



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004128966/04, 05.10.2004**(24) Дата начала действия патента: **05.10.2004**(45) Опубликовано: **27.01.2006 Бюл. № 03**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **GB 1420017 A, 07.01.1976. RU 2136703 C1, 10.09.1999. GB 2192005 A, 31.12.1987. RU 2142964 C1, 20.12.1999.**

Адрес для переписки:

**109202, Москва, ул. 1-я Карачаровская, 8,
ООО "ДОК-ПЛИТ", Е.А.Лазареву**

(72) Автор(ы):

**Романов Николай Михайлович (RU),
Бубнова Наталья Анатольевна (RU)**

(73) Патентообладатель(ли):

**Общество с ограниченной ответственностью
"ДОК-ПЛИТ" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УРОНСОДЕРЖАЩИХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области производства карбаминоформальдегидных смол, используемых в качестве связующих для производства древесностружечных, древесноволокнистых плит и фанеры, клеев для склеивания древесины и других отраслях промышленности. Описан способ получения уронсодержащих карбаминоформальдегидных смол путем последовательной конденсации карбаминоформальдегидного концентрата с твердым карбамидом сначала при мольном соотношении формальдегида к карбамиду 5,2-3,3:1 и при pH менее или равном 3 и при температуре более или равной 80°C, затем при мольном соотношении 2,50-2,65:1 при pH 4,5-6,5 до

образования продукта, содержащего 25-35,5% уроновых циклов, а конденсацию с дополнительным количеством карбамида проводят при pH 7,0-9,0 и температуре 20-70°C, причем карбамид сначала вводят в количестве, обеспечивающем в смоле мольное соотношение формальдегида к карбамиду 2,10-2,40:1, а затем в количестве, обеспечивающем в смоле мольное соотношение формальдегида к карбамиду 1,50-2,09:1. Технический результат - упрощение технологии получения уронсодержащих карбаминоформальдегидных смол при сохранении высоких физико-механических свойств изделия на их основе и одновременным снижением их токсичности. 3 табл.

RU 2 268 898 C1

RU 2 268 898 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08G 12/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2004128966/04, 05.10.2004**

(24) Effective date for property rights: **05.10.2004**

(45) Date of publication: **27.01.2006 Bull. 03**

Mail address:

**109202, Moskva, ul. 1-ja Karacharovskaja, 8,
OOO "DOK-PLIT", E.A.Lazarevu**

(72) Inventor(s):

**Romanov Nikolaj Mikhajlovich (RU),
Bubnova Natal'ja Anatol'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "DOK-PLIT" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING URON-CONTAINING UREA-FORMALDEHYDE RESINS

(57) Abstract:

FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: invention relates to production of urea-formaldehyde resins used as binders in manufacture of wood particle boards, wooden fiberboards, plywood, wood adhesives, and in other industrial fields. Invention provides a method for producing uron-containing urea-formaldehyde resins via consecutive condensation of urea-formaldehyde concentrate with solid urea first at formaldehyde-to-urea molar ratio (5.2-

3.3):1, pH below or equal to 3, and temperature above or equal to 80°C and then at molar ratio (2.5-2.65):1 at pH 7.0-9.0 and 20-70°C, urea being added first in amount providing formaldehyde-to-urea molar ratio in resin (2.10-2.40):1 and then in amount providing above ratio equal to (1.50-2.09):1.

EFFECT: simplified resin production technology at the same high physicochemical properties of products based thereon and reduced toxicity of products.

3 tbl, 4 ex

R U 2 2 6 8 8 9 8 C 1

R U 2 2 6 8 8 9 8 C 1

Изобретение относится к области производства карбамидоформальдегидных смол (КФ-смол), используемых в качестве связующих для производства древесностружечных плит (ДСтП), древесноволокнистых плит и фанеры, клеев для склеивания древесины и других отраслях промышленности.

5 В настоящее время предъявляются повышенные требования к качеству изделий на основе КФ-смол, например к ДСтП, прежде всего к их физико-механическим и токсикологическим свойствам, что обуславливает необходимость соответствующего повышения качеств КФ-смол.

10 Известно, что КФ-смолы, содержащие уроновые циклы, повышают физико-механические свойства изделий на их основе. Известны и способы получения уронсодержащих КФ-смол, однако эти способы имеют недостатки либо в технологии получения, либо в свойствах получаемых КФ-смол, например высокое содержание остаточного формальдегида.

15 Так, в техническом решении по патенту (GB, 2192005, C 08 G 12/12, 1987) предложен способ получения КФ-смол на основе водных растворов формальдегида и карбамида первоначально при pH 6-11, температуре более или равной 50°C и при мольном соотношении формальдегида к карбамиду 2,0-3,0:1; затем при pH 0,5-3,5 и температуре более или равной 80°C, далее доводят pH среды до 6,5-9,0 и вводят карбамид до мольного соотношения формальдегида к карбамиду 0,8-1,8:1; полученный продукт
20 выпаривают, причем выпаривание проводят до или после ввода карбамида, до необходимого сухого остатка и вязкости смолы.

Такой технологический процесс в настоящее время не имеет практических перспектив реализации, поскольку наличие стадии выпарки приводит к образованию надсмольных вод, содержащих метанол и формальдегид, которые создают проблемы не только экологии, но и резко ухудшают экономические показатели производства.

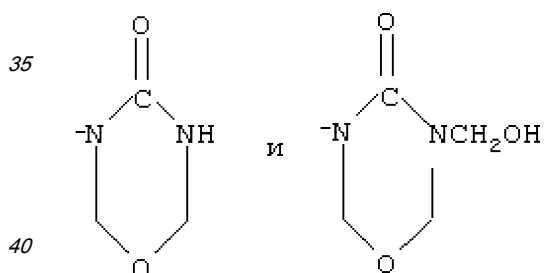
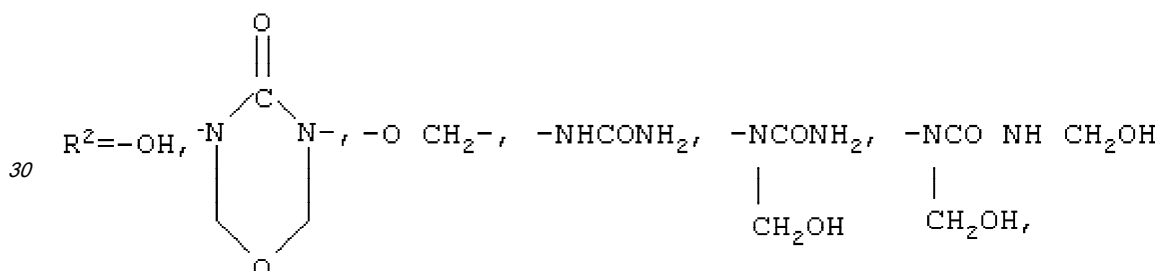
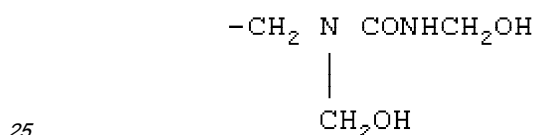
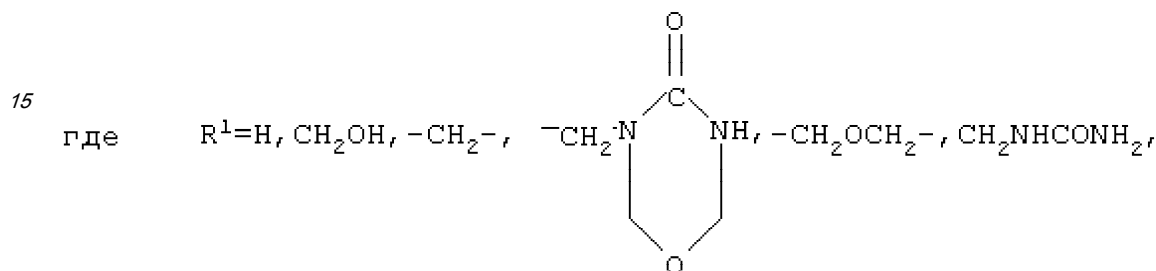
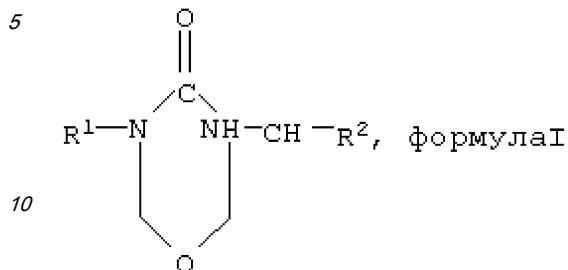
25 Ближайшим техническим решением предлагаемому является техническое решение по патенту (GB, 1420017, C 08 G 12/12, 1976), в котором уронсодержащие КФ-смолы получают из водных растворов формальдегида или КФ-концентратов и водных растворов карбамида сначала при мольном соотношении более 3:1, pH менее или равном 3 и температуре 70-110°C, до превращения, по крайней мере, 1% карбамида в уроновые циклы. Затем
30 непрерывно вводят водный раствор карбамида до мольного соотношения 2,75-2,0:1 при pH менее или равном 3,0, далее реакционную смесь нейтрализуют до pH 5,0-6,5 или 8,0-10,0 и вводят дополнительное количество карбамида до мольного соотношения формальдегида к карбамиду 1,1-1,6:1, после чего проводят выпаривание до содержания сухих веществ ~65%. Недостатком этого способа является использование водного раствора
35 карбамида и его непрерывное дозирование в процессе синтеза, а также стадия выпарки, приводящая к образованию надсмольных вод. Использование водного раствора карбамида приводит к дополнительной стадии - получение этого раствора и необходимости поддержания высокой температуры раствора более 60°C при хранении и дозировании, поскольку растворы с такой концентрацией (68%) кристаллизуются при комнатной
40 температуре.

Технической задачей предлагаемого технического решения является упрощение технологии получения уронсодержащих КФ-смол при сохранении высоких физико-механических свойств изделий на их основе и одновременным снижением их токсичности.

45 Поставленная задача осуществляется путем конденсации КФ-концентрата с карбамидом сначала при мольном соотношении формальдегида к карбамиду 5,2-3,3:1 и при pH менее или равном 3,0 и температуре более или равной 80°C, затем при мольном соотношении 2,50-2,65:1, pH равном 4,5-6,5 до образования несмешивающегося с водой продукта и содержащего 25-35,5% уроновых циклов, а конденсацию с дополнительным количеством карбамида проводят при pH равном 7,0-9,0 и температуре 20-70°C, причем карбамид
50 сначала вводят в количестве до мольного соотношения формальдегида к карбамиду 2,10-2,40:1, а затем в количестве до конечного мольного соотношения 1,50-2,09:1, при этом карбамид используют в твердом виде.

Отличие предлагаемого технического решения состоит в новой совокупности условий

проведения синтеза: - это мольные соотношения формальдегида к карбамиду, изменение рН среды, проведение конденсации с дополнительным количеством карбамида в две стадии в определенных условиях. Предлагаемые КФ-смолы содержат уроновые циклы формулы I.



В качестве карбамида используют карбамид в твердом виде, преимущественно гранулированный или кристаллический карбамид. В качестве КФ-концентратов могут быть использованы любые известные КФ-концентраты, содержащие 50-60% формальдегида и 20-25% карбамида, например КФК-80, ТУ-223-009-00206492-98, производства ОАО «Тольяттиазот», КФ-концентрат по ТУ 2181-032-02203803-2003, производства ОАО «Метафракс» и др.

Предлагаемый способ получения КФ-смол осуществляют по следующей схеме.

В реактор загружают КФ-концентрат с мольным соотношением формальдегида к карбамиду 5,2-3,3:1, воду и 20-30%-ным раствором кислот снижают рН до менее или равного 3,0. Реакционную смесь выдерживают при кипении в течение 15-60 мин, после чего повышают рН среды до 4,5-6,5 20-30%-ным раствором щелочи, понижают температуру до примерно 60-80°C и вводят карбамид до мольного соотношения 2,50-2,65:1. Реакцию

конденсации проводят до потери смешиваемости смолы с водой при 20°C. Полученный на этой стадии продукт содержит 25-35,5% уроновых циклов, определяемых ИК-спектроскопическим методом по полосе поглощения 810 см⁻¹. Затем 20-30%-ным раствором щелочи устанавливают рН равным 7,0-9,0, охлаждают до 20-60°C и загружают карбамид, причем в начале до мольного соотношения 2,10-2,40:1, а затем до 1,50-2,09:1. Конденсацию с дополнительным количеством карбамида проводят при этой температуре в течение 30-40 мин.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

В реактор загружают 3000 кг КФ-концентрата, содержащего 55,4% формальдегида и 22% карбамида, 770 кг воды и 265 кг гранулированного карбамида (начальное мольное соотношение 3,59:1). Реакционную смесь нагревают до 90-95°C в течение 30 мин и снижают рН до 2,5 30%-ным раствором серной кислоты. После снижения рН реакцию ведут 40 мин, затем повышают рН до 6,0 20%-ным раствором гидроокиси натрия, снижают температуру до 70°C, загружают 372 кг гранулированного карбамида (мольное соотношение 2,55:1) и продолжают реакцию при 90°C до потери смешиваемости смолы с водой с температурой 20°C. После этого 20%-ным раствором гидроокиси натрия повышают рН до 8,0, добавляют дополнительно 220 кг гранулированного карбамида и проводят конденсацию при 70°C в течение 30 мин, а затем загружают еще дополнительно 100 кг гранулированного карбамида и продолжают конденсацию в течение 30 мин (конечное мольное соотношение 2,05:1). Полученную смолу охлаждают до 25°C. Свойства смолы приведены в табл. 1.

Пример 2.

В реактор загружают 3000 кг КФ-концентрата, содержащего 59,3% формальдегида и 24,1% карбамида, 765 кг воды и 280 кг гранулированного карбамида (мольное соотношение 3,55:1). Реакционную смесь нагревают до 100°C в течение 20 мин. При этой температуре вводят 30%-ный раствор серной кислоты до рН 2,8-3,0. Конденсацию ведут при температуре 95-100°C в течение 30 мин, после чего повышают 20%-ным раствором гидроокиси натрия рН до 5,0-5,5 одновременно охлаждая до 68-70°C. При этой температуре в реактор загружают 400 кг гранулированного карбамида (мольное соотношение 2,54:1) и ведут конденсацию до потери смешиваемости реакционной смеси с водой с температурой воды 20°C. Нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH до рН 7,5; охлаждают полученную смолу до 60°C и загружают дополнительно 80 кг гранулированного карбамида. После выдержки при температуре 50°C в течение 20 мин загружают дополнительно 670 кг гранулированного карбамида (конечное мольное соотношение 1,65:1) и продолжают конденсацию. Полученную смолу охлаждают до 25°C. Свойства смолы приведены в табл. 1.

Пример 3.

В реактор загружают 3000 кг КФ-концентрата, содержащего 57,5% формальдегида и 22,5% карбамида, 1200 кг воды (начальное мольное соотношение 5,11:1) и нагревают реакционную смесь до кипения, после чего 30%-ным раствором серной кислоты снижают рН до 1,7. Реакцию ведут в течение 50 мин, после этого повышают рН до 6,5, а температуру снижают до 70°C и загружают 680 кг гранулированного карбамида (мольное соотношение 2,55:1). Реакцию продолжают до потери смешиваемости смолы с водой с температурой 20°C. Затем 20%-ным раствором гидроокиси натрия доводят рН до 8,2-8,4. Повышают температуру до 70°C, загружают дополнительно 250 кг гранулированного карбамида и ведут конденсацию с дополнительным количеством карбамида 30 мин при температуре 60-65°C, после этого загружают дополнительно 300 кг гранулированного карбамида (конечное мольное соотношение 1,81:1) и продолжают конденсацию 30 мин. Полученную смолу охлаждают до 25-30°C. Свойства смолы приведены в таблице 1.

Пример 4.

В реактор загружают 3000 кг КФ-концентрата, содержащего 55,8% формальдегида и 24,8% карбамида (мольное соотношение 4,50:1) и 30%-ным раствором кислоты снижают рН до 1,7. После этого температуру повышают до 90-95°C и выдерживают в течение 15 мин. Затем в реактор загружают воду в количестве 900 кг, повышают рН до 5,5-5,7. Когда в реакторе установится температура 60-70°C, в реактор загружают гранулированный карбамид в количестве 600 кг (мольное соотношение 2,50:1) и ведут конденсацию до потери смешиваемости смолы с водой при 20°C. После этого 20%-ным раствором щелочи повышают рН до 7,0-9,0, загружают дополнительно гранулированный карбамид в количестве 250 кг, и проводят конденсацию с дополнительным количеством карбамида при 60°C в течение 30 мин. Затем загружают дополнительно 600 кг гранулированного карбамида (конечное мольное соотношение 1,53:1) и продолжают конденсацию 40 мин. Полученную смолу охлаждают до 25-30°C. Свойства смолы приведены в таблице 1.

Пример 5 Получение древесностружечной плиты.

Древесная стружка (70% хвойные породы и 30% лиственные) сушится до остаточной влажности 2-3% и рассеивается на фракции.

Стружка наружного и внутренних слоев смешивается со связующем на основе смолы по примеру 2, при этом содержание смолы в наружном слое примерно 14%, а во внутреннем примерно 13% (сухой смолы на абсолютно сухую стружку). Рецептуры связующего проведены в таблице 2.

	Смола по примеру 2	ОКР-4*	20%-ный раствор NH ₄ Cl	Добавка, снижающая комкование
Связующее наружного слоя	80	20	-	0,5
Связующее внутреннего слоя	125	-	12	0,6

* ОКР-4 - окисленный крахмальный реагент, ТУ 2453-001-52450669-00

16 мм трехслойную плиту прессуют при температуре 150-180°C и давлении 25 кгс/см² из расчета 20-25 с/мм толщины. Свойства полученной плиты приведены в таблице 3.

Наименование показателя	По примеру 2	Прототип
Плотность, кг/м ³	664	671
Предел прочности при изгибе, МПа	18,3	19,0
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа	0,44	0,38
Содержание формальдегида, мг/100 г плиты	14,7	15,8

Из таблицы 3 видно, что свойства плиты соответствуют свойствам плит на основе смолы по прототипу. Вместе с тем из представленных в описании примеров следует, что предлагаемый способ характеризуется следующими преимуществами: исключена стадия приготовления водного раствора карбамида и связанные с ней технические проблемы по обеспечению их стабильности при хранении и дозировке; упрощена дозировка карбамида в реакторы; отсутствует энергоемкая стадия выпарки (значительно уменьшается расход пара и охлаждающей воды), что повышает технико-экономические показатели производства; отсутствует надсмольная вода, содержащая формальдегид и метанол, что решает проблему экологии производств КФ-смол; полученные по предлагаемому способу КФ-смолы имеют низкое содержание формальдегида при высоких мольных соотношениях формальдегида к карбамиду. Так, например, при соотношении 1:2,05 смола содержит примерно 0,8%, а известные смолы при этом соотношении содержат примерно 3,0% формальдегида.

Показатели качества смолы.		Номера примеров				
№ П/п	Наименование показателя	1	2	3	4	Прототип

1	Условная вязкость при 20°C по вискозиметру ВЗ-246 с соплом диаметра 4 мм, с	78	92	105	36	340
2	Время желатинизации при 100°C, с	33	102	76	170	-
3	Смешиваемость смолы с водой, в соотношении по объему, при котором наблюдается коагуляция	1:2	1:2	1:1	1:1	-
4	Массовая доля сухого остатка, %	59,0	63,0	54,2	58,3	65,0
5	Массовая доля свободного формальдегида, %	0,74	0,15	1,02	0,05	0,11
6	Содержание уроновых циклов, %	27,0	30,0	35,5	30,6	25
7	Начальное мольное соотношение	3,59:1	3,55:1	5,11:1	4,50:1	4,0:1
8	Мольное соотношение на второй стадии	2,55:1	2,54:1	2,55:1	2,50:1	2,32:1
9	Мольное соотношение на третьей стадии	2,18:1	2,4:1	2,15:1	2,10:1	-
10	Конечное мольное соотношение	2,05	1,65	1,81	1,53	1,6

10

Формула изобретения

Способ получения уронсодержащих карбамидоформальдегидных смол путем последовательной конденсации карбамидоформальдегидного концентрата с карбамидом в кислых средах при нагревании с последующей конденсацией с дополнительным количеством карбамида, отличающийся тем, что конденсацию осуществляют сначала при мольном соотношении формальдегида и карбамида 5,2-3,3:1 и при рН, менее или равном 3, и при температуре, более или равной 80°C, а затем при мольном соотношении 2,50-2,65:1 при рН 4,5-6,5 до образования продукта, содержащего 25-35,5% уроновых циклов, а конденсацию с дополнительным количеством карбамида проводят при рН 7,0-9,0 и температуре 20-70°C, причем карбамид сначала вводят в количестве, обеспечивающем в смоле мольное соотношение формальдегида и карбамида 2,10-2,40:1, а затем в количестве, обеспечивающем в смоле мольное соотношение формальдегида и карбамида 1,50-2,09:1.

25

30

35

40

45

50