



УКРАЇНА

(19) UA (11) 5291 (13) C1

(51) C 08 G 12/12

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІД(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ, ЯКА МІСТИТЬ  
НЕОРГАНІЧНУ СПОЛУКУ

1

(20) 94250557, 09.04.93  
 (21) 4917795/05  
 (22) 06.03.91, SU  
 (46) 28.12.94. Бюл. № 7-1  
 (56) 1. Заявка Японії № 62-290907, кл. С 08 G 12/12, опубл. 1987.  
 (71) Дніпропетровський хіміко-технологічний Інститут  
 (72) Виходцев Сергій Іванович, Мельников Борис Іванович, Ранський Анатолій Петрович  
 (73) Дніпропетровський хіміко-технологічний Інститут  
 (57) Спосіб отримання карбамідоформальдегідної смоли, що містить неорганічне сполучення, що включає гелеутворення карбамідоформальдегідної смоли шляхом змішування водного розчину первинного карбамідоформальдегідного конденсату з агентом

2

гелеутворення з наступним додаванням лужного реагента в утворену карбамідоформальдегідну смолу, а саме в тому, що як водний розчин первинного карбамідоформальдегідного конденсату використовують 51,3-61,0%-ний розчин предполіконденсату, отриманий взаємодією карбаміда і формальдегіду при мольному співвідношенні формальдегіду до карбаміду, рівному 1,2-2,5:1,0 при рН = 8-9, температурі 80-95°C протягом 60-90 хв, в водному середовищі, як агента гелеутворення водний розчин неорганічної солі двох- або тривалентного металу, вибраного з групи: алюмінію, хрому, заліза, нікелю, магнію, міді, цинку або суміші цих солей, процес отримання карбамідоформальдегідної смоли проводять при рН = 1-4, при температурі 25-60°C протягом 60-120 хв.

Изобретение относится к области получения синтетических смол, в частности - карбамидоформальдегидных смол, содержащих в качестве неорганических коагуляторов двух и/или трехзарядных катионов металлов. Указанные смеси составов можно использовать в химической, металлургической, нефтехимической и машиностроительной областях, а именно в качестве высокодисперсных наполнителей для натурального и синтетического каучуков, полиэтилена и других термопластичных смол, наполнителей для изготовления бумаги, носителей пестицидов, комбинированных сверхмедленнореагирующих азотных удобрений с содержанием в качестве микроэлементов катионы алюминия, хрома, железа,

никеля, магния, меди и цинка. Полученные смеси составов могут быть использованы в качестве действующих веществ смазочных композиций в промышленных и синтетических маслах, консистентных смазках, каталитических системах синтеза лакокрасочных материалов и их красящих пигментов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является способ получения карбамидоформальдегидной смоли, содержащей неорганическое соединение, особенность которого состоит в том, что добавив к водному раствору первичного карбамидоформальдегидного конденсату агента гелеобразования,

(19) UA (11) 5291 (13) C1

состоящих из кислого коллоидного диоксида кремния и/или кислого коллоидного гидроксида алюминия, получают продукт, содержащий карбамидную смолу, и смешав упомянутый продукт со щелочным реагентом, получают частицы практически нерастворимого в воде неорганического соединения.

К недостаткам прототипа относится низкое содержание (25–40%) частиц с размером менее 0,1 мкм, обусловленное применением водного раствора первичного карбамидоформальдегидного конденсата с сильно разветвленной поверхностью. Устойчивость таких дисперсных систем можно охарактеризовать в первом приближении уравнением Ребиндера-Щукина, которое связывает радиус частиц дисперсной фазы "r" с максимальной при данных условиях величиной межфазного натяжения  $\sigma_{\max}$

$$\sigma_{\max} = \frac{K \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (1)$$

При сильной разветвленной поверхности межфазное натяжение уменьшается и система становится существенно неустойчивой. Последующее добавление кислого агента гелеобразования приводит к быстрому образованию частиц карбамидоформальдегидной смолы, при этом наблюдается получение низкого процентного содержания (25–40%) частиц с размером менее 0,1 мкм. Кроме того, в прототипе не отмечена возможность получения карбамидоформальдегидных смол, содержащих в качестве неорганических коагуляторов двух и/или трехзарядных катионов металлов, образующих в щелочной среде практически нерастворимые гидроксиды, что существенно уменьшает область возможного полезного практического применения изобретения.

Задачей изобретения является усовершенствование способа получения карбамидоформальдегидной смолы, содержащей неорганическое соединение путем смешения водного раствора первичного карбамидоформальдегидного конденсата с агентом гелеобразования и последующим добавлением щелочного реагента, что позволяет увеличить количество фракции с размером частиц менее 0,1 мкм в мелкодисперсном порошке карбамидоформальдегидной смолы.

Поставленная задача решена способом получения карбамидоформальдегидной смолы, содержащей неорганическое соединение, включающим гелеобразование кар-

бамидоформальдегидной смолы путем смешения водного раствора первичного карбамидоформальдегидного конденсата с агентом гелеобразования с последующим добавлением щелочного реагента в образовавшуюся карбамидоформальдегидную смолу, в котором, согласно изобретению, в качестве водного раствора первичного карбамидоформальдегидного конденсата используют 51,3–61% раствор предполиконденсата, полученный взаимодействием карбамида и формальдегида при мольном соотношении формальдегида к карбамиду, равном 1,2–2,5:1,0 при pH = 8–9, температуре 80–95°C в течение 60–90 минут, в водной среде, а в качестве агента гелеобразования – водный раствор неорганической соли двух и/или трехвалентного металла, выбранного из группы: алюминий, хром, железо, никель, магний, медь, цинк или смеси этих солей, процесс получения карбамидоформальдегидной смолы проводят при pH = 1–4, при температуре 25–60°C в течение 60–120 минут. При этом процесс гелеобразования ведут путем введения 51,3–61,0% водного раствора предполиконденсата карбамида и формальдегида в кислый водный раствор неорганического коагулятора.

Применяемый в изобретении 51,3–61,0% водный раствор предполиконденсата карбамида и формальдегида получают проведением реакции гидроксиметилирования карбамида водным раствором формальдегида в щелочной среде при pH = 8–9, температуре 80–95°C в течение 60–90 минут, мольное отношение формальдегид – карбамид равном 1,2–2,5 – 1,0. Полученный конденсат состоит в основном из сим-диметилкарбамида и частично из монометилкарбамида, характеризуется линейной структурой, и согласно уравнению (1) обладает большой устойчивостью в водных растворах, что дает возможность увеличить количество фракции частиц с размером менее 0,1 мкм в мелкодисперсном порошке карбамидоформальдегидной смолы, содержащей неорганическое соединение.

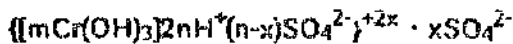
В данном изобретении применяется мольное отношение формальдегида к карбамиду равное 1,2–2,5:1,0. При молярном отношении выше 2,5 (значительный избыток формальдегида) возрастает относительная доля триметилкарбамида по сравнению с сим-диметилкарбамидом, что приводит к образованию разветвленных олигомеров. Помимо этого, в силу резкого запаха формальдегида требуется отдельный технологический процесс и установка для остаточного формальдегида.

С другой стороны при молярном отношении менее 1,2 содержится большое количество не вступившего в реакцию карбамида, который вымывается водой, что снижает выход смолы, а также образуется раствор предполиконденсата карбамида и формальдегида с низким содержанием симдиметилкарбамида.

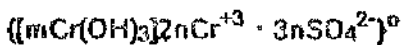
Введение 5,3–61,0% водного раствора предполиконденсата карбамида и формальдегида в кислый водный раствор неорганического коагулятора, а не наоборот, позволяет избежать возможных местных перенасыщений.

Действие кислого водного раствора неорганического коагулятора в виде двух и/или трехзарядных катионов металлов можно представить рядом последовательных стадий:

I стадия – образование мицеллы гидроксида хрома в кислой среде, где потенциалопределяющими ионами будут катионы водорода, а не катионы металла. В качестве совместно вводимого аниона могут быть использованы сульфат, нитрат, сульфит, фосфат, фторид и др. анионы.

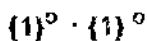


На стадии прибавления 5,3–61,0% водного раствора предполиконденсата карбамида и формальдегида происходит повышение pH среды. Последующее добавление щелочного раствора (pH = 8, изоэлектрическая точка) приводит к изменению структуры мицеллы неорганического коагулятора.



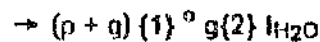
{1}<sup>0</sup> – условное обозначение мицеллы неорганического коагулятора в изоэлектрической точке.

II стадия – агрегация мицелл неорганического коагулятора между собой:



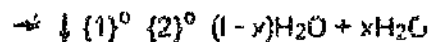
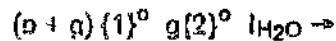
Условно можно считать, что карбамидоформальдегидная смола по своим свойствам отвечает состоянию различных мицелл в изоэлектрической точке. Тогда дальнейшую совместную коагуляцию карбамидоформальдегидной смолы с агрегациями неорганических мицелл можно представить последующими стадиями.

III стадия – хлопьеобразование, т.е. последующее укрупнение слипшихся частиц и их гидратация.



{2}<sup>0</sup> – условное обозначение карбамидоформальдегидной смолы.

IV стадия – продолжающееся укрупнение, частичная их дегидратация и осаждение:



В качестве неорганических коагуляторов изми были использованы катионы двух и/или трехзарядных металлов, приведенные в таблице 1.

Из данной таблицы следует, что коагулирующее действие исследованных ионов пропорционально его заряду и обратно пропорционально его размеру, т.е. пропорционально кислотоности иона.

Используемый в данном изобретении щелочной реагент – гидроксид натрия, применяется для изменения структуры мицеллы неорганического коагулятора, т.е. достижения изоэлектрической точки.

В качестве щелочного реагента могут использоваться гидроксиды щелочных металлов.

Совместную коагуляцию ведут при комнатной температуре в течение двух часов при pH = 8–9. При этих параметрах наблюдается полное осаждение гидроксида хрома. Образовавшиеся частицы гидроксида хрома (II) практически не растворимы в воде.

Полученная, таким образом, мелкодисперсная карбамидоформальдегидная смола, содержащая неорганическое соединение имеет частицы с широким распределением по размерам и увеличенным количеством фракций частиц с размером менее 0,1 мкм и может затем в соответствии с ее назначением подвергаться различным видам обработки, таким как фильтрование, сушка, дробление, сортировка, просеивание, прокаливание и т.д.

С помощью прокаливания можно испарить органическую компоненту и получить частицы неорганического соединения.

Полученные, таким образом, частицы можно использовать в полупроводниках, катализаторах, носителях катализаторов адсорбентов, ионитах, сиккативах и т.д.

Приводим примеры конкретного исполнения предлагаемого изобретения. Под час-

тами и процентами имеется в виду весовые части и проценты.

**Пример № 1:**

1. Приготовление 55,3% водного раствора предполиконденсата карбамида и формальдегида, мольное отношение формальдегида к карбамиду 1,8-1,0.

В реактор помещают 1500 частей 37%-ного водного раствора формальдегида и 616,6 частей карбамида, с помощью 20%-ного водного раствора NaOH устанавливают pH = 8 и затем нагревают до температуры 80°C, после чего проводят реакцию в течение 70 минут.

2. Приготовление кислого водного раствора нитрата алюминия. К 1500 частям 30%-ного водного раствора нитрата алюминия добавляют 10% азотную кислоту до достижения pH = 2.

3. Получение карбамидной смолы, содержащей неорганическое соединение (смесевая композиция).

К кислому водному раствору нитрата алюминия добавляют при перемешивании 55,3%-ный водный раствор предполиконденсата карбамида и формальдегида. Синтез проводят при pH = 4 в течение 90 минут при 60°C и в результате получают частицы карбамидоформальдегидной смолы.

Затем к полученной карбамидоформальдегидной смоле добавляют 40%-ный водный раствор гидроксида натрия, перемешивая, проводят реакцию в течение 30 минут при 25°C и pH = 5,5, отстаивают 60 минут и в результате получают карбамидоформальдегидную смолу, содержащую гидроксид алюминия.

**Пример № 2:**

1. Приготовление 58,8% водного раствора предполиконденсата карбамида и формальдегида, мольное соотношение формальдегида к карбамиду составляет 1,4,1,0.

В реактор с якорной мешалкой помещают 1500 частей 37%-ного водного раствора формальдегида и 792,8 частей карбамида, с помощью 20%-ного водного раствора гидроксида натрия устанавливают pH = 8,5 и затем нагревают до температуры 85°C, после чего проводят реакцию в течение 60 минут.

2. Приготовление кислого водного раствора сульфата хрома.

К 1568 частям 20%-ного водного раствора сульфата хрома добавляют 10%-ную серную кислоту до достижения pH = 1.

3. Получение карбамидной смолы, содержащей неорганическое соединение (смесевая композиция).

К кислому водному раствору сульфата хрома добавляют 58,8% водный раствор

предполиконденсата и формальдегида, проводят реакцию при pH = 1 в течение 60 минут при 40°C и в результате получают частицы карбамидоформальдегидной смолы.

5 Затем к полученной карбамидоформальдегидной смоле добавляют 40%-ный водный раствор гидроксида натрия, энергично перемешивая, проводят реакцию в течение 30 минут при 25°C и pH = 8,5, отстаивают 60 минут и в результате получают карбамидоформальдегидную смолу, содержащую гидроксид хрома III.

**Пример № 3:**

1. Приготовление 51,3% водного раствора предполиконденсата карбамида и формальдегида, мольное соотношение 2,5:1,0.

В реактор помещают 1500 частей 37%-ного водного раствора формальдегида и 444 частей карбамида, с помощью 20%-ного водного раствора NaOH устанавливают pH = 9 и затем нагревают до температуры 90°C, после чего проводят реакцию в течение 60 минут.

2. Приготовление кислого водного раствора фосфата хрома и кислого водного раствора хлорида меди.

К 800 частям 40%-ного водного раствора фосфата хрома добавляют 700 частей 40%-ного водного раствора хлорида меди с помощью 10% фосфорной кислоты доводят раствор до pH = 1.

3. Получение карбамидной смолы, содержащей неорганическое соединение (смесевая композиция).

К кислому водному раствору, содержащему фосфат хрома и хлорид меди добавляют при перемешивании 51,3%-ный водный раствор предполиконденсата карбамида и формальдегида. Синтез проводят при pH = 1, в течение 90 минут при 40°C и в результате получают частицы карбамидоформальдегидной смолы.

Затем к полученной карбамидоформальдегидной смоле добавляют 40%-ный водный раствор гидроксида калия, перемешивая, проводят реакцию в течение 30 минут при 25°C и pH = 7, отстаивают карбамидоформальдегидную смолу в течение 60 минут и в результате получают гидроксид меди.

50 Результаты измерения размеров частиц полученной смесевой композиции, с помощью электронного микроскопа, при комнатной температуре, приведены в таблице 2.

55 Из таблицы 2 следует, что реализация предлагаемого способа позволяет получить мелкодисперсную карбамидоформальдегидную смолу, содержащую неорганическое соединение, с увеличением количеством фракции частиц с размером менее 0,1 мкм, причем, из

данных таблицы следует, что возможно использование в качестве неорганических коагуляторов двух и/или трехзарядных катионов металлов, т.е. применение в качестве агента гелеобразования водного раствора неорганической соли двух и/или трехвалентного металла выбранного из группы: алюминий, хром, железо, никель, магний, медь, цинк или смеси этих солей. Приведенные в таблице 2 значения размеров частиц при

использовании 50,5% и 63,8% водного раствора предполиконденсата карбамида и формальдегида (мольное отношение формальдегида к карбамиду составляет 2,7-1,0 и 1,0-1,0) свидетельствует о получении одинаковых размеров частиц с заявляемым способом, однако, применение таких водных растворов предполиконденсата карбамида и формальдегида не желательно из-за ограничений описанных ранее в изобретении.

Таблица 1

Коагулирующее действие исследованных неорганических ионов при получении карбамидоформальдегидной смолы, содержащей неорганическое соединение

Катион $Me^{x+}$	$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Ze^{3+}$	$Ni^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Xn^{2+}$	$Ze^{2+}$
$Z^2/r \cdot 10^{-28}$ кл <sup>2</sup> /м	43,6	36,0	35,5	14,7	14,3	14,1	13,7	13,3

Таблица 2

Условия получения и физические параметры образующихся карбамидоформальдегидных смол, содержащие неорганическое соединение

№№ пп	Водный раствор предполиконденсата карбамида и формальдегида, %	Мольное соотношение формальдегида к карбамиду	Неорганический коагулятор	Распределение по размерам (весовой %)				
				0,01	0,01- менее 0,05 мкм	0,05- менее 0,1 мкм	0,1- менее 0,5 мкм	0,5- менее 1,0 мкм
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	50,5	2,7-1,0	$Cr^{3+}$	5-10	25-35	35-45	10-20	5-10
2	51,3	2,5-1,0	"	"	"	"	"	"
3	55,3	1,8-1,0	"	"	"	"	"	"
4	58,8	1,4-1,0	"	"	"	"	"	"
5	61,0	1,2-1,0	"	"	"	"	"	"
6	63,8	1,0-1,0	"	"	"	"	"	"
1	50,5	2,7-1,0	$Al^{3+}$	5-10	25-35	35-45	10-20	5-10
2	51,3	2,5-1,0	"	"	"	"	"	"
3	55,3	1,8-1,0	"	"	"	"	"	"
4	58,8	1,4-1,0	"	"	"	"	"	"
5	61,0	1,2-1,0	"	"	"	"	"	"
6	63,8	1,0-1,0	"	"	"	"	"	"

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	50,5	2,7-1,0	$\text{Cu}^{2+}$	5-10	25-35	35-45	10-20	5-10
2	51,3	2,5-1,0		..	..	..	..	..
3	55,3	1,8-1,0		..	..	..	..	..
4	58,8	1,4-1,0		..	..	..	..	..
5	61,0	1,2-1,0		..	..	..	..	..
6	63,8	1,0-1,0		..	..	..	..	..
1	50,5	2,7-1,0	$\text{Zn}^{2+}$	5-10	25-35	35-45	10-20	5-10
2	51,3	2,5-1,0		..	..	..	..	..
3	55,3	1,8-1,0		..	..	..	..	..
4	58,8	1,4-1,0		..	..	..	..	..
5	61,0	1,2-1,0		..	..	..	..	..
6	63,8	1,0-1,0		..	..	..	..	..
1	50,5	2,7-1,0	$\text{Cr}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	5-10	25-35	35-45	10-20	5-10
2	51,3	2,5-1,0		..	..	..	..	..
3	55,3	1,8-1,0		..	..	..	..	..
4	58,8	1,4-1,0		..	..	..	..	..
5	61,0	1,2-1,0		..	..	..	..	..
6	63,8	1,0-1,0		..	..	..	..	..
		Прототип Агент гелеобразо- вания						
1		2,3-1,0	кислый	5-10	10-15	10-15	25-35	35-45
2		1,6-1,0	коллоид-	..	..	..	..	..
3		1,6-1,0	ный гид-	..	..	..	..	..
4		1,4-1,0	роксид	..	..	..	..	..
5		1,0-1,0	алюми-	..	..	..	..	..
6		0,8-1,0	ния	..	..	..	..	..
7		0,6-1,0		..	..	..	..	..

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор А. Обручар

Замовлення 603

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул Гагаріна, 101