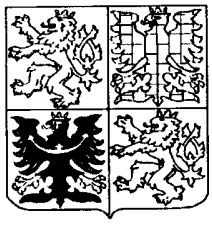
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 21.01.94

(32) 02.02.93, 29.12.93

(31) 93/012359, 93/176341

(33) US, US

(40) 13.12.95

(21) 1982-95

(13) A3

6(51) C 08 G 16/02

// B 29 C 70/00, B 29 K61:00

(71) QO CHEMICALS, INC., West Lafayette, IN, US;

(72) Everett George S., Clarendon Hills, IL, US;
MacLennan George R., West Lafayette, IN, US;
Chen Michael C., Lafayette, IN, US;

## (54) Pryskyřičné pojivové kompozice

(57) Furfuryalkohol/formaldehydová pryskyřice vykazující vysokou kompaktibilitu s vodou a malá množství těkavých organických sloučenin jako je furfurylakohol.

1982-95

PAT.
VLÁDNÍ ÚŘAD
ČR
06. IX. 95
DOSLO
21

# Pryskyřičné pojivové kompozice

## Oblast techniky

Tato přihláška je pokračováním přihlášky Serial No. 08/012359 podané 2.února 1993.

Předložený vynález se týká reakčních produktů furfurylalkoholu a formaldehydu a konkrétněji pryskyřičných reakčních produktů furfurylalkohol-formaldehyd, mající výhodné vlastnosti, které je činí zejména vhodnými pro použití jako pojiva pro kompozitní výrobky.

## Dosavadní stav techniky

Kanadský patent č. 1200336 se týká pryskyřičných kondenzačních produktu furan-formaldehyd, které mohou být ředěny vodou v množstvích až do asi 50 % hmotn. a které mohou být, jsou-li vytvrzeny nebo ztuhnou, použity jako pojiva ve výrobě kompozitních výrobků jako jsou desky z částic dřeva nebo pro vytvoření izolačních výplní ze skleněných vláken, vlnité lepenky, desek z orientovaných vláken, podložkových desek, tvrdých desek, liscovaných desek, různých výrobků ze skleněných vláken a podobně a ve výrobě nízkohustotních netavených kompozitních výrobků jako jsou akustické dlaždice a tepelně-izolační podložky nebo desky.

Vynález popsaný v kanadském patentu uvedeném výše byl významným přínosem v oboru poskytnutí pryskyřičných pojivových kompozic, které mohou být ředěny až 50 % hmotn. vody, což usnadňuje aplikaci, jako je postřik, ve výrobě kompozitních výrobků. Avšak pryskyřičné pojivové kompozice, které vykazují výrazně vyšší stupeň kompatibility s vodou,

jsou velmi požadovány v oboru výroby kompozitních materiálů. Navíc vyvolávají v poslední době požadavky životního prostředí potřeby pryskyřičných pojiv, která jsou nejen vysoce kompatibilní s vodou, ale současně obsahují velmi malé hladiny furfurylalkoholu a formaldehydu a které emitují jen velmi malá množství těkavých organických sloučenin (volatile organic compounds - VOC) při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě tvrzení.

Podstata vynálezu

V souladu s tím je základním objektem předloženého vynálezu poskytnout pryskyřičné reakční produkty reakce furfurylalkohol-formaldehyd, mající kombinaci vysoce žádaných vlastností, které činí kompozice velmi výhodnými jako pojiva pro kompozitní výrobky.

Dalším objektem vynálezu je poskytnutí kapalných pryskyřičných výrobků, obsahujících reakční produkt furfurylalkoholu a formaldehydu, které se rychle vytvrzují na tuhý stav při relativně nízkých teplotách tvrzení a které uvolňují jen velmi nízké hladiny těkavých organických sloučenin při teplotě místnosti nebo během tepelného vytvrzování.

Ještě dalším objektem vynálezu je poskytnutí pryskyřičných teplem tvrditelných kompozic, obsahujících reakční produkt furfurylalkoholu a formaldehydu, kde tyto kompozice mohou být použity pro nahrazení fenolických pryskyřic a novolakových pryskyřic v aplikacích, ve kterých se takové pryskyřice v širokém rozsahu využívají.

Ještě dalším objektem vynálezu je poskytnutí pryskyřičných teplem tvrditelných kompozic, obsahujících

reakční produkt furfurylalkoholu a formaldehydu, kde tyto kompozice obsahují nízké hladiny materiálu nerozpustných ve vodě.

Ještě dalším objektem vynálezu je poskytnutí pryskyřičných teplem tvrditelných kompozic, obsahujících reakční produkt furfurylalkoholu a formaldehydu, mající nízké hladiny volného furfurylalkoholu a formaldehydu a které se rychle vytvrzují na tuhý stav ve vodných prostředích.

Ještě dalším objektem předloženého vynálezu je poskytnutí pryskyřičných teplem tvrditelných přípravků, obsahujících reakční produkt furfurylalkoholu a formaldehydu, které jsou vysoce kompatibilní nebo ředitelné vodou pro usnadnění aplikace jako pojiva, jako je postřik, při výrobě kompozitních výrobků.

Dalším objektem vynálezu je poskytnutí kapalných pryskřičných teplem tvrditelných kompozic, které obsahují malá množství ve vodě nerozpustných pevných látek tak, že se minimalizuje nežádoucí "vystřelování" postřikovacího zařízení používaného při aplikaci kompozic jako pojiva pro kompozitní výrobky.

Nové výhodné pryskyřičné pojivové kompozice podle vynálezu se připraví reakcí furfurylalkoholu s přebytkem formaldehydu, jako s přebytkem žádově alespoň 2 mol formaldehydu na mol furfurylalkoholu. Výhodněji molární poměr furfurylalkoholu k formaldehydu je v rozmezí alespoň od asi 1:2,50 do 1:3,50. Reakce je katalyzována organickou kyselinou a provedena při zvýšené teplotě, tj.teplotě od asi 110 °C do 130 °C a pH asi 4,00 až 4,50. Formaldehyd může být použit v různých formách, jako je paraformaldehyd.

Za těchto podmínek se reakce furfurylalkoholu a formaldehydu provádí řízenou rychlostí po dobu asi 4,0 až 8,0 hodin. Během reakční periody je postup reakce provázen poklesem obsahu volného furfurylalkoholu v reakční směsi. Reakce se nechá probíhat při zvýšené teplotě až do snížení obsahu furfurylalkoholu na požadovanou hladinu, která není vyšší než asi 5 % hmotn. a výhodně je menší než 0,2 % hmotn. reakční směsi. Jestliže byla dosažena požadovaná nízká hladina furfurylalkoholu, reakční směs se rychle ochladí, například ponořením do ledové lázně, na teplotu místnosti (přibližně 70 °F) pro ukončení reakce. Během periody ochlazování a když teplota klesne na asi 71 °F nebo níže, se odebere vzorek produktu pryskyřice z reakční směsi pro stanovení obsahu volného formaldehydu. Potom se přidá zachycovač formaldehydu jako je melamin nebo močovina nebo podobné látky, aby reagovaly s volným nebo nezreagovaným formaldehydem v reakční směsi. Zachycovač je přidáván v molárním množství, dostačujícím k reakci s volným formaldehydem v reakční směsi a je přidáván při nebo pod teplotou místnosti. Typicky se pak směs míchá 1 až 2 hodiny, až je reakce zachycovače s volným formaldehydem v podstatě kompletní. Je pozorován exotherní průběh, který je znamením reakce zachycovače s volným formaldehydem.Výhodně se zachycovač formaldehydu přidává v množství pro snížení konečného obsahu volného formaldehydu v reakční směsi na méně než asi 10 % její hmotnosti. Výsledná pryskyřice může, je-li požadováno nekyselé pryskyřičné pojivo, být neutralizována bází jako je hydroxid amonný nebo hydroxid sodný. Obecně je reaktivita vytvrzování vyšší, jestliže pryskyřice není neutralizována na konci reakce na pH podstatně vyšší než 4,5.

Slabá organická monomerní nebo polymerní karboxylová kyselina, mající pKa ne nižší než asi 4, jako je kyselina octová, propionová, máselná, jantarová a podobně, se používá jako katalyzátor v množství asi 1 až 10 % hmotnosti furfurylalkoholu a zásada jako je hydroxid sodný, se používá k udržení reakčního pH v rozmezí asi 4,0 až 4,5. Preferovaným kyselým katalyzátorem je kyselina propionová.

Pryskyřičné pojivové kompozice podle předloženého vynálezu jsou charakterizovány tím, že vykazují velmi vysokou kompatibilitu s vodou a jsou-li ředěny přebytkem vody 90 % nebo více, výhodně alespoň 95 % pryskyřice je rozpustných ve vodě. Například, jestliže se 5 gramů pryskyřice přidá k 95 gramům vody, rozpustí se ve vodě alespoň 4,5 gramů pryskyřice. Vysoká kompatibilita pryskyřičných kompozic s vodou je výhodná v tom, že nežádoucí množství pryskyřice nemusí být odstraňováno před použitím jako pojivo a velice zlepšené distribuce pryskyřice v kompozitovém substrátu může být dosaženo u pryskyřic, mających vysokou kompatibilitu s vodou.

Jak je zde použit, znamená výraz "ve vodě nerozpustný" množství zbytku (nebo pevných látek), které se usazují po stání alespoň 8 hodin ve vodě, jestliže se 5,0 gramů pryskyřice přidá do 95,0 g deionizované vody. Procenta látek nerozpustných ve vodě mohou být vypočtena podle vzorce:

$$\% \text{ nerozp. ve vodě} = \frac{\text{hmotnost pryskyřice} \times 100}{5{,}0 \text{ gramů pryskyřice}}$$

Výraz "kompatibilita s vodou", jak je zde použit znamená množství pryskyřice, které je rozpustné, po stání alespoň 8 hodin ve vodě, jestliže se 5,0 gramů pryskyřice

přidá k 95,0 gramům deionizované vody. Procenta kompatibility s vodou mohou být vypočtena podle následujícího vzorce:

% kompatibility s vodou=

$$\frac{\text{5,0 gramů pryskyřice - hmotnost pryskyřice}}{\text{5,0 gramů pryskyřice}} \times 100\ \%$$

Je zřejmé, že zde je nepřímá úměra mezi kompatibilitou s vodou a látkami ve vodě nerozpustnými - čím větší je množství nerozpustných látek, tím větší je kompatibilita s vodou.

Následující specifické příklady blíže ilustrují vynález.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu preferované pryskyřičné pojivové kompozice podle vynálezu na použití 2,75 mol formaldehydu na mol furfurylalkoholu, 656 liber furfurylalkoholu (6,69 lbmol), 600 liber paraformaldehydu (91-93% čistota; 18,4 lbmol), 2,82 liber hydroxidu sodného (50% vodný) a 102,1 liber kyseliny propionové se umístí do 250 galonového reaktoru. Reakční směs se zahřeje na 114 až 119 °C pod atmosférickým tlakem a udržuje se 8,2 hodin až do snížení obsahu furfurylalkoholu na 0,64 %, produkt se pak rychle ochladí na 27°C a přidá se asi 371 liber roztoku močoviny (50% vodná), což jest jeden ekvivalent vztaženo na 13,7 % hmon. volného formaldehydu jak byl

analyzován. Po přídavku močoviny se směs míchá jednu hodinu a pak se filtruje přes 50 mikrometrový filtr. Analýza pryskyřičného produktu je uvedena v tabulce 1.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje přípravu pryskyřice furfurylalkohol-formaldehyd podle vynálezu, kde pryskyřice je neutralizována hydroxidem amonným. 108 liber furfurylalkoholu (1,10 lbmol), 100 liber paraformaldehydu (91-93% čistota; 3,07 lbmol) 0,5 liber hydroxidu sodného (60% vodný) a 16,9 liber kyseliny propionové se umístí do 50 galonového reaktoru. Reakční směs se pak zahřívá na 116 až 125 °C pod mírným tlakem a udržuje se až do poklesu obsahu furfuralalkoholu na 0,65 %/ toto trvalo 4 hodiny/. Produkt se pak ochladí na 85 °C a přidá se 22 liber roztoku močoviny (50% vodný), což je jeden ekvivalent vztaženo na hodnocený obsah formaldehydu. Míchá se jednu hodinu, ochladí se na 30 °C a přidá se 42 liber roztoku hydroxidu amonného pro neutralizaci na pH 7,2. Analýza pryskyřice je uvedena v tabulce 1.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje předložený vynález, kde se použije 3,5 mol poměr formaldehydu k furfurylalkoholu. 686,6 gramů furfurylalkoholu (7,1 mol), 800,5 gramu paraformaldehydu (91-93% čistota, 24,5 mol), 3 gramy pelet hydroxidu sodného a 109 gramů kyseliny propionové se umístí do 3litrové baňky. Reakční směs se pak zahřeje, za míchání, na 116 °C a udržuje se tak až do snížení obsahu furfurylalkoholu na 0,5 %. Produkt se pak rychle ochladí na teplotu místnosti (22 °C). Analýza této pryskyřice je uvedena v tabulce 1.

Příklad 4

Tento příklad ilustruje přípravu pryskyřice furfurylalkohol-formaldehyd technikou podle známého stavu techniky, jako je kanadský patent č. 1100326. V tomto příkladu nebyl použit vysoký molekulární poměr formaldehyd:furfuralalkohol podle předloženého vynálezu. 991,6 gramů furfurylalkoholu (10,1 mol), 412,5 gramů paraformaldehydu (91-93% čistota; 1;2,0 mol), 40,1 gramu ledové kyseliny octové a 144,1 gramů vody se umístí do 3 litrové nádoby. Reakční směs se pak zahřívá za míchání pod refluxem (100 °C) a udržuje se přibližně čtyři hodiny do dosažení viskozity 60 centipoise při 25 °C, měřeno na viskozimetru Brookfield.

Produkt byl v tomto bodě rozdělen na dvě části. Jedna část (506,4 gramů) pryskyřice při viskozitě 60 centipoise byl vakuově oddestilkován až na teplotu 140 °C při vakuu 60 milimetrů rtuti. Bylo získáno 345,3 gramů produktu. Analýza produktu je uvedena v tabulce 1.

Příklad 5

Meziprodukt o viskozitě 60 centipoise (druhý podíl) z příkladu 4 byl také využit pro snížení obsahu furfurylalkoholu reakcí spíše než vakuovou destilací. Bylo refluxováno 136,4 gramy pryskyřice další dvě hodiny (100 °C) a získá se 131,2 gramy produktu. Analýza tohoto produktu je uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1

| | Prysk. z př.1 | prysk. z př.2 | prysk. z př.3 | prysk. z př.4 | prysk. z př.5 |
|---|---|---|---|---|---|
| molární poměr* | 2,75:1 | 2,75:1 | 3,5:1 | 1,25:1 | 1,25:1 |
| neutralizováno $NH_4OH$ | ne | ano | ne | ne | ne |
| voda %'' | 30,2 | 27,3 | 6,0 | 3,1 | 3,1 |
| furfurylalkohol % | 0,35 | 0,28 | 0,5 | 1,9 | 3,2 |
| formaldehyd % | 2,8 | 0,0 | 20,0 | 17,4 | 8,1 |
| kompatibilita s vodou % | 98,4 | 99,9 | 100,0 | 58,7 | 46,3 |
| nerozpusté látky ve vodě % | 1,6 | 0,1 | 0,0 | 41,3 | 53,7 |
| viskozita cps, 25°C | 435 | 275 | -- | 6800 | 885 |
| pH | 4,0 | 6,3 | 3,5 | 3,1 | --- |

* molární poměr formaldehydu k furfurylalkoholu

''procenta vody inherentně přítomná v pryskyřici.

Pryskyřičné kompozice podle vynálezu byly testovány na svoji vytvrzovací aktivitu pomocí dynamicko-mechanické analýzy (Dynamic Mechanical Analysis - DMA).

V dynamicko-mechanické analýze je viskoelastický materiál namáhán a pak uvolněn. Toto vede k mechanické oscilaci při dané frekvenční charakteristice zkoušeného materiálu. Určitá energie se ztratí (ztráta teplem) nebo útlumí a amplituda oscilace klesá. V dynamicko-mechanické analýze se přidá množství energie rovné ztrátě do každého cyklu pro udržení konstantní amplitudy. Přídavek energie je přímým měřením útlumu vzorku. Jak se vzorek zahřívá teplotním programem je tento útlum ovlivněn vytvrzováním. Útlum je konstantní až do počátku vytvrzování. Jak se pryskyřice vytvrzuje, útlum se mění až do bodu, kdy je vytvrzování kompletní a kdy začne být opět konstantní.

Proto dynamicko-mechanická analýza poskytuje teplotu, kdy začíná vytvrzování a teplou, kdy je vytvrzování kompletní.

Výsledky testů dynamicko-mechanické analýzy jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

| | pryskyřice z př.1 | pryskyřice z př.2 | pryskyřice z př.5 | nízké VOC fenolické |
|---|---|---|---|---|
| Reaktivita (DMA) (vytvr., °C, start, °C, konec) | 100/140 °C | 140/190 °C | 95/145 °C | |
| VOC emise | 500 ppm | 3100 ppm | 5000 ppm | - |
| furfurylalkohol | 900 ppm | 0,0 ppm | 500 ppm | 3500 ppm |
| bis-hydroxymethyl-furan | 0,0 ppm | 27000 ppm | 0,0 ppm | -- |
| fenol | | | | 2500 ppm |
| jiné | | | | 900 ppm |

Pojivové pryskyřičné kompozice podle předloženého vynálezu mohou být ředěny vodou a aplikovány postupy známými ve výrobě a substráty s aplikovaným pojivem byly podrobeny vytvrzení tak,že pojivo přejde na tuhý termosetový stav. Obecně je teplota pro tento účel 250 až 450 °F dostačující pro vytvrzení pryskyřičných pojiv. Vytvrzovací katalyzátor jako je katalyzátor popsaný Goldsteinem a Dreherem, "Stable Furfuryl Alcohol Impregnating Solutions", Ind.Eng.Chem. sv.52, č. 1. leden 1960, str.58 a podobné, může být využit pro urychlení vytvrzení pojiva jak je to známo v oboru. Příklady takových katalyzátorů jsou dusičnan kademnatý, dusičnan kobaltnatý, dusičnan nikelnatý, dusičnan zinečnatý, dusičnan amonný, chlorid amonný, síran hlinitý, síran měďnatý, síran amonný, kyselina jablečná, kyselina citronová, kyselina vinná, kaselina malonová, kyselina maleinová, kyselina šťavelová, kyselina chloroctová a kyselina salicylová.

I silné kyselina jako je kyselina toluensulfonová, kyselina benzensulfonová, kyselina dichloroctová, trichloroctová, kyselina fosforečná atd. mohou být použity pro vytvrzení těchto pryskyřičných pojiv v systémech, které nejsou teplem tvrditelné.

Tyto modifikace a ekvivalenty, které spadají do myšlenky vynálezu, jsou považovány za jeho součást.

1982-95

26 XI 99

# P A T E N T O V É  N Á R O K Y

1. Kapalná pryskyřičná kompozice teplem tvrditelná na stav tuhého vytvrzení, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem v molárním poměru od alespoň 1:2, a charakterizovaná dále tím, že neobsahuje více než 10 % hmotn. ve vodě nerozpustného materiálu.

2. Kapalná pryskyřičná kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholui s formaldehydem v molárním poměru asi 1:2,75.

3. Kapalná pryskyřičná kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholui s formaldehydem v molárním poměru asi 1:3,50.

4. Kapalná pryskyřičná kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že neobsahuje více než asi 5 % hmotn. materiálu nerozpustného ve vodě.

5. Kapalná pryskyřičná kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že neobsahuje více než asi 5 % hmotn. furfurylalkoholu.

6. Způsob výroby kapalné pryskyřičné kompozice teplem tvrditelné na vytvrzený stav, v y z n a č u j í c í

s e t í m , že zahrnuje reakci furfurylalkoholu s formaldehydem v molárním poměru alespoň asi 1:2 za přítomnosti slabé kyseliny, mající pKa ne menší než asi 4 při zvýšené teplotě a získání kapalného pryskyřičného reakčního produktu.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že molární poměr furfurylalkoholu k formaldehydu je alespoň asi 1:2,75.

8. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že molární poměr furfurylalkoholu k formaldehydu je alespoň asi 1:3,50.

9. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se před získáním reakčního produktu zavede do reakční směsi zachycovač formaldehydu pro reakci s volným formaldehydem.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zachycovačem formaldehydu je močovina.

11. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se před získáním reakčního produktu zavede do reakční směsi báze pro dosažení získání pryskyřice o v podstatě neutrálním pH.

12. Způsob výroby kapalné pryskyřičné kompozice vytvrditelné teplem na vytvrzený stav, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje v podstatě vzájemné smísení furfurylalkoholu a formaldehydu v molárním poměru alespoň 1:2, úpravu počátečního pH směsi na alespoň asi 4,0, reakci smíseného furfurylalkoholu a formaldehydu při zvýšené teplotě za přítomnosti slabé

organické kyseliny, mající pKa alespoň asi 4 po dobu dostačující pro snížení obsahu furfurylalkoholu na reakční produkt na předem stanovenou nízkou hladinu a získání kapalné pryskyřičné kompozice, obsahující malá množství těkavých organických sloučenin a ne více než 10 % hmotn. materiálu nerozpustného ve vodě.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že reakce se provádí po dobu dostačující pro snížení obsahu furfurylalkoholu v reakčním procuktu na ne více než asi 5 % hmotn.

14. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že reakce se provádí po dobu dostačující pro snížení obsahu furfurylalkoholu v reakčním produktu na ne více než asi 0,2 % hmotn.

15. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že molární poměr furfurylalkoholu k formaldehydu je alespoň asi 1:2,5.

16. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že molární poměr furfurylalkoholu k formaldehydu je alespoň asi 1:3,50.

17. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se před získáním reakčního produktu přidá k reakční směsi zachycovač formaldehydu pro reakci s volným formaldehydem.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zachycovačem formaldehydu je močovina.

19. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e

t í m , že se před získáním reakčního produktu zavede do reakční směsi báze pro dosažení v podstatě normálního pH pryskyřice.

20. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že bází je hydroxid amonný.

21. Kapalná pryskyřičná kompozice tvrditelná teplem na tuhý vytvrzený stav, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem v molárním poměru alespoň asi 1:2, a kompozice neobsahuje více než 10 % hmotn. ve vodě nerozpustného materiálu a ne více než asi 5 % hm,otn. furfuralalkoholu.

22. Kompozice podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem za přítomnosti slabé organické kyselina, mající pKa alespoň asi 4.

23. Kompozice podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje ne více než asi 0,5 % hmotn. formaldehydu.

24. Kompozice podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem za přítomnosti slabé organické kyselina, mající pKa alespoň asi 4.

25. Kapalná pryskyřičná kompozice teplem tvrditelná na tuhý vytvrzený stav, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem v molárním poměru alespoň 1:2 a za přítomnosti slabé organické kyseliny, mající pKa alespoň

asi 4, kde pryskyřice neobsahuje více než 10 % hmotn. ve vodě nerozpustného materiálu.

26. Kompozice podle nároku 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že organická kyselina je vybrána ze skupiny, zahrnující kyselinu octovou, propionovou, máselnou a jantarovou.

27. Kapalná pryskyřičná kompozice teplem tvrditelná na tuhý vytvrzený stav, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem v molárním poměru alespoň 1:2, kde pryskyřice je dále charakterizována tím, že neobsahuje více než 10 % hmotn. ve vodě nerozpustného materiálu a ne více než 0,5 % hmotn. formaldehydu.

28. Kompozice podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem za přítomnosti slabé organické kyselina, mající pKa alespoň asi 4.

29. Kapalná pryskyřičná kompozice teplem tvrditelná na tuhý vytvrzený stav, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje reakční produkt furfurylalkoholu s formaldehydem v molárním poměru alespoň 1:3,50, kde pryskyřice je dále charakterizována tím, že neobsahuje více než 10 % hmotn. ve vodě nerozpustného materiálu.