

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16269**

(13) **С1**

(46) **2012.08.30**

(51) МПК

C 08G 12/26 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ**

(21) Номер заявки: а 20110006

(22) 2011.01.03

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

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павло-
вич; Шевчук Михаил Олегович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение об-
разования "Белорусский государ-
ственный технологический
университет" (ВУ)

(56) ТЕМКИНА Р.З. Синтетические клеи в
деревообработке. - М.: Лесная про-
мышленность, 1971. - С. 234-237.

ШИШАКОВ Е.П. и др. Энерго- и ма-
териалосберегающие экологически чис-
тые технологии: Материалы VIII меж-
дународной научно-технической кон-
ференции. Ч. 2. - Гродно, 2010. - С. 246-
253.

RU 2048951 С1, 1995.

RU 2044590 С1, 1995.

SU 184438, 1966.

SU 1049503 А, 1983.

SU 444791, 1975.

SU 184440, 1966.

CN 101199981 А, 2008.

JP 57-14441 А, 1982.

(57)

1. Способ получения связующего для изготовления древесностружечных плит, включающий двухстадийный синтез карбамидо-формальдегидно-фурфурольной смолы при повышенной температуре, **отличающийся** тем, что на первой стадии проводят конденсацию карбамида, формальдегида, фурфурилового и/или тетрагидрофурфурилового спирта при их мольном соотношении 1,0 : (4,5-5,1) : (0,5-7,5), рН 4,5-5,5 и температуре 60-80 °С в течение 30-60 мин, на второй стадии дополнительно вносят карбамид в количестве, достаточном для связывания свободного формальдегида, а синтез проводят при рН 6,0-8,0 и температуре 40-50 °С в течение 30-60 мин.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что на первой стадии в качестве карбамида и формальдегида используют концентрат карбамидоформальдегидный, содержащий 25 ± 1 мас. % карбамида и 60 ± 1 мас. % формальдегида.

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве регулятора рН на первой стадии используют лимонную кислоту.

Изобретение относится к способу получения связующего для древесностружечных плит, используемых при производстве мебели, в вагоностроении, в строительстве и в других отраслях.

Известно получение связующего для изготовления фанеры и древесных плит путем совместной конденсации карбамида, формальдегида и фурфурола при их мольном соот-

ношении 1 : (1,5-2,5) : (0,05-0,4), при температуре 50-90 °С вначале в щелочной, а затем в кислой средах.

Недостатками способа являются высокое остаточное содержание формальдегида (1,5-5,0 %) и фурфурола в смоле и низкое качество полученных изделий.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является способ получения связующего для изготовления древесностружечных плит, включающий двухстадийный синтез карбамидо-формальдегида-фурфурольной смолы из карбамида, формальдегида и фурфурилового и/или тетрагидрофурфурилового спирта, взятых в мольном соотношении 1,0 : (1,5-2,5) : (0,1-1,5). На первой стадии синтеза проводят конденсацию карбамида и формальдегида в нейтральной среде при температуре 80-85 °С в течение 30 мин. На второй стадии синтеза в реакционную среду вводят фурфуриловый или тетрагидрофурфуриловый спирт и кислый катализатор, а синтез проводят при температуре 90-95 °С в течение 60-100 мин.

Недостатком способа является малый срок хранения смолы.

Задача изобретения - увеличение срока хранения связующего.

Для достижения технического результата в двухстадийном способе получения связующего из карбамида, формальдегида, фурфурилового и/или тетрагидрофурфурилового спирта первую стадию синтеза проводят при мольном соотношении карбамида : формальдегида : фурфурилового и/или тетрагидрофурфурилового спирта 1,0 : (4,5-5,1) : (0,5-7,5), рН, равном 4,5-5,5, температуре 60-80 °С в течение 30-60 мин, на второй стадии вносят дополнительно карбамид, а синтез смолы проводят при рН 6,0-8,0, температуре 40-50 °С в течение 30-60 мин.

В качестве источника карбамида и формальдегида на первой стадии используют карбамидоформальдегидный концентрат, содержащий 25 ± 1 % карбамида и 60 ± 1 % формальдегида. Мольное соотношение карбамида и формальдегида в концентрате составляет 1,0 : (4,5-5,1).

Использование карбамидо-формальдегидного концентрата, являющегося продуктом первичной конденсации карбамида и формальдегида, позволяет повысить качество связующего и упростить технологию его получения. Свободный формальдегид, содержащийся в концентрате, взаимодействует с фурфуриловым и/или тетрагидрофурфуриловым спиртом с образованием низкомолекулярных олигомеров, стабильных при хранении.

Для ускорения реакции синтеза и образования стабильных олигомеров первую стадию синтеза проводят в кислой среде при рН 4,5-5,5.

Для регулирования рН на первой стадии синтеза используют лимонную кислоту. Лимонная кислота содержит три карбоксильные и одну гидроксильную группы. В присутствии карбамида лимонная кислота образует соли, которые обладают буферными свойствами (стабилизируют рН в заданном диапазоне). В то же время лимонная кислота способна взаимодействовать с метилольными группами смолы на стадии получения древесностружечной плиты с образованием полимера. Тем самым образуются дополнительные химические связи, а плита защищается от разрушительного действия кислого компонента смолы.

При рН менее 4,5 реакция получения смолы протекает очень бурно, со значительным выделением тепла и трудно поддается контролю. При рН выше 5,5 время образования олигомеров значительно увеличивается и образуется смола с малым сроком хранения.

Температура первой стадии синтеза (60-80 °С) выбрана из условий получения смолы высокого качества. При повышении температуры более 80 °С скорость реакции значительно увеличивается, что усложняет управление процессом синтеза.

При снижении температуры ниже 60 °С часть фурфурилового и/или тетрагидрофурфурилового спирта остается в свободном состоянии, что повышает токсичность смолы.

Время реакции связано с температурой и выбрано из условия получения смолы высокого качества. При снижении времени менее 30 мин часть фурфурилового спирта остается

в свободном состоянии, что повышает токсичность связующего. При увеличении времени более 60 мин происходит глубокая конденсация олигомеров, что приводит к повышению вязкости смолы и снижению срока хранения.

На первой стадии синтеза смолы в условиях избыточного содержания формальдегида происходит связывание свободного фурфуроилового и/или тетрагидрофурфуроилового спирта с образованием реакционноспособных олигомеров. При этом часть формальдегида остается в свободном состоянии. Для связывания оставшегося свободного формальдегида проводят вторую стадию синтеза с внесением дополнительного количества карбамида. Вторую стадию синтеза проводят в мягких условиях для предотвращения образования высокомолекулярных, не растворимых в воде продуктов.

Диапазон рН второй стадии синтеза (6,0-8,0) выбран из условия получения смолы высокого качества с длительным сроком хранения. При рН менее 6,0 происходит глубокая конденсация полученных на первой стадии олигомеров с карбамидом, что приводит к увеличению вязкости смолы и снижению срока ее хранения. При увеличении рН более 8,0 также снижается срок хранения смолы.

Температура второй стадии синтеза выбрана из условий получения смолы высокого качества. При снижении температуры ниже 40 °С часть формальдегида, оставшегося после первой стадии синтеза, находится в свободном состоянии, что ухудшает качество связующего. При повышении температуры более 50 °С происходит глубокая конденсация олигомеров с образованием осадка. Время конденсации на второй стадии связано с температурой. При снижении времени менее 30 мин часть формальдегида остается в свободном состоянии. При увеличении времени более 60 мин происходит увеличение вязкости смолы и образование не растворимых в воде продуктов.

Изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1

В реакционную колбу с мешалкой объемом 1 дм³ заливают 238 г карбамидоформальдегидного концентрата, содержащего 25,2 % карбамида и 60,4 % формальдегида. Количество карбамида составляет 59,97 г (1 моль), а формальдегида - 143,75 г (4,79 моля). Затем в колбу добавляют 235 г (2,4 моля) фурфуроилового спирта и 1,3 г лимонной кислоты. После перемешивания реакционной смеси ее рН равен 4,7. Реакционную смесь нагревают до 70 ± 2 °С и выдерживают при этой температуре в течение 50 мин. Затем в реакционную смесь добавляют 8,5 см³ 10 %-ного раствора едкого натра для доведения рН смолы до 6,5. Реакционную смесь охлаждают до 45 °С, а затем дополнительно вносят 84 г (1,4 моля) карбамида. При этом мольное соотношение карбамид : формальдегид : фурфуроильный спирт составляет 1 : 2 : 1. Дополнительную конденсацию проводят при температуре 45 ± 2 °С в течение 40 мин. Затем смолу охлаждают до температуры 25 ± 1 °С и сливают в приемник. После стабилизации в течение 1 сут готовая смола имеет вязкость 47 с по вискозиметру ВЗ-246 и содержит 0,15 % свободного формальдегида и 0,75 % свободного фурфуроилового спирта.

Через 30 сут хранения при температуре 18 ± 2 °С условная вязкость смолы составляет 64 с, а через 60 сут - 95 с. Срок хранения смолы до достижения предельно допустимой вязкости 300 с составляет 110 дней.

Пример 2 выполнен аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в том, что используют 245 г (2,4 моля) тетрагидрофурфуроилового спирта. Готовая смола содержит 0,08 % свободного формальдегида и 1,35 % свободного тетрагидрофурфуроилового спирта. После стабилизации в течение 1 сут готовая смола имеет вязкость 34 с. Срок хранения смолы составляет 140 сут.

Примеры 3-12 выполнены аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в иных условиях синтеза связующего. Условия получения связующего приведены в табл. 1, а состав и свойства связующего - в табл. 2.

Таблица 1

Условия получения связующего

Пример	Первая стадия синтеза						Вторая стадия синтеза			
	Мольное соотношение компонентов				pH	Температура, °C	Время, мин	pH	Температура, °C	Время, мин
	карбамид	формальдегид	фурфуроловый спирт	тетрагидрофурфуроловый спирт						
1	1,0	4,79	2,4	-	4,7	70	50	6,5	45	40
2	1,0	4,79	-	2,4	4,7	70	50	6,5	45	40
3	1,0	4,55	0,5	-	4,5	60	60	7,0	50	40
4	1,0	5,10	0,7	-	5,0	70	60	7,1	50	30
5	1,0	4,70	1,0	-	5,2	75	50	8,0	50	60
6	1,0	5,10	7,5	-	5,5	60	30	6,0	40	30
7	1,0	4,40	1,2	-	5,2	65	40	6,5	45	40
8	1,0	5,20	0,4	-	5,0	70	40	6,5	45	40
9	1,0	5,00	1,2	-	4,4	85	40	6,5	45	40
10	1,0	4,80	2,5	-	5,6	85	20	5,5	40	30
11	1,0	4,80	3,0	-	5,0	70	50	8,5	50	60
12	1,0	4,90	2,8	-	5,1	75	45	7,5	55	65
13 (прото-тип)	1,0	2,00	-	-	6,5	82	30	5,8	92	80

Таблица 2

Состав и свойства смолы

Пример	Состав смолы, мас. %		Условная вязкость после 1 сут стабилизации, с	Срок хранения, сут
	Свободный формальдегид	Свободный фурфуроловый или тетрагидрофурфуроловый спирт		
1	0,15	0,75	47	110
2	0,08	1,35	34	140
3	0,21	1,05	48	120
4	0,05	0,35	115	64
5	0,03	2,15	134	60
6	2,15	8,16	32	160
7	0,05	8,75	35	45
8	0,37	0,35	85	35
9	желатинизация смолы на стадии синтеза			
10	то же			
11	то же			
12	0,05	0,10	160	10
13 (прототип)	0,16	0,80	45	7

ВУ 16269 С1 2012.08.30

Пример 13 выполнен по условиям прототипа.

Реализация заявляемого способа позволяет получить связующее со сроком хранения 110-140 дней. У смолы, полученной по условиям прототипа, срок хранения составил 7 дней.

Предлагаемое изобретение может быть использовано на ОАО "Витебскдрев", ОАО "Мозырьдрев" и других предприятиях.