

Винахід відноситься до способів одержання дрібнодисперсних часток зшитих карбамідо-формальдегідних полімерів, які знаходять застосування в якості синтетичних білих наповнювачів для полімерів, паперу лакофарбових та інших матеріалів.

Відомі способи одержання карбамідо-формальдегідних полімерів шляхом вступу в реакцію карбаміду і формальдегіду у водному середовищі у присутності лужних і кислотних компонентів з отриманням полімерів у сухому або розчиненому вигляді. П. А.Ф. Николаев. Технология пластических масс. М., "Химия", 1997, с. 148-154].

Проте, карбамідо-формальдегідні полімери, що одержуються відомими способами, не знаходять застосування в якості білих полімерних наповнювачів, а широко використовуються в якості зв'язуючих у прес-порошках, для промокання (насичення) і проклеювання теплоізоляційних, електроізоляційних та інших матеріалів.

Відомо спосіб одержання карбамідо-формальдегідного полімеру шляхом взаємодії формаліну і карбаміду в лужному середовищі, потім підкислення лужного розчину форполімеру і формування в присутності колоїдоутворюючого матеріалу дрібнодисперсних часток полімеру у вигляді бісеру сферичної форми. Карбамідо-формальдегідний полімер знаходить застосування як наповнювач, зокрема для лакофарбових матеріалів [2. Патент США №3850868, 1971, МКИ C08G37/08].

Недоліками способу є низький вихід продукту (не більше 66%), забруднення стічних вод відходами виробництва.

Найбільш близьким за технічною сутністю й ефектом, що досягається, є спосіб одержання наповнювача для паперової маси шляхом взаємодії карбаміду з формальдегідмістким реагентом у водному середовищі, в присутності сірчаної кислоти при підвищеній температурі, нейтралізації одержаної суспензії та фільтрування осаду. В якості формальдегідмісткого реагенту використовують кубовий залишок ректифікації метанолу з надсмольної води виробництва сечовино-формальдегідної смоли [3. А.с. СССР №1010171, МКИ D21N3/52, D21D 3/00, БИ №13, 1983 - прототип].

Недоліками прототипу є невисокий вихід цільового продукту по відношенню до витрачених сировинних ресурсів, низький вихід продукції з одиниці реакційного об'єму, втрати реагентів та забруднення в наслідок цього стічних вод, нейтралізація суспензії чистими реагентами робить процес дорожчим. Одержаний наповнювач має високу маслоємність, що обмежує його застосування.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу одержання карбамідо-формальдегідного наповнювача шляхом взаємодії карбамідо-формальдегідного концентрату у водному середовищі в присутності фосфорної кислоти при підвищеній температурі, нейтралізації суспензії, що одержано, крейдою з кубовим залишком дистиляції відпрацьованого моноетаноламіну, фільтрацію осаду та повернення водного фільтрату для приготування початкової реакційної маси, що забезпечує підвищення виходу готового продукту в цілому та з одиниці реакційного об'єму, зниження маслоємності наповнювача, виключення стічних вод і витрат реагентів, утилізацію відходів.

Поставлену задачу вирішують шляхом взаємодії карбаміду з формальдегідмістким компонентом у водному середовищі в присутності кислотного каталізатору при підвищеній температурі, нейтралізації суспензії, що одержують, та фільтрації осаду, згідно способу, взаємодію з формальдегідмістким компонентом, що являє собою карбамідо-формальдегідний концентрат, здійснюють у присутності фосфорної кислоти, нейтралізують одержану суспензію крейдою технічною або природною з кубовим залишком дистиляції відпрацьованого моноетаноламіну (КЗДВ МЕА), водний фільтрат після відділення дрібнодисперсних часток повертають до початкового реакційного об'єму для часткової заміни знесоленої води. Карбамідо-формальдегідний концентрат містить 54-60% формальдегіду, 20-24% карбаміду. Для нейтралізації крейди з КЗДВ МЕА беруть у масовому співвідношенні 5÷1÷1÷5. Кубовий залишок моноетаноламіну утворився в процесі очищення конвертованого газу від диоксиду вуглецю виробництва аміаку.

Використання у способі, що пропонується в якості формальдегідмісткого компонента карбамідо-формальдегідного концентрату, з високим вмістом олігомерів та формальдегіду, в купі з підібраним каталізатором і нейтралізуючими реагентами при їх певному співвідношенні дозволяє підвищити вихід наповнювача по відношенню до вихідних карбаміду і формальдегіду, та з одиниці реакційного об'єму за рахунок утворення із нейтралізуючих реагентів білих дисперсних фосфатів, а також продуктивність технологічного обладнання. Наявність розгалужених олігомерів у КФК обумовлює утворення трьохмірної структури й зменшує маслоємність продукту, останнє розширює галузі застосування наповнювача. Сукупність реагентів, які пропонуються не призводить до накопичення забруднень у водному середовищі, а це дозволяє багаторазово повертати відпрацьоване водне середовище, після відділення дрібнодисперсних часток, для приготування вихідної реакційної маси, що виключає стічні води та втрати реагентів з ними. С введенням кубового залишку дистиляції відпрацьованого моноетаноламіну для нейтралізації суспензії утилізуються відходи виробництва й усувається потреба в товарних реагентах.

Спосіб, який пропонується, реалізують таким чином: В реактор, забезпечений мішалкою і оболонкою для обігріву та охолодження, завантажують 80л знесоленої води та 46,2кг карбаміду, Одержаний розчин нагрівають до 80°C подачею гарячої води в оболонку реактору, закислюють до pH-2,0-2,15 додаванням фосфорної кислоти та швидко додають окремо заготовлений розчин 38,5кг КФК в 40л знесоленої води. Реакційну суміш витримують при зазначених умовах 0,5-1год. до вмісту залишкового формальдегіду не більше 75мг/л у водній фазі. Потім суспензію охолоджують до 30-35°C і нейтралізують додаванням суміші крейди з кубовим залишком дистиляції відпрацьованого МЕА до pH-8,5-7,0. Твердий білий нерозчинний продукт відділяють фільтруванням, сушать(за потребою) й аналізують на відповідність ТУ У 3.01013-93 "Наповнювач полімерний". Фільтрат водної фази збирають в окрему ємність. Характеристика сировини :

КФК ТУ 113-03-469-80:

масова доля карбаміду 20-24%

масова доля формальдегіду 54-60%;

карбамід по ГОСТ 2081-92;

ортофосфорна кислота по ГОСТ 6552-80;
 крейда технічна по ГОСТ 17498-72 (карбонати кальцію з магнієм 95-99%);
 кубовий залишок дистиляції відпрацьованого моноетаноламіну (КЗДВ МЕА):
 масова доля МЕА 20-30%
 масова доля смоли змінного типу 30-40%
 масова доля K₂CO₃ (карбонат калію) 10-20%
 масова доля H₂O (вода) решта.

В таблиці 1 наведені характеристики сировини, таблиці 2 - готового продукту, в таблиці 3 - результати від використання способів.

Приклад 1- В реактор, забезпечений мішалкою і оболонкою для обігріву та охолодження, завантажують 80 л знесоленої води та 46,2кг карбаміду. Одержаними розчин нагрівають до 80°C подачею гарячої води в оболонку реактору, заakisють до pH-2,0-2,15 добавленням фосфорної кислоти та швидко додають окремо заготовлений розчин 38,5кг КФК, що містить 60% формальдегіду і 24% карбаміду, в 40л знесоленої води. Реакційну суміш витримують при зазначених умовах 0,5-1год. до вмісту залишкового формальдегіду не більше 75мг/л у водній фазі. Потім суспензію охолоджують до 30-35°C і нейтралізують додаванням суміші крейди з кубовим залишком дистиляції відпрацьованого МЕА при масовому співвідношенні 54-1 до pH-6,5-7,0.

Вихід складає (кг):
 карбамід-формальдегідний наповнювач
 (КФН-паста) з вологістю 45% 150
 фільтрат водної фази (ФВФ) 70.
 Склад фільтрату водної фази (ФВФ) в г/л :
 залишковий карбамід 22,3
 розчинні продукти, що містять
 метилольні групи, в перерахунку
 на формальдегід 1,53
 густинний залишок 90,4
 МЕА відсутність.

Загальна вартість наповнювача зменшилась на 23%. Результати наведені в таблицях 1, 2, 3.

Одержану КФН-пасту використовують при виробництві водно-дисперсійної фарби марки ВД-ВА (ГОСТ 28196-89) замість титанових білил у кількості 50% від рецептурної. Якість фарби відповідає вимогам ГОСТ 28196-89, атмосферостійкість у 2 рази підвищилася. Висушений карбамідо-формальдегідний наповнювач (КФН) використовують у виробництві полістирольної фарби (ТУ У 05761614.004-96) замість двуокису титану в кількості 50% від рецептурної потреби. Шість фарби відповідає ТУ У 05761614.004-96, атмосферостійкість вища у 3 рази.

Приклад 2. Аналогічно прикладу 1. КФК із вмістом 58% формальдегіду і 22% карбаміду. В якості водної фази завантажують 70кг ФВФ та 50л знесоленої води. Одержану суспензію нейтралізують додаванням суміші крейди з КЗДВ МЕА при масовому співвідношенні 1÷1. Результати наведені в таблицях 1, 2, 3. Одержану КФН-пасту використовують при виробництві водно-дисперсійно "і фарби, висушений карбамід о-формальдегідний наповнювач - для полістирольної фарби. Результати аналогічні прикладу 1.

Приклад 3. Аналогічно прикладу 1. КФК із вмістом формальдегіду 54% і карбаміду 20%. В якості водної фази завантажують 65кг ФВФ за прикладом 2 та 55л знесоленої води. Одержану суспензію нейтралізують додаванням суміші природної крейди з КЗДВ МЕА при масовому співвідношенні 1÷5. Результати наведені в таблицях 1, 2, 3. Одержану КФН-пасту використовують при виробництві водно-дисперсійної фарби, висушений карбамідо-формальдегідний наповнювач - для полістирольної фарби. Результати аналогічні прикладу 1.

Приклад 4 (контрольний). Аналогічно прикладу 1. В якості водної фази для приготування реакційної суміші завантажують 62кг ФВФ за прикладом 3 та 58л знесоленої води. Одержану суспензію нейтралізують КЗДВ МЕА. Результати наведені в таблицях 1, 2 і 3.

Приклад 5 (контрольний). Аналогічно прикладу 1. В якості водної фази завантажують 62кг ФВФ й 58л знесоленої води(за прикладом 4). Одержану суспензію нейтралізують крейдою, спостерігається спінування, тривалість процесу нейтралізації збільшується в 2 рази. Результати наведені в таблицях 1, 2 і 3.

Приклад 8(контрольний). Аналогічно прикладу 1. В якості формаль-дегідмістячого реагента використовують товарний формальдегід, в якому 37% формальдегіду. Результати наведені в таблицях 1, 2 і 3.

Приклад 7(контрольний). Аналогічно прикладу 1. В якості каталізатора використано сірчану кислоту (таблиці 1-3).Одержаний продукт

Таблиця 1

Характеристика сировини

Приклад №/№	Формальдегід, %	Карбамід, %	Знесолена вода, л	Співвідношення: Крейда : КЗДВ МЕА	Фільтрат, л	Каталізатор: кислота
1	80	24	120	5 : 1	-	фосфорна
2	58	22	50	1 : 1	70	фосфорна
3	54	20	55	1 : 5	65	фосфорна
4к	60	24	58	5 : 1	62	“-
5к	80	24	58	крейда	62	“-
6к	37	-	120	1 : 1	62	“-
7к	60	24	120	5 : 1	-	стрчана
8к	80	24	120	ідкий натр	-	фосфорна
9	58	22	50	1 : 6	70	“-

10	58	22	50	5 : 0,8	70	-"-
11	58	22	50	0,8 : 5	70	-"-
12	58	22	50	6 : 1	70	-"-
прототип	41-57	-	120	p-н CaCO ₃ до pH-8,0	-	сірчана

Таблиця 2

Характеристика готової продукції

приклад №/№	Вихід готового продукту			Склад фільтрату водної фази				Примітки
	КФН, кг	ФВФ, л	Вологість, %	Залишковий карбамід, г/л	Залишковий формальд, г/л	Густинний залишок, г/л	МЕА, мг/л	
1.	150	70	45	22,3	1,53	90,4	відс.	-----
2.	155	65	45	28,8	0,254	79,3	відс.	-----
3.	158	82	45	25,5	1,80	123,0	відс.	-----
прототип 78	120	85-70	-	-	1,60	2,6	-	Злежуваність продукту.
4к.	150	70	45	24,0	1,30	9,5	5,0	МЕА у водній фазі, продукт токсичний.
5к.	150	70	45	24,0	1,30	9,5	5,0	В 2 рази подовжився процес нейтралізації, спостерігається спінювання.
6к.	110	110-120	45	22-30	0,25	160,0	відс.	Знизився вихід продукту.
7к.	130	120	45	22,5	1,57	98,0	відс.	Продукт грудкувався, підвищилась жорсткість
8к.	148	85	45	25,0	1,60	183,0	відс.	Погіршився процес фільтрації осаду.
9.	155	65	45	28,8	0,254	79,3	сліди	Надлишок КЗДВ МЕА, при циклічності - накопичення
10.	155	65	45	28,8	0,254	79,3	відс.	Перевитрати крейди. Злежуваність, грудкування прод.
11.	155	85	45	28,8	0,254	79,3	сліди	Надлишок КЗДВ МЕА, перевитрати кислоти.
12.	155	65	45	28,8	0,254	79,3	відс.	Перевитрати крейди. Злежуваність продукту.

Таблиця 3

Результати від використання відомого та запропонованого способів

Приклад	Вихід наповнювача по відношенню до вихідного вмісту карбаміду та формальдегіду (в цілому), %	Вихід наповнювача з одиниці реакційного об'єму, %	Маоло-емкість, г/100г	Кількість стічних вод в одиниці реакційного об'єму, %	Концентрація забруднень в стічних водах (втрати), 1г/л	Примітки
1.	106	37	70	відс.	відс.	-----
2.	111	38	75	відс.	відс.	-----
3.	113	39	90	відс.	відс.	-----
4к.	111	39	80	відс.	сліди	МЕА в наповнювачі.
5к.	114	37	80	відс.	відс.	В 2 рази подовжився процес нейтралізації, спостерігається спінювання.
6к.	105	28	120	відс.	відс.	Знизився вихід наповнювача з одиниці реакц. об'єму
7к.	112	38	73	відс.	відс.	Наповнювач грудкувався, підвищилась жорсткість.
8к.	105	37	92	відс.	відс.	Погіршилася фільтрація, накопилися водорозчинні домішки.
9.	108	37	70	відс.	сліди	Надлишок КЗДВ МЕА,

						при циклічності накопичення.
10.	106	37	70	відс.	відс.	Перевитрати крейди. Злежуваність, грудкування наповн.
11.	106	37	70	відс.	сліди	Надлишок КЗДВМЕА при циклічності, перевитрати кислоти.
12.	106	37	70	відс.	відс.	Перевитрати крейди. Злежуваність, схильність до грудкування наповнювача.
прототип	100	21	120	70	3,2	-----

грудкувався, підвищила його жорсткість, що погіршило якість наповнювача.

Приклад 8 (контрольний). Аналогічно прикладу 1. Нейтралізацію одержаної суспензії проводили їдким натром (таблиці 1-3). Фільтрація осаду погіршилась.

Приклад 9. Аналогічно прикладу 1. КФК із вмістом формальдегіду 58% і карбаміду 22%. В якості водної фази завантажують 70кг ФВФ і 50л знесоленої води за прикладом 2. Одержану суспензію нейтралізують сумішшю крейди з КЗДВ МЕА при масовому співвідношенні 1÷6. Результати наведені в таблицях 1, 2, 3.

Приклад 10. Аналогічно прикладу 9. Одержану суспензію нейтралізують сумішшю крейди з КЗДВ МЕА при масовому співвідношенні 5÷0,8. Результати в таблицях 1-3. Продукт сильно трембеться, тяготеє до грудкування.

Приклад 11. Аналогічно прикладу 1. КФК із вмістом формальдегіду 58% та карбаміду 22%. В якості водної фази завантажують 70кг ФВФ, 50л знесоленої води за прикладом 2. Одержану суспензію нейтралізують сумішшю крейди з КЗДВ МЕА при масовому співвідношенні 0,8÷5. Результати в таблицях 1, 2, 3.

Приклад 12. Аналогічно прикладу 11. Одержану суспензію нейтралізують сумішшю крейди з КЗДВ МЕА при масовому співвідношенні 6÷1,0. Результати в таблицях 1-3. Продукт сильно трембеться, тяготеє до грудкування.

Приклади 4-8 (контрольні) та 9-12 свідчать, що за межами способу, який заявляється, досягнутий ефект втрачається. Виключення з рецептури крейди (приклад 4) підвищує токсичність продукту, тому що з'являється залишок МЕА у водній фазі. При виключенні з рецептури кубового залишку (приклад 5) погіршується процес нейтралізації реакційою суміші, в 2 рази збільшується його тривалість. Заміна формальдегідмістячого реагенту на товарній формальдегід (приклад 6) знижує вихід продукту. Заміна каталізатору (приклад 7) погіршує якість наповнювача. Використання лугу для нейтралізації суспензії (приклад 8) погіршує процес фільтрації осаду. Недоцільно вводити для нейтралізації за межами замовленого співвідношення КЗДВ МЕА (приклади 9, 10) з крейдою (приклади 11, 12), бо спостерігається перевитрата сировини (приклад 10, 12) або надлишок КЗДВ МЕА (приклади 9, 11), що не прореагував на стадії нейтралізації знову повертається в реакційний об'єм, а це вимагатиме витрат на коректування щодо співвідношення між каталізатором і нейтралізуючими агентами на наступних циклах.

Наведені дані (таблиці 1-3) показують, що в способі, який пропонується (приклади 1-3), у порівнянні з прототипом, досягається збільшення виходу цільового продукту на 13% і на 18% з одиниці реакційного об'єму, знижується маслоємкість продукту на 41,7% і загальна вартість на 23%, що дозволяє використовувати продукт в якості наповнювача для полістирольної та водно-дисперсійних фарб. Ліквідується викиди стічних вод, усуваються втрати, що пов'язані із стоками. Утилізується відхід виробництва аміаку - КЗДВ МЕА.