



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

210687
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 03 G 12/12

[22] Přihlášeno 16 05 79

[21] [PV 3370-79]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 10 06 78

[P 28 25 590.5]

Německá spolková republika

[40] Zveřejněno 29 05 81

[45] Vydáno 15 07 84

[72]

Autor vynálezu

SCHAMBERG ECKEHARD dr., HOLTSCHMIDT ULRICH dr., ESSEN a
HELLWIG DIETER, BOCHUM (NSR)

[73]

Majitel patentu

TH. GOLDSCHMIDT AG, ESSEN (NSR)

[54] Způsob výroby teplem tvrditelných močovinoformaldehydových
pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu výroby teplem tvrditelných močovinoformaldehydových pryskyřic o molárním poměru močoviny k formaldehydu v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 1,5. Pryskyřic vyrobených způsobem podle vynálezu lze výhodně použít k napouštění a/nebo vytvoření povlaku na pásech, které jsou určeny pro povrchové zušlechťení dřevných materiálů.

Teplem tvrditelné močovinoformaldehydové pryskyřice zaujímají jako povlakové pryskyřice zvláštní místo vzhledem k nízkým nákladům na suroviny. Přesto však se až dosud používá k získání vysoce jakostních povlaků s výhodou melaminoformaldehydových pryskyřic. Důvodem toho jsou hlavně značné obtíže spojené s výrobou vysoce jakostních močovinoformaldehydových pryskyřic. Nevýhodou močovinoformaldehydových pryskyřic oproti melaminoformaldehydovým pryskyřicím je zejména jejich nižší odolnost vůči vodě.

V posledních letech byly však vynalezeny způsoby, jimiž je možno vyrobit jakostní, tepelně stálé, teplem tvrditelné močovinoformaldehydové pryskyřice s vynikajícími vlastnostmi pro vytvoření povrchu.

Tak je například v německém zveřejňovacím spisu DOS 24 48 472 popsán postup, jímž je možno vyrobit tepelně tvrditelné

2

močovinoformaldehydové pryskyřice, kterých je možno použít k napouštění a vytvoření povlaku na pásech, a které vzhledem ke svým zvláštním vlastnostem umožňují vytvořit povrchové povlaky na deskách z dřevní hmoty.

Avšak i u těchto teplem tvrditelných močovinoformaldehydových pryskyřic se vyskytují ještě určité nedostatky. Tyto spočívají v podstatě v tom, že v roztocích pryskyřice jsou kromě pryskyřic s rozmezím molekulové hmotnosti žádoucím z hlediska technického použití obsaženy i podíly pryskyřice o podstatně menší a větší molekulové hmotnosti. U podílů pryskyřice o větší molekulové hmotnosti může často dojít k vysrážení v roztoku a tím je ztížena penetrace pryskyřice do povlakového pásu, který je zpravidla z papíru. Nízkomolekulární podíly zvyšují hydrofilii povlakové pryskyřice a způsobují, že se povlakem opatřené pásy při skladování snadno slepují.

Teplem tvrditelné močovinoformaldehydové pryskyřice se obvykle vyrábějí tak, že se nejprve nechá reagovat močovina s formaldehydem v alkalické oblasti pH, přičemž v podstatě dochází jen k adici formaldehydu na skupinu NH_2 močoviny za vzniku N-methylolových skupin. V následujícím kyselém reakčním stupni se tyto zprvu zís-

kané sloučeniny kondenzují na výšemolekulární, tvrditelné produkty. Průběh reakce a výstavba přitom vzniklých reakčních produktů závisí v podstatě od zvoleného molárního poměru močoviny k formaldehydu. Podle množství použitého formaldehydu se získávají produkty se značnou rozpustností ve vodě nebo takové, které jsou již jen velmi omezeně rozpustné, popřípadě nejsou dokonale rozpustné ve vodě.

Omezená rozpustnost močovinoformaldehydových pryskyřic s nízkým podílem formaldehydu ve vodě je přitom následkem velmi široké distribuce molekulových hmotností. Při menším poměrném množství použitého formaldehydu probíhá kondenzace v kyselé oblasti pH daleko méně rovnoměrně než při větším poměrném množství formaldehydu. Toto menší poměrné množství formaldehydu vede ke tvorbě výšemolekulárních, zčásti nerozpustných kondenzačních produktů, přičemž současně následkem nerovnoměrného průběhu reakce vznikají i poměrně nízkomolekulární kondenzační produkty. Jak již bylo uvedeno, zvyšují nízkomolekulární podíly pryskyřice zejména citlivost povlakové pryskyřice vůči vodě, zatímco výšemolekulární kondenzační produkty zčásti již nejsou rozpustné a zabráňují penetraci roztoků pryskyřice do povlakových pásů.

Posune-li se molární poměr močoviny k formaldehydu k vyšším obsahům formaldehydu, sníží se sice tvorba výšemolekulárních kondenzačních produktů nebo se popřípadě zcela zamezí, avšak pryskyřice se pak ve vytvrzeném stavu stávají stále citlivějšími vůči vodě. Toto ovlivňuje užité vlastnosti vytvrzených pryskyřic.

V patentovém spisu USA byl sice již popsán postup, jímž je možno vyrábět močovinoformaldehydové pryskyřice o molárním poměru močoviny k formaldehydu v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 0,5. Podle tohoto způsobu se močovina a formaldehyd nechají reagovat zprvu v alkalické oblasti pH při molárním poměru v rozmezí od 1 : 1,3 do 1 : 1,66, načež se kondenzují při pH v rozmezí od 2,5 do 5,0. K takto získanému reakčnímu produktu se pak přidá močovina v takovém množství, že se dosáhne molárního poměru močoviny k formaldehydu v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 0,5, a směs se znovu nechá kondenzovat při pH v rozmezí od 3,0 do 5,5. Avšak i zde se tvoří pryskyřice o velmi rozdílné molekulové hmotnosti, které kromě výšemolekulárních kondenzačních produktů obsahují zejména velký podíl velmi nízkomolekulárních produktů, jakož i volnou močovinu, a které jsou proto pro napouštění a vytvoření povlaku na papírových páslech k povrchovému zušlechťení desek z dřevné hmoty nevhodné.

V patentovém spisu SSSR 496 291 se popisuje postup, jímž se ve vakuu vyrábí aminoplastová lepicí pryskyřice postupnou kondenzací močoviny a formaldehydu, zprvu

při pH v rozmezí 7 až 8 a při teplotě v rozmezí 80 až 95 °C, pak při pH v rozmezí 4 až 5 a při teplotě v rozmezí 80 až 95 °C s následnou kondenzací s dalším množstvím sloučeniny obsahující dusík, jako je zejména močovina, thiomočovina, melamin a kyselina kyanurová, a který se vyznačuje tím, že k dosažení nízkého obsahu volného formaldehydu v hotové pryskyřici a v odpadní vodě, jakož i ke snížení množství volného formaldehydu, uvolňujícího se při slepování materiálů za tepla, se předkondenzace provádí při pH v rozmezí od 9 do 11 a při teplotě v rozmezí od 65 do 95 °C, přičemž molární poměr celkového množství sloučeniny obsahující dusík a formaldehydu je v rozmezí od 1 : 0,9 do 1 : 1,35.

Při výrobě této pryskyřice se rovněž získají velmi se od sebe lišící molekulové hmotnosti. Zejména vznikají výšemolekulové kondenzační produkty, které jsou zčásti nerozpustné, a které lze poznat z mléčného zákalu roztoku lepicí pryskyřice. Tyto pryskyřice se proto rovněž nehodí k napouštění a vytvoření povlaku na papírovém pásu pro povrchovou úpravu desek z dřevné hmoty.

Podnětem k vynálezu byl proto úkol, vynalézt způsob výroby teplem tvrditelných močovinoformaldehydových pryskyřic, které neobsahují ani výšemolekulové podíly pryskyřice ztěžující penetraci ani poměrně nízkomolekulové podíly pryskyřice, zvyšující hydrofilii povlakové pryskyřice.

Zejména je úkolem vynálezu vyrobit močovinoformaldehydové pryskyřice, u nichž molární poměr močoviny k formaldehydu je v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 1,5, a které jsou v podstatě molekulově jednotné, a při jejich použití nedochází ani k obtížím s penetrací při napouštění pásů, určených k vytvoření povlaků na deskách z dřevní hmoty, a které ani nevedou k rušivé hydrofilii povlakové pryskyřice na pásu při vytvrzení nebo po něm.

Způsob podle vynálezu k výrobě teplem tvrditelných močovinoformaldehydových pryskyřic s molárním poměrem močoviny k formaldehydu v rozmezí 1 : 1 až 1 : 1,5, při němž se nejprve nechá reagovat močovina s formaldehydem v alkalické oblasti pH, pak se směs kondenzuje v kyselé oblasti pH, načež se k reakčnímu produktu znovu přidá močovina, se vyznačuje tím, že se

a) v prvním reakčním stupni močovina a formaldehyd ve vodném roztoku o molárním poměru v rozmezí 1 : 1,5 až 1 : 4 nechají při pH v rozmezí $\geq 7,5$ až 10 reagovat při teplotě v rozmezí od 40 do 95 °C po dobu 5 až 120 minut, načež se

b) v druhém stupni za dodržení pH v rozmezí ≥ 4 až 6 při teplotě v rozmezí od 40 do 95 °C kondenzují po dobu 1 až 60 minut, až se dosáhne čísla srážení v rozmezí od 1 : 1,5 do 1 : 10, a

c) v třetím stupni po úpravě pH v roz-

mezi $\geq 7,0$ až 10 se přidá zbytkové množství močoviny, nutné pro dosažení molárního poměru močoviny k formaldehydu v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 1,5, a směs se ponechá reagovat při teplotě v rozmezí od 70 do 95 °C po dobu 1 až 45 minut, až se dosáhne čísla srážení v rozmezí od 1 : 0,5 do 1 : 3, načež se získaný roztok ochladí na teplotu místnosti.

Podle vynálezu je tedy k získání pryskyřic o molárním hmotnostním poměru močoviny k formaldehydu v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 1,5 s požadovanými vlastnostmi podstatná kombinace uvedených tří výrobních stupňů a), b) a c) a dodržení kondenzačního stupně určeného číslem srážení.

Číslem srážení se zde rozumí poměr roztoku pryskyřice k takovému objemu vody, který je možno přidat k 1 objemovému dílu roztoku pryskyřice, aby ve výsledné směsi při teplotě místnosti právě vznikl trvalý zákal. Následkem obsahu poměrně vysokomolekulárních kondenzačních produktů v močovinoformaldehydových pryskyřicích s nízkým molárním podílem formaldehydu, jak odpovídají dosavadnímu stavu techniky, nebyla kontrola kondenzačního stupně pomocí čísla srážení v požadovaném rozsahu možná, poněvadž v roztoku docházelo ke vzniku zákalu již v poměrně časném okamžiku kondenzační reakce. Možností kontrolovat kondenzační stupeň pryskyřice během výrobních stupňů b), c) a popřípadě d) číslem srážení je zajištěna reprodukovatelná výroba močovinoformaldehydových pryskyřic s molárním podílem formaldehydu oproti dosavadnímu stavu techniky ještě značně nízkým.

Při způsobu podle vynálezu se tedy reakce močoviny s formaldehydem v molárním poměru v rozmezí od 1 : 1,5 do 1 : 4 provádí zprvu v alkalické oblasti pH. Obzvláštní význam má přitom dodržení tohoto molárního poměru. V uvedeném rozsahu pH od 7,5 do 10 dochází v podstatě jen k adičním reakcím. Obzvláště výhodné je přitom rozmezí pH od 8 do 9. Reakce se tedy má provádět ve zřetelně alkalické oblasti.

Methylmočovinné sloučeniny, vzniklé ve stupni a), se pak ve stupni b) v rozmezí pH ≥ 4 až 6 kondenzují, přičemž má kondenzační reakce probíhat v teplotním rozmezí od 40 do 95 °C po dobu od 1 do 60 minut. Důležité je dodržení kondenzačního stupně, určeného číslem srážení v rozmezí od 1 : 1,5 do 1 : 10.

Roztok takto získaného překondenzátu se pak upraví na pH v rozmezí ≥ 7 až 10, opět výhodně v rozmezí 7 až 8.

Poté se přidá zbývající množství močoviny, jehož je zapotřebí, aby se dosáhlo požadovaného molárního poměru močoviny k formaldehydu v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 1,5. V této alkalické oblasti se pak reakce nechá probíhat při teplotě v rozmezí od 70 do 95 °C po dobu 1 až 45 minut, až se dosáhne čísla srážení v rozmezí od 1 : 0,5

do 1 : 3. Po skončení reakce se roztok ochladí na teplotu místnosti.

Přitom je nutno zdůraznit, že přidané množství močoviny je značně větší, než množství jehož je třeba, aby se vázal volný formaldehyd ještě přítomný v roztoku. Odborník nemohl očekávat, že močovina prakticky úplně zreaguje, když se pracuje v alkalické oblasti pH. Pro tento překvapivý průběh reakce mluví například vynikající vlastnosti vrstev pro povrchové zušlechťení, vyrobených za použití těchto pryskyřic. Tyto pryskyřice se nevyznačují rušivou hydrofilií, z čehož lze usuzovat, že nízkomolekulární kondenzační produkty nebo volná močovina nejsou v pryskyřici obsaženy v podstatnějším množství. I skutečnost, že ředitelnost pryskyřic vodou v reakčním stupni c) klesá, je jistou známkou toho, že vznikají výšemolekulové produkty, které však na druhé straně nejsou tak vysokomolekulární.

Tím se způsob podle vynálezu hodí k tomu, aby se jím vyrobily co možno molekulárně jednotné močovinoformaldehydové pryskyřice s požadovaným nízkým molárním podílem formaldehydu. Způsobem podle vynálezu je tím umožněno, dodržet extrémně nízké molární poměry močoviny k formaldehydu, až do poměru 1 : 1. Podle dosavadního stavu techniky byla tato hranice pro napouštěcí a povlakové pryskyřice až dosud u poměru přibližně 1 : 1,5. Proto se pryskyřice, vyrobené způsobem podle vynálezu, vyznačují po napuštění a vysušení v nevytvrzeném stavu, jakož i po slisování ve vytvrzeném stavu velmi nízkou citlivostí vůči vodě. Současně však vnikají roztoky těchto pryskyřic do pásů velmi dobře.

Jiné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že se reakce ve stupni c) nechá probíhat až do čísla srážení v rozmezí 1 : $\geq 1,5$ a v dalším stupni d) se pak znovu ještě kondenzuje při pH v rozmezí ≥ 4 až 6 za teploty v rozmezí 70 až 95 °C po dobu až 15 minut, až se dosáhne čísla srážení v rozmezí 1 : $\geq 0,5$, načež se reakční směs ochladí a její pH se upraví do oblasti ≥ 7 až 10.

Úprava pH v rozmezí ≥ 7 až 10 slouží pro stabilizaci roztoku pryskyřice a má zabránit nekontrolovatelné dodatečné kondenzaci při skladování.

Dalšího odbourání extrémních horních a dolních hodnot molekulové hmotnosti je možno dosáhnout, když se reakční teploty ve stupních a) a b) zřetelně sníží oproti reakčním teplotám používaným při dosavadním stavu techniky (≥ 70 °C), na 40 až 70 °C. Tento přídatný účinek je možno poznat z toho, že opalescence roztoků pryskyřice, ke které dochází obecně po několika hodinách, je zřetelně menší. Ruku v ruce s tím jde lepší penetrační schopnost roztoků pryskyřice při napouštění pásu. Konečně se zmenší i hygroskopické chování napuštěných a vysušených pásů, což je dů-

kazem snížení podílu složek s nejnižší molekulovou hmotností.

Pryskyřice vyrobené způsobem podle vynálezu je možno skladovat ve vodném roztoku po řadu týdnů.

Obzvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se ve stupni a) dodrží molární poměr močoviny k formaldehydu v rozmezí od 1 : 2 do 1 : 2,5.

Pryskyřice s obzvlášť dobrými vlastnostmi z hlediska technického použití se získají, když se rozmezí pH ve stupních a) a c) upraví čpavkem a/nebo urotropinem a ve stupni b) se rozmezí pH ≥ 4 až 6 udrží přidáním čpavku a/nebo urotropinu.

Během výroby močovinoformaldehydové pryskyřice podle vynálezu nebo po skončení této výroby je možno přidat o sobě známá modifikační činidla a tvrdidla. Takovými tvrdidly jsou například latentní tvrdidla, jakož i tvrdidla chemicky vestavěná do molekuly pryskyřice. Modifikačními činidly ke zvýšení odolnosti oproti vzniku trhlin a ke zlepšení pružnosti povlaku jsou například amidy kyseliny toluensulfonové.

Přítom je v rámci způsobu podle vynálezu výhodný přídatek aminosulfonové kyseliny vzorce $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3\text{H}$, přičemž x znamená celé číslo od 0 do 4. Aminosulfonová kyselina se přitom přidává zejména před stupněm a/nebo během něho v množství od 0,2 do 10 mmolů. Další přídatek 0,8 až 10 mmolů aminosulfonové kyseliny k roztoku získanému po proběhnutí stupně a) před stupněm b) vede k produktům s obzvláště dobrými užitnými vlastnostmi.

Jako činidlo ke zlepšení toku pryskyřice za podmínek lisování a/nebo ke zvýšení odolnosti proti vzniku trhlin jsou známy polyhydroxylové sloučeniny, například cukr. Užitné vlastnosti pryskyřic je možno dále ovlivnit přidávkou disperzí akrylátu. Souhrnný seznam modifikačních činidel známých z dosavadního stavu techniky je uveden v časopisu „Kunststoff-Rundschau“, 13 (1966) na str. 349 a násl.

V dále uvedených příkladech je popsán způsob výroby močovinoformaldehydových pryskyřic podle vynálezu, jakož i jejich použití k napuštění a vytvoření povlaku na pásech pro povrchové zušlechťení desek z dřevní hmoty.

Příklad 1

Stupeň a)

Do baňky o objemu 2 litrů se čtyřmi hrdly, opatřených teploměrem, zpětným chladičem a zařízením pro měření pH, se vnese 487 g (6 mmolů) 37% roztoku formalinu a 1,6 g (0,8 mmolů) 5% roztoku kyseliny amidosulfonové. Po přidání 6,4 g (15 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu se vnese 180 g (3 moly) močoviny a přidá se 34,2 g (0,2 molu) amidu kyseliny p-toluensul-

fonové. V reakčním roztoku se nyní při teplotě místnosti naměří hodnota pH 8,4. Pak se reakční roztok zahřeje na teplotu 90 °C a po 10 minutách se přidá 4,2 g (10 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu, aby se hodnota pH směsi, která mezitím poklesla na hodnotu ≤ 6 , opět posunula do alkalické oblasti. Po dalších 10 minutách se reakční směs vyznačuje při teplotě 20 °C viskozitou 0,06 Pa.s. Reakční směs se poté ochladí na teplotu 80 °C.

Stupeň b)

Po přidání 5,9 g (3 mmoly) 5% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové se v reakční směsi ustaví při teplotě 80 °C hodnota pH 4,5, která se v následném kyselém kondenzačním stupni udržuje tím, že se při poklesu hodnoty pH její výše vždy upraví několika málo kapkami roztoku urotropinu. Po reakční době 30 minut se dosáhne čísla srážení 1 : 5. Směs se nechá reagovat tak dlouho, až se dosáhne čísla srážení 1 : 1,8.

Stupeň c)

Pak se přidá 21,2 g (50 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu a poté 180 g (3 moly) močoviny. Reakční směs se zahřeje na teplotu 85 °C, na které se pak udržuje 35 minut. Číslo srážení je nyní 1 : 0,7. Během ochlazování reakční směsi se k ní přidá 22,6 g (0,2 molu) ϵ -kaprolaktamu.

Vzniklý roztok močovinoformaldehydové pryskyřice je stabilní po řadu týdnů. Roztok je čirý jako voda a omezeně ředitelný vodou. Jeho viskozita podle DIN je 14 sekund (nádobka s výtokem 4 mm, 20 °C). Po 16 hodinách dochází u roztoku pryskyřice k lehkému zákalu.

Příklad 2

Stupeň a)

Do baňky o objemu 2 litrů se čtyřmi hrdly, vybavené, jak popsáno v příkladu 1, se vnese 487 g (6 molů) 37% vodného roztoku formaldehydu, 1,6 g (0,8 mmolů) 5% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové a 6,4 ml (15 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu. Pak se přidá 150 g močoviny a 34,2 g (0,2 molu) směsi, skládající se ze 60 hmotnostních dílů p-toluensulfonamidu a 40 hmotnostních dílů o-toluensulfonamidu. V reakčním roztoku se při teplotě místnosti ustaví hodnota pH 8,4. Poté se reakční směs zahřeje na teplotu 50 °C, při níž se udržuje 1 hodinu.

Stupeň b)

K reakční směsi se přidá 9,6 ml (4,8 mmolů) 5% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové. Při 50 °C se pak v reakční

směsi naměří hodnota pH 6,6 a reakční směs se zahřeje na teplotu 60 °C. Během 90 minut se v rovnoměrných 30minutových intervalech přidá ještě jednou 3,2 g (1,6 mmolu) 5% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové. Po 100 minutách se v reakční směsi naměří hodnota pH 3,2. Číslo srážení je 1 : 3.

Stupeň c)

Pak se k reakční směsi přidá 25,6 ml (60 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu, čímž se hodnota pH zvýší na 6,4. Poté se přidá 210 g (3,5 molu) močoviny a reakční teplota se zvýší na 90 až 95° C. Při této teplotě se reakční směs udržuje 35 minut, až se dosáhne čísla srážení 1 : 2.

Během ochlazování reakční směsi se k ní přidá 14,6 g (0,2 molu) N-methylacetamidu.

Roztok pryskyřice se při teplotě 20 °C vyznačuje hodnotou pH 7,8. Roztok je čirý jako voda a stabilní při skladování po řadu týdnů. Po 10 dnech dochází ke vzniku lehkého zákalu roztoku pryskyřice. Obsah volné močoviny činí 1,6 %, vztaženo na sušinu.

Příklad 3

Stupeň a)

Do zařízení popsaného v příkladu 1 se vnese 487 g (6 molů) 37% roztoku formalinu a přidá se 1,6 g (0,8 mmolu) 5% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové. Po přidání 6,4 g (15 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu se přidá 120 g (2 moly) močoviny a 34,2 g (0,2 molu) p-toluensulfonamidu. V reakčním roztoku se pak při teplotě místnosti naměří hodnota pH 8,2. Poté se reakční roztok zahřeje na teplotu 90 °C a po 10 minutách se k němu přidá 4,2 g (10 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu.

Stupeň b)

Po dalších 10 minutách se reakční roztok ochladí na teplotu 80 °C a jeho pH se upraví 5% vodným roztokem kyseliny amidosulfonové na 4,5, přičemž se spotřebuje 5,3 g (přibližně 2,5 mmolu). Dalšímu poklesu hodnoty pH v reakčním roztoku se zabrání přidáním vždy několika málo kapek roztoku urotropinu. Po 30 minutách se dosáhne čísla srážení 1 : 10.

Stupeň c)

K reakčnímu roztoku se pak přidá 21,2 g (50 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu a 120 g močoviny. Dosáhne se hodnoty pH 7,2. Pak se reakční směs udržuje 40 minut na teplotě 85 °C. Po této době se naměří číslo srážení 1 : 2,0. Reakční směs se

pak ochladí a přidá se k ní 16,9 g (0,15 molu) ε-kaprolaktamu.

Vzniklý roztok močovinoformaldehydové pryskyřice je čirý jako voda. Po přibližně 5 dnech se objeví lehký zákal. Viskozita nezředěné pryskyřice odpovídá 13,5 sekundy (nádobka s výtokem 4 mm podle DIN, teplota 20 °C).

Příklad 4

Stupeň a)

Do zařízení, jak je popsáno v příkladu 1, se vnese 487 g (6 molů) 37% vodného roztoku formaldehydu a přidá se 1,0 g (0,5 mmolu) 5% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové. Po přidavku 5,3 ml (12,5 mmolu) 33% vodného roztoku urotropinu se přidá 120 g (2 moly) močoviny, čímž se v reakční směsi ustaví hodnota pH 8,3. Pak se reakční směs zahřeje na teplotu 90 °C, na níž se udržuje po dobu 20 minut.

Stupeň b)

Po ochlazení reakční směsi na teplotu v rozmezí 60 až 70 °C se přidáním 1,5 n kyseliny sírové upraví hodnota pH na 6,0, načež se přidá dalších 120 g (2 moly) močoviny. Reakční směs se pak zahřeje na teplotu 85 °C, na níž se udržuje po dobu přibližně 15 minut, až se dosáhne čísla srážení 1 : 5. Během této doby hodnota pH stále klesá. Hodnota pH se průběžně kontroluje a přidáním vždy několika kapek roztoku urotropinu se dosáhne, aby hodnota pH reakční směsi neklesla pod 4,0.

Stupeň c)

Nyní se k reakční směsi přidá 14,9 g (35 mmolů) 33% vodného roztoku urotropinu a směs se ponechá při teplotě 85 °C po dobu přibližně 10 minut při pH 7,1, až srážecí číslo činí 1 : 2.

Stupeň d)

Pak se hodnota pH reakčního roztoku upraví 1,5 n kyselinou sírovou na 4,5. Reakční roztok se poté udržuje 10 minut při teplotě nepřevyšující 85 °C, k čemuž je třeba roztok občas chladit, až se dosáhne čísla srážení 1 : 0,5. Nyní se reakční roztok ochladí a přidá se k němu 22,6 g (0,2 molu) ε-kaprolaktamu. Po ochlazení roztoku pryskyřice se jeho pH upraví na hodnotu 9,0 přidáním 30% hydroxidu sodného.

Vzniklý roztok močovinoformaldehydové pryskyřice je čirý jako voda, jeho viskozita podle DIN odpovídá 13,5 sekundy (nádobka s výtokem 4 mm, 20 °C) a teprve po několika hodinách se ukáže počínající zákal, který však nikterak neruší napouštění papírového pásu.

Příklad 5

(Postup podle německého zveřejňovacího spisu DOS 24 48 472, uvedený pro porovnání se způsobem podle vynálezu)

Do baňky o objemu 2 litrů se čtyřmi hrdli, opatřené teploměrem, zpětným chladičem, míchadlem a zařízením k nepřetržitému měření hodnoty pH, se vnese 584 g (7,2 molu) 37% roztoku formalinu, jakož i 1 g (2 mmoly) 20% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové. Po dalším přidavku 8 g (120 mmolů) 25% vodného roztoku čpavku a 120 g (3,5 molu) močoviny, přičemž se v reakční směsi při teplotě 20 °C ustaví pH 8, se reakční směs zahřeje na teplotu 90 °C, na níž se ponechá za intenzivního míchání. Během 10 minut reakční zóny klesne hodnota pH reakčního prostředí, měřeno při teplotě 90 °C, na 5,8. Dalším přidavkem 8 g (120 mmolů) 25% vodného roztoku čpavku se hodnota pH opět vrátí do alkalické oblasti. Po dalších 10 minutách reakční doby má reakční směs při teplotě 20 °C viskozitu 0,06 Pa.s a přidají se k ní 3 g (6 mmolů) 20% vodného roztoku kyseliny amidosulfonové. V reakční směsi se při teplotě 90 °C ustaví hodnota pH 3,8, která se přidáním 3 g (45 mmolů) 25% vodného roztoku čpavku zvýší na 4,4 při teplotě 90 °C. Na této hodnotě pH a na teplotě 90 °C se reakční směs ponechá 20 minut při intenzivním míchání. Reakční směs se nyní vyznačuje viskozitou 0,09 Pa.s při teplotě 20 °C a hodnotou pH 5,2. Reakční směs se pak krátce ochladí, přidá se k ní 30 g (0,5 molu) močoviny a 25 g (370 mmolů) 25% vodného roztoku čpavku, čímž se v reakční směsi ustaví hodnota pH 6,5 při teplotě 85 °C. Teplota se opět zvýší na 90 stupňů Celsia a reakční směs se při této teplotě nechá reagovat po dalších 20 minut. Močovinoformaldehdyová pryskyřice, která je čirá a bezbarvá, má při teplotě 20 °C hodnotu pH 7,2 a viskozitu 0,095 Pa.s.

Příklad 6

(Postup podle příkladu IV patentového spisu USA 3 198 761, uvedený pro porovnání se způsobem podle vynálezu)

200 g 37% roztoku formalinu se přidáním 1 n hydroxidu sodného upraví na pH 7,5. Pak se přidá 65 g močoviny. Hodnota pH činí nyní 9,1. Reakční směs se pak zahřeje na teplotu 45 °C. Po 5 minutách klesne hodnota pH na 7,2. Přidáním 30% hydroxidu sodného se hodnota pH upraví na 8,2. Pak se reakční směs udržuje 25 minut při teplotě 90 °C, načež se ochladí na 80 °C a její hodnota pH se upraví přidáním 30% kyseliny fosforečné na 3,5. Po přibližně 3 minutách začne probíhat zřetelně exotermní reakce. Intenzivním chlazením se reakční směs udržuje na teplotě v rozmezí

75 až 80 °C. Po 20 minutách se pak ochladí na teplotu 45 °C. Při této teplotě se pak přidá 126 g močoviny a reakční směs se udržuje další 3 minuty při teplotě 45 °C. Pak se ochladí a její hodnota pH se upraví na 8,9.

Vzniklá pryskyřice je čirá a mísitelná s vodou.

Zkouška technického použití roztoků pryskyřic získaných postupy podle příkladu 1 až 6

Vždy 200 hmotnostních dílů roztoků močovinyových pryskyřic, získaných v příkladech 1 až 6, se intenzivně promíchá s 2 hmotnostními díly 50 % roztoku tvrdidla, sestávajícího z triethanolamoniové soli kyseliny p-toluensulfonové, a s 2 hmotnostními díly komerčně běžného dělicího prostředku na bázi minerálního oleje. Bílý, pigmentovaný, savý papír ze zušlechtěné buničiny o plošné hmotnosti 80 g/m² se opatří povlakem pryskyřice tak, že se získá napuštěný a povlakem opatřený papírový pás s konečnou hmotností 200 g/m², přičemž obsah těkavých složek v povlakem opatřeném pásu činí 6,5 %. Obsah těkavých složek představuje ztrátu na hmotnosti, která vznikne u pryskyřicí napuštěného a povlečeného papírového pásu desetiminutovým tepelným zpracováním při teplotě 160 °C.

Papírové pásy, napuštěné a povlečené pryskyřicí, se ponechají nastohované v klimatizační skříni po dobu 24 hodin při relativní vlhkosti vzduchu 95 %. Přitom se zjišťuje ona teplota, při níž právě nastává slepování nastohovaných pásů, přičemž nastohované pásy jsou vždy pod tlakem 2 kPa. Výsledky této zkoušky jsou shrnuty v tabulce I. Pryskyřicí napuštěné a povlečené pásy se použijí pro povrchové zušlechtění dřevotřískových desek o tloušťce 16 mm. Podmínky při lisování: doba 3 minuty, teplota 160 °C na topné desce lisu, lisovací tlak 2000 kPa, azbestový lisovací polštář, bez zpětného chlazení. Lisuje se proti pochromovaným mosazným plechům s nižším stupněm lesku.

Takto zušlechtěné dřevotřískové desky se podrobí těmto zkouškám:

- a) kyselinová zkouška: posuzuje se napadení povrchu 0,2 n kyselinou chlorovodíkovou po dobu 24 hodin;
- b) posuzují se rovnoměrnost, lesk a uzavřenost povrchu;
- c) zkouška vodní párou podle DIN 53 799.

Vyhodnocení zkoušek a), b) a c) se provádí podle stupnice 1 až 6, přičemž 1 označuje „velmi dobrý“ a 6 „zcela nevyhovující“ výsledek.

- d) Zkouška vzniku trhlin: posuzuje se chování zušlechtěných povrchů při dvacetihodinovém trvalém tepelném zatížení při teplotě 70 °C a podle normy DIN 53 799 se usuzuje, zda došlo ke vzniku trhlin. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka I

roztok pryskyřice podle příkladu	optický vzhled	zákal po	srážecí číslo	viskozita podle DIN, výtoková trubice 4 mm	penetrační doba*)
1	čirý	16 hodinách	1 : 0,7	14,0 s	3,5 s
2	čirý	10 dnech	1 : 2	14,0 s	1,5 s
3	čirý	5 dnech	1 : 1	13,5 s	2,0 s
4	čirý	10 hodinách	1 : 0,5	13,5 s	1,9 s
5	kalný	—	—	15,0 s	2,0 s
6	čirý	> 10 dnech	> 1 : 10	13,8 s	1,5 s

*) Penetrační dobou se rozumí doba, které je třeba, aby roztok pryskyřice pronikl ze spoda nahoru standardním papírem ze zušlechtěné buničiny o hmotnosti 80 g/m². Aby bylo možno lépe určit konečný okamžik, použije se zbarveného roztoku pryskyřice.

Tabulka II

roztok pryskyřice podle příkladu	vlastnosti napuštěného a povlečeného papírového pásu v klimatizační skříni při 95% relativní vlhkosti vzduchu	vlastnosti zušlechtěného povrchu desek z dřevní hmoty	kyselínová zkouška	zkouška vodní párou	tvorba trhlin podle DIN 53 799
	ke slepování nastohovaných pásů dochází při teplotě:	lesku 40	0,1 n HCl		
1	30 až 35 °C	2	2—3	2	0
2	35 °C	1—2	2	2	1
3	30 °C	2—3	2—3	2—3	0
4	40 °C	4	3—4	3—4	2
5	20 až 25 °C	4	3—4	3	2
6	15 až 20 °C	6*)	6**)	6	2

*) povrch skvrnitý a otevřený

**) pryskyřici je možno odloupnout již vodou

Z uvedených výsledků vyplývá, že pouze močovinoformaldehydové pryskyřice vyrobené způsobem podle vynálezu se vyznačují kombinací požadovaných vlastností.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby teplem tvrditelných močovinoformaldehydových pryskyřic s molárním poměrem močoviny k formaldehydu v rozmezí 1 : 1 až 1 : 1,5, při němž se nejprve nechá reagovat močovina s formaldehydem v alkalické oblasti pH, pak se směs kondenzuje v kyselé oblasti pH, načež se k reakčnímu produktu znovu přidá močovina, vyznačující se tím, že se

v prvním reakčním stupni močovina a formaldehyd ve vodném roztoku o molárním poměru v rozmezí 1 : 1,5 až 1 : 4 nechají při pH v rozmezí $\geq 7,5$ až 10 reagovat při teplotě v rozmezí od 40 do 95 °C po dobu 5 až 120 minut, načež se

v druhém stupni za dodržení pH v rozmezí ≥ 4 až 6 při teplotě v rozmezí od 40

do 95 °C kondenzují po dobu 1 až 60 minut, až se dosáhne čísla srážení v rozmezí 1 : 1,5 až 1 : 10, a

v třetím stupni po úpravě pH v rozmezí $\geq 7,0$ až 10 se přidá zbytkové množství močoviny, nutné pro dosažení molárního poměru močoviny k formaldehydu v rozmezí 1 : 1 až 1 : 1,5 a směs se ponechá reagovat při teplotě v rozmezí od 70 do 95 °C po dobu 1 až 45 minut, až se dosáhne čísla srážení v rozmezí 1 : 0,5 až 1 : 3, načež se získaný roztok ochladí na teplotu místnosti.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakční směs v třetím reakčním stupni nechá reagovat, až se dosáhne čísla srážení 1 : $\geq 1,5$.