0,30	90	60
6	1,00:0,05:0,20	80	120	0,10	70	120	0,20	70	120
7	1,00:0,01:0,10	80	80	0,10	95	70	0,10	70	60
8	1,00:0,12:0,35	70	100	0,15	60	55	0,02	55	50
9	1,00:0,08:0,12	95	200	0,35	55	130	0,35	95	130
10	1,00:0,07:0,15	65	50	0,02	80	110	0,25	80	110

Таблица 2

Состав и свойства упрочняющей добавки

№ примера	Состав и свойства добавки				
	Условная вязкость, с	Величина рН	Содержание сухих веществ, %	Содержание формальдегида (эпихлоргидрина), %	Смешиваемость с водой
1	35,0	7,3	52,6	0,00	неограниченная
2	46,5	7,6	51,9	0,00	неограниченная
3	25,7	5,6	46,9	0,00	1:50
4	88,9	8,7	58,8	0,00	1:40
5	23,3	4,7	56,8	0,00	1:50
6	88,5	4,1	44,6	0,00	1:30
7	18,9	3,5	42,1	0,00	1:30
8	-	-	-	-	гель
9	-	-	-	-	гель
10	56,5	7,5	55,8	0,00	1:50
Прототип	27,0	8,0	66,5	0,26	неограниченная

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	Влагопрочность, %	Впитываемость, Кобб ₆₀ , г/м ²	Сопротивление продавливанию, мН	Удлинение, %	Непрозрачность, %	Белизна, %	Жесткость, мН
Мешочная по заявляемому способу	54,3	14,7	27,1	18,1	960	4,3			-
Мешочная по прототипу	48,0	12,0	25,0	20,0	900	3,8	-	-	-
Офисная по заявляемому способу	46,4	8,8	18,9	21,7	-	-	96	90	130
Офисная по прототипу	36,0	3,5	9,7	22,0	-	-	95	90	130

Источники информации:

1. RU 2296776.
2. RU 2245343.
3. RU 23441 (прототип).