



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196288

(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 12/12

- (22) Přihlášeno 10 10 75  
(21) (PV 6862-75)  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 11 10 74  
(P 24 48 472.8)  
Německá spolková republika  
(40) Zveřejněno 29 06 79  
(45) Vydáno 15 12 82

- (72) Autor vynálezu HOLTSCHMIDT ULRICH dr., LAQUA ARNOLD dr. a  
PETRIK BRUNO, ESSEN (NSR)  
(73) Majitel patentu TH. GOLDSCHMIDT AG, ESSEN (NSR)

## (54) Způsob výroby roztoků močovino-formaldehydových impregnačních pryskyřic

1

Močovino-formaldehydové pryskyřice našly na základě dostupnosti svých surovin široké rozšíření jako lepidla, impregnační pryskyřice a při výrobě nosných pásů potažených pryskyřicí pro povrchové zušlechťování, zvláště desek vyrobených z dřevitého materiálu. Po smíšení s plnidly se jich rovněž používá jako lisovacích hmot.

Vynález se týká způsobu výroby roztoků tvrditelných močovino-formaldehydových pryskyřic, zvláště pro impregnaci nosných pásů pro povrstvení desek vyrobených z dřevitého materiálu.

O způsobu výroby a vlastnostech močovino-formaldehydových předkondenzátových pryskyřic existuje rozsáhlá literatura, přičemž se odkazuje zvláště na souhrnnou monografii J. Schreibera „Chemie und Technologie der künstlichen Harze“, vydání 1943, str. 333 a na příslušný odstavec ve sbírce Houben-Weyl, svazek 14/2, str. 319, vydání 1963.

Močovino-formaldehydové pryskyřice podle současného stavu techniky vykazují však řadu nedostatků. Tyto nedostatky plynou zvláště ze skutečnosti, že se močovinné pryskyřice vytvrzují relativně pomalu nad rozmezím hodnoty pH asi 4, avšak pod rozmezím hodnoty pH 4 mají sklon poměrně skokem k rychlému a tím nekontrolovatelnému vytvrzení.

2

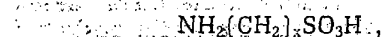
Použijí-li se jako latentní tvrdidla takové sloučeniny, které vedou k silně kyselé reakci, získají se snadno v důsledku příliš rychlého tvrzení vytvrzené produkty, které jsou velmi křehké a v případě použití pro povrchové zušlechťování desek vyrobených z dřevitého materiálu poskytují povrchy s náchylností k trhlinám. Použijí-li se však tvrdidla, která vedou ke slabě kyselé reakci, jako například většina aminových solí organických kyselin, musí se počítat s poměrně dlouhými vytvrzovacími časy, popřípadě s vysokými vytvrzovacími teplotami, a přesto se získávají v mnoha případech produkty, které obsahují vedle vytvrzených termosetických polykondenzačních podílů ještě nevytvrzené podíly pryskyřice. Toto chování během vytvrzování přináší spolu řadu nevýhod z hlediska technické využitelnosti. Zatímco, jak je již uvedeno, pryskyřice vytvrzené silně kyselé působícími latentními tvrdidly mají sklon k drobnosti a v důsledku rychlého vytvrzení při zušlechťování desek vyrobených z dřevitého materiálu při teplotách zpracování nad 120 °C se nezískávají jednotné povrchové plochy, pryskyřice vytvrzené aminovými solemi organických kyselin vykazují poměrně nízkou odolnost proti vodě a teplotě, protože podíl nevytvrzené pryskyřice je po-

měrně veliký. Pokus zlepšit termosetické vlastnosti močovino-formaldehydových pryskyřic vyššími vytvrzovacími teplotami ztroskotává na rozkladu močovino-formaldehydových pryskyřic, který nastává zřetelně při teplotách nad 130 °C. Shora popsaná charakteristika tvrzení močovino-formaldehydových pryskyřic ruší zvláště při použití těchto pryskyřic k povrchovému zušlechťení v lisech s tak zvaným krátkodobým lisováním, při nichž močovino-formaldehydová pryskyřice může být vystavena po krátkou dobu teplotám až 150 °C. Udané vytvrzovací časy jsou příliš krátké pro to, aby převedly pryskyřice zcela do termosetického stavu. Na druhé straně jsou lisovací teploty již tak vysoké, že se projevuje rušivě teplotní nestálost močovino-formaldehydových pryskyřic.

Účelem vynálezu je získat močovinovou pryskyřici, která je opatřena takovou vytvrzovací charakteristikou, že může být převáděna kontrolovatelně kvantitativně v termosetický stav v časech předepsaných technikou aplikace. Při tom musí být tekutost pryskyřice až po vytvrzení zajištěna tak, aby rezultovaly bezvadné povrchové plochy. Mimoto mají mít použité pryskyřice zlepšenou stálost proti teplotě a odolnost proti vodě, dále také postačující odolnost proti vzniku trhlin, aniž jsou ovlivněny jejich impregnační vlastnosti, tedy smáčení a pronikání buničinových vláken nosného materiálu.

Nyní bylo s překvapením nalezeno, že močovino-formaldehydové pryskyřice s těmito vlastnostmi lze získávat způsobem výroby podle vynálezu, níže uvedeným.

Způsob výroby roztoků močovino-formaldehydových impregnačních pryskyřic, modifikovaných aminosulfonovou kyselinou obecného vzorce



ve kterém

x značí celé číslo 0 až 4,

spočívá podle vynálezu v tom, že

a) vodný roztok močoviny a formaldehydu v molárním poměru 1 : 1,5 až 2,5 se uvádí v reakci v přítomnosti 0,2 až 1,0 mmol této aminosulfonové kyseliny a 20 až 100 mmol amoniaku, vztaženo pokaždé na 1 mol močoviny, a popřípadě za přítomnosti 0,2 až 1,5 mmol hydroxidu sodného, při teplotách od 70 až 95 °C po dobu 10 až 30 minut, až 50% roztok vykazuje viskozitu 55 až 65 mPa . s,

b) potom se přidává 0,8 až 10 mmol této aminosulfonové kyseliny a popřípadě 0,02 až 0,1 mmol terciárního aminu rozpustného ve vodě, amoniakem se udržuje hodnota pH od 4,0 do 4,5 během reakční doby 10 až 25 minut při teplotě 70 až 95 °C, až 50% roztok vykazuje při teplotě 20 °C viskozitu 80 až 110 mPa . s, a

c) posléze se v tomto reakčním produktu

přidává 40 až 200 mmol amoniaku, jakož i 0,1 až 0,3 molu močoviny a reakční směs se ponechá reagovat při teplotě 70 až 95 °C po dobu 15 až 45 minut, až 50% roztok vykazuje při 20 °C viskozitu 85 až 125 mPa . s.

Způsob podle vynálezu lze provádět tak, že se k reakční násadě ve stupni b) přidává triethylamin, popřípadě tak, že ve stupni a) nebo/a c) se třetina až dvě třetiny přidávaného amoniaku nahrazují ekvivalentními množstvími urotropinu.

Jako aminosulfonové kyseliny se používá s výhodou β-aminoethansulfonové kyseliny nebo amidosulfonové kyseliny.

Ve stupni a) se užívá s výhodou 0,5 až 0,7 mmol aminosulfonové kyseliny, 30 až 60 mmol amoniaku. Reakční teplota je výhodně 85 až 92 °C. Výhodná reakční doba je 15 až 20 minut.

Protože se hodnota pH během reakce snižuje chemickou inkorporací amoniaku, varianta výhodného způsobu provedení spočívá v tom, že ve stupni a) se přidává k reakční směsi 0,2 až 1,5 mmol hydroxidu sodného, s výhodou ve formě vodného roztoku. Koncentrace hydroxidu sodného je přitom tak nízká, aby se nepřekročila hodnota pH asi 8 (měřeno při teplotě 20 °C). Tato hodnota pH zaručuje jednak dostatečně rychlou adiční reakci formaldehydu na močovinu, na druhé straně se docílí toho, že se potlačí Cannizzarova reakce formaldehydu a vznikají jenom nevýznamná množství mravenčanu sodného působícího jinak tlumivě. Množství popřípadě vzniklého mravenčanu amonného přitom neruší, protože za podmínek vytlačování působí jako tvrdidlo. Mravenčan amonný vzniká však prokazatelně v tak malém množství, že charakteristika močovinové pryskyřice podle vynálezu není podstatně ovlivněna.

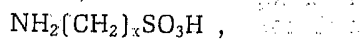
Ve stupni b) adiční produkty vytvořené ve stupni a) se podrobí kondenzaci, přičemž se současně zvyšuje koncentrace aminosulfonové kyseliny. Výhodně se přidává 1,5 až 5,0 mmol aminosulfonové kyseliny k násadě. Výhodná reakční teplota se nachází opět v rozsahu 85 až 92 °C; reakční doba potřebná k dosažení žádané viskozity se pohybuje v rozmezí 15 až 20 minut. Aby se zabránilo poklesu hodnoty pH z rozsahu 4,0 až 4,5, přidává se k reakční směsi v potřebném množství amoniak. Jako zvlášť výhodné se přitom ukázalo přidávat k reakční směsi 0,02 až 1 mmol, s výhodou 0,04 až 0,07 mmol terciárního aminu rozpustného ve vodě, s výhodou triethylaminu. Tím lze podstatně snížit přírůstek amoniaku, protože použitím terciárního aminu se stabilizuje hodnota pH.

Ve stupni c) se pokračuje v kondenzaci močovino-formaldehydové pryskyřice v rozsahu hodnoty pH od asi 6 do 7 (měřeno v roztoku při teplotě 20 °C). Nastavení hodnoty pH se provádí přidávkou 40 až 200 mmol, s výhodou 100 až 150 mmol amoniaku. Mimoto se přidává k reakční směsi ještě 0,1 až 0,3, s výhodou 0,2 až 0,25 mmol

močoviny. Následná kondenzace probíhá při teplotě výhodně mezi 85 a 92 °C. Dosažení žádané viskozity od 85 do 105 mPa.s vyžaduje zvláště reakční dobu 20 až 25 minut.

Zvláště výhodné je nahradit ve stupni a) nebo/a c) 1/3 až 2/3 přidávaného amoniaku ekvivalentním množstvím urotropinu. Urotropin lze přitom považovat za maskovanou formu amoniaku, který je z této formy za reakčních podmínek postupně uvolňován.

Jako aminosulfonová kyselina jsou vhodné sloučeniny obecného vzorce



v němž

x znamená celé číslo od 0 do 4.

Zvláště vhodnou je přitom sloučenina, v níž  $x = 2$ , totiž  $\beta$ -aminoéthansulfonová kyselina, která je známá též pod označením taurin, dále také amidosulfonová kyselina ( $x = 0$ ).

Odborníkovi jsou jednotlivá z těchto opatření obecně známá. V rámci tohoto vynálezu se nárokuje proto ochrana kombinace jednotlivých opatření způsobu podle vynálezu. Touto kombinací podle vynálezu lze získávat pryskyřice žádaných vlastností.

Z vykládacího spisu DE-AS 19 08 094 je známo používat — jako roztoků impregnačních pryskyřic — vodných roztoků pryskyřičných kondenzátů aminoplastů, získaných kondenzací aminoplastotvorných látek s formaldehydem a amidosulfonovou kyselinou v rozsahu pH nad pH 6 takovým způsobem, že se kondenzuje melamin s množstvím (na mol melaminu) do 10 molů močoviny, 0,01 až 0,5 molu některé alkalické soli amidosulfonové kyseliny a s formaldehydem v množství 0,2 až 0,8 molu na gramatom vodíkových atomů vázaných na dusík aminoplastotvorných látek (melaminu nebo jeho směsi s močovinou) ve vodné fázi při teplotách od 75 do 100 °C a že se kondenzace přeruší bezprostředně před začátkem tvorby kondenzačních produktů. Naproti tomu je úkolem vynálezu získat močovinné pryskyřice s obzvláště dobrými aplikačními vlastnostmi podobnými vlastnostem melaminových pryskyřic. Ve zmíněném vykládacím spise se uvádí jako obzvláště příznivé používání melaminu a močoviny asi ve stejných hmotnostních množstvích. Není proto ničím divným, že takové pryskyřice vykazují vlastnosti, které jsou známy u melaminových pryskyřic. Kromě toho se na mol melaminu zároveň zakondenzovává 0,01 až 0,5 molu alkalické soli amidosulfonové kyseliny a požadovaný kondenzační produkt se získává v jednom jediném stupni postupu. Při postupu podle vynálezu se však kondenzace provádí ve třech po sobě následujících stupních (alkalickém — kyselém — alkalickém), a ve stupních a) a b) se přidává maximálně 11 mmol aminosulfonové kyseliny ve volné formě, přičemž je i postačující k provádění reakce množství úhrnem pouze 1 mmol ně-

teré aminosulfonové kyseliny. Na podkladě poznatků uvedených ve spise DE-AS číslo 19 08 094 nebylo možno očekávat, že by čisté močovinné pryskyřice prosté melaminu, získané přesně definovaným třístupňovým postupem s tak malými množstvími aminosulfonové kyseliny, vykazovaly vlastosti, jaké jsou udávány v příkladech uvedených v dalším textu popisu vynálezu.

Z patentového spisu DE 1 495 351 je znám způsob výroby stálých a rychle tvrdnoucích roztoků aminoplastových pryskyřic kondenzací aminoplastotvorné látky a aldehydu za přídavku polyhydroxy-sloučenin a solí N-sulfonových kyselin, které se vyznačují tím, že se kondenzují aminotriaziny a formalehyd v molárním poměru 1 : 4 až 1 : 9 za přídavku 5 až 35 % (vztaženo na hmotnost pryskyřičné směsi) polyhydroxy-sloučenin o nejméně 5 uhlíkových atomech v molekule, 0,2 až 1,5 molu soli amidosulfonové kyseliny na mol aminotriazinu, a popřípadě až 50 % (vztaženo na hmotnost pryskyřičné směsi) ještě jiné aminoplastotvorné látky, při neutrálním až slabě alkalickém pH za zvýšené teploty tak dlouho, až nastane u vzorku, nastaveného na 50 % obsahu pryskyřice, ve vroucí vodní lázni přechod do stavu gelu. K tomu dochází nejdříve po 8 a nejpozději po 90 minutách. Také podle tohoto patentového spisu, podobně jako podle spisu DE-AS 19 08 094, se vyrábějí melaminové, popřípadě melaminformaldehydové, nikoli však čisté močovinné pryskyřice. Sice i zde se při kondenzaci přidávají soli amidosulfonových kyselin, avšak ve 20- až 1500-násobném množství ve srovnání s množstvím přidávaným podle vynálezu.

Melaminové pryskyřice podle obou výše citovaných postupů mají společnou lepší snášenlivost vůči teplotám a vyšší odolnost vůči vodě. Melaminové pryskyřice mají proti močovinným pryskyřicím též lepší vlastnosti tokové. Proto pro tak zvané krátkotaktní lisování byly až dosud pokládány za vhodné toliko melaminové pryskyřice, nikoli však močovinné pryskyřice.

Je známo, že aminosulfonové kyseliny jsou zakondenzovatelnými vytvrzovacími. Jestliže však nyní již je toková schopnost močovinných pryskyřic příliš malá k tomu, aby se při lisování dekorového filmu za podmínek krátkotaktního lisování vytvářely bezvadné uzavřené povrchy, předpokládalo se, že přídatným zakondenzováním aminosulfonových kyselin dojde k dalšímu zhoršení tokových vlastností a tím i ke zhoršení povrchů. Tento předpoklad se však nesplnil proti očekávání odborníků u pryskyřic vyráběných podle vynálezu.

Lze tedy konstatovat, že postup podle vynálezu je výhodou a předem pro odborníky neočekávanou kombinací řady významných technologických opatření:

a) Přidávání aminosulfonové kyseliny k prvému a kromě toho k druhému stupni v určitém kvantitativním poměru.

b) Použití amoniaku v určitých množstvích v prvním stupni a k nastavení určité hodnoty pH ve stupních a) a c).

c) Udržování určitých rozsahů viskozity při reakci v každém jednotlivém stupni.

Pryskyřice vyráběné podle vynálezu jsou samovytvrditelné chemicky inkorporovanými kyselinami. Rychlost jejich tvrzení je možné libovolně nastavit přídatným množstvím tvrdidel. Lze ji proto přizpůsobit vytvrzovací charakteristice i jiných pryskyřic, například melaminové pryskyřici, takže nosné pásy impregnované nebo povrstvené jinými pryskyřicemi mohou být zpracovány bez obtíží. Tekutost získaných pryskyřic je tak velká, že vznikají bezvodné povrchové plochy, na druhé straně však přechod do termosetického stavu probíhá tak kvantitativně, že je podstatně zvýšena odolnost proti vodě. Současně odolnost proti teplotě vytvrzené pryskyřice stoupá asi na 155 °C. Rozklad močovino-formaldehydové pryskyřice tím začíná teprve při teplotě, která leží zřetelně nad teplotou, která je udělována pryskyřicím v zušlechťujícím lisech. Výsledkem zvýšené teplotní stability jsou rovnoměrnější povrchové plochy zušlechťených desek vyrobených z dřevitého materiálu. Skladovací stabilita močovino-formaldehydových pryskyřic podle vynálezu, stejně i nosných pásů jimi impregnovaných a povrstvených zůstává zachována. Impergnační vlastnosti, tj. schopnost pronikání roztoků pryskyřic do nosných pásů a do vláken tvořících nosné pásy, jsou bezvadné.

V následujících příkladech je blíže popsána výroba pryskyřic podle vynálezu, dále také aplikační vlastnosti těchto pryskyřic.

#### Příklad 1

Ve 2litrové čtyřhrdlé baňce, opatřené teploměrem, zpětným chladičem, míchadlem a zařízením na kontinuální měření hodnoty pH se předloží 584 g (7,2 molu) 37%ního roztoku formaldehydu, dále také 1 g (2 mmol) 20%ního vodného roztoku amidosulfonové kyseliny. Po dalším přidání 8 g (120 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku a 210 g (3,5 molu) močoviny, čímž se v reakční směsi při teplotě 20 °C nastaví hodnota pH na 8, se násada zahřeje na teplotu 90 °C a ponechá se za dobrého míchání při této teplotě. Během 10 minut reakční doby klesla hodnota pH reakčního prostředí, měřená při teplotě 90 °C na hodnotu 5,8. Dalším přidáním 8 g (120 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku se posouvá hodnota pH opět do alkalické oblasti. Po dalších 10 minutách reakční doby vykazuje reakční směs při teplotě 20 °C viskozitu 60 mPa.s a přidají se 3 g (6 mmol) 20%ního vodného roztoku amidosulfonové kyseliny. V reakční směsi se nastaví při teplotě 90 °C hodnota pH 3,8, která se přidávkou 3 g (45 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku zvýší při teplotě 90 °C na hodnotu 4,4. Při této

hodnotě pH se ponechá reakční směs za dobrého míchání po dobu 20 minut. Reakční směs vykazuje nyní při teplotě 20 °C viskozitu 90 mPa.s a hodnotu pH 5,2. Reakční směs se krátce ochladí, přidá se 30 g (0,5 molu) močoviny a 25 g (370 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku, přičemž výsledná hodnota pH reakční směsi při teplotě 85 °C je 6,5. Teplota se zvýší na 90 °C a násada se uvádí do reakce dalších 20 minut při této teplotě. Bezbarvá, čirá močovino-formaldehydová pryskyřice ochlazená na teplotu 20 °C vykazuje hodnotu pH 7,2 a viskozitu 95 mPa.s.

200 hmotnostních dílů získaného roztoku močovinné pryskyřice (obsah pevných látek: 53 %) se důkladně promísí se 2 hm. díly 50%ního roztoku tvrdidla, sestávajícího ze triethanolamoniové soli kyseliny p-toluensulfonové a 2 hm. díly separátoru na bázi minerálního oleje (obsah účinné látky: 100 procent). Bílý pigmentovaný, savý papír ze šlechtěné buničiny o plošné hmotnosti 80 g/m<sup>2</sup> se zpracuje známým způsobem pryskyřicí tak, že výsledkem je povrstvený a impregnovaný nosný papírový pás s konečnou hmotností 200 g/m<sup>2</sup>, s obsahem 6,5 % prchavých složek. Obsah prchavých složek je vyjádřen ztrátou hmotnosti, ke které dochází u impregnovaného a povrstveného papírového nosného pásu při teplotním zpracování po dobu 10 minut při teplotě 160 °C.

Tento nosný pás impregnovaný a povrstvený pryskyřicí se použije pro povrchové zušlechtění 16 mm tlusté dřevotřískové desky. Podmínky lisování jsou doba 3 minuty, teplota výhřevné desky lisu 160 °C, lisovací tlak 2 MPa. Použije se azbestový lisovací polštář, zadní strana se nechladí. Lisování se provádí proti pochromovanému mosaznému plechu se sníženým stupněm lesku.

Výsledkem je rovnoměrná, lesklá, uzavřená povrchová vrstva, která se vyznačuje mimořádnou odolností proti zředěným kyselinám, vodě a účinku vodní páry.

K důkazu zlepšené odolnosti močovino-formaldehydových pryskyřic podle vynálezu se lisuje 5 vzorků filmu močovinné pryskyřice, připravených, jak je uvedeno vpředu, v lisovacím zařízení s krátkodobým stlačením, za různých teplot a lisovací tlaku 5,0 MPa, přičemž výlisky se za horka vyjímají z formy. Určuje se teplota, jako míra odolnosti močovinné pryskyřice podle vynálezu proti teplotě, při které při vyjímání výlisku za horka nedochází k žádné delaminaci. Pro močovinnou pryskyřici z tohoto příkladu leží tato hodnota u 155 °C. Odpovídající hodnota močovino-formaldehydové pryskyřice podle dosavadního stavu techniky leží při 125 až 130 °C.

#### Příklad 2

V aparatuře analogické příkladu 1 se předloží 650 g (8 molů) 37%ního roztoku formaldehydu, dále také 1,9 g (3 mmol)

20%ního roztoku  $\beta$ -aminoethansulfonové kyseliny. Po dalším přidání 8 g (120 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku a 210 g (3,5 molu) močoviny, čímž se v reakční směsi nastaví při teplotě 20 °C hodnota pH na 8,2, se ná sada zahřeje na teplotu 88 °C a za dobrého míchání se ponechá při této teplotě. Během 15 minut reakční doby klesne hodnota pH reakčního prostředí (měřeno při 88 °C) na hodnotu 5,6. Dalším přidáním 4 g (60 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku se reakční ná sada udržuje v slabě kyselé oblasti (6,5 až 6,8), až reakční směs vykazuje po další reakční době 10 minut viskozitu 55 mPa . s. K ná sadě se přidá dalších 11,5 g (18 mmol) 20%ního roztoku  $\beta$ -aminoethansulfonové kyseliny, čímž se hodnota pH v reakční směsi při teplotě 88 °C nastaví na 4,3. Pro stabilizaci hodnoty pH se k ná sadě přidá 0,08 g (0,08 mmol) triethylaminu. Za těchto podmínek se podrobí ná sada kondenzační reakci po dobu 15 minut, až k dosažení viskozity 100 mPa . s. Nyní se reakční směs krátce ochladí, přidá se 20 g (0,33 molu) močoviny a 12 g (180 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku, dále v reakční směsi rezultuje při teplotě 82 °C hodnota pH 6,3. Teplota se zvýší opět na hodnotu 88 °C a ná sada se podrobí při této teplotě dalších 25 minut kondenzaci. Čirá, bezbarvá močovino-formaldehdová pryskyřice, ochlazená na teplotu 20 °C vykazuje hodnotu pH 6,9 a viskozitu 105 mPa . s.

Analogicky jako v příkladu 1 se použije tato močovino-formaldehdová pryskyřice k impregnaci a povrstvení papírového nosného pásu o plošné hmotnosti 80 g/m<sup>2</sup>. Získaný nosný pás impregnovaný a povrstvený pryskyřicí, s obsahem těkavých podílů 6 % se použije k povrstvení 16 mm dřevotřískové desky. Podmínky lisování jsou 8 minut, teplota výhřevné desky lisu 145 °C, lisovací tlak 2 MPa, azbestový polštář a chlazení zadní strany. Lisuje se proti pochromovanému, vysoce vyleštěnému mosaznému plechu.

Výsledkem je rovnoměrné, vysoce lesklé povrchové povrstvení, které se vyznačuje dobrou odolností proti vodě, vodní páře a zředěným minerálním kyselinám.

Důkaz zlepšené teplotní odolnosti, analogické jako v příkladu 1, vede k teplotní hranici, při které není právě zjištělná žádná delaminace, 150 °C.

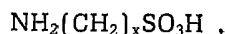
### Příklad 3

V aparatuře analogické příkladu 1 se předloží 584 g (7,2 molu) 37%ního vodného roztoku formaldehydu, dále také 2 g (4 mmol) 20%ního vodného roztoku amidosulfonové kyseliny. Po dalším přidání 0,8 ml (2,5 mmol) 3 molárního hydroxidu sodného a také 8 g (120 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku a 210 g (3,5 molu) močoviny se nastaví v reakční směsi při teplotě 20 °C hodnota pH 8,3. Přihřeje se na teplotu 90 °C. Po 10 minutách reakční doby klesá hodnota pH na 6,2, přidavkem 24,8 g (45 mmol) 25%ního vodného roztoku urotropinu se posune hodnota pH opět do alkalické oblasti. Po dalších 10 minutách reakční doby vykazuje reakční směs při teplotě 20 °C viskozitu 60 mPa . s a přidá se 2 g (4 mmol) 20%ního vodného roztoku amidosulfonové kyseliny a 0,6 g (0,06 mmol) triethylaminu. Hodnota pH v reakční směsi se nastaví na 4,2. Při této hodnotě pH se reakční směs ponechá po dobu 20 minut. Po 10 minutách reakční doby je nezbytná korekce hodnoty pH přidáním 4 g (60 mmol) 25%ního vodného roztoku amoniaku. Nyní vykazuje reakční ná sada při teplotách 20 °C viskozitu 95 mPa . s, při hodnotě pH 4,1. Ná sada se nyní slabě ochladí a přidáním 3 g (120 mmol) 25%ního vodného roztoku a 33 g (60 mmol) 25%ního vodného roztoku urotropinu se nastaví hodnota pH na 6,7, přidá se dalších 30 g (0,5 molu) močoviny. Teplota se zvýší opět na 90 °C a ná sada se při této teplotě uvede dalších 25 minut k reakci. Čirá, bezbarvá močovino-formaldehdová pryskyřice, ochlazená na teplotu 20 °C, vykazuje hodnotu pH 7,1 a viskozitu 100 mPa . s.

Močovino-formaldehdová pryskyřice připravená v tomto příkladě se podrobí analogicky jako v příkladu 1 testu technické použitelnosti. Zkoušení vedlo k výsledkům uvedeným v příkladu 1.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby roztoků močovino-formaldehdových impregnačních pryskyřic modifikovaných aminosulfonovou kyselinou obecného vzorce



ve kterém

x značí celé číslo 0 až 4, vyznačený tím, že

a) vodný roztok močoviny a formaldehydu v molárním poměru 1 : 1,5 až 2,5 se uvádí v reakci v přítomnosti 0,2 až 1,0 mmol této aminosulfonové kyseliny a 20 až 100

mmol amoniaku, vztaženo pokaždé na 1 mbl močoviny, a popřípadě za přítomnosti 0,2 až 1,5 mmol hydroxidu sodného, při teplotách od 70 až 95 °C po dobu 10 až 30 minut, až 50% roztok vykazuje viskozitu 55 až 65 mPa . s,

b) potom se přidává 0,8 až 10 mmol této aminosulfonové kyseliny a popřípadě 0,02 až 0,1 mmol terciárního aminu rozpustného ve vodě, amoniakem se udržuje hodnota pH od 4,0 do 4,5 během reakční doby 10 až 25 minut při teplotě 70 až 95 °C, až 50% roztok vykazuje při teplotě 20 °C viskozitu 80 až 110 mPa . s, a

c) posléze se k tomuto reakčnímu produktu přidává 40 až 200 mmol amoniaku, jakož i 0,1 až 0,3 mol močoviny a reakční směs se ponechá reagovat při teplotě 70 až 95 °C po dobu 15 až 45 minut, až 50% roztok vykazuje při 20 °C viskozitu 85 až 125 mPa.s.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k reakční násadě ve stupni b) přidává triethylamin.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený

tím, že ve stupni a) nebo/a c) se jedna až dvě třetiny přidávaného amoniaku nahrazují ekvivalentními množstvími urotropinu.

4. Způsob podle jednoho nebo několika předchozích bodů, vyznačený tím, že jako aminosulfonové kyseliny se používá  $\beta$ -aminoethansulfonové kyseliny.

5. Způsob podle jednoho nebo několika předchozích bodů, vyznačený tím, že jako aminosulfonové kyseliny se používá amidosulfonové kyseliny.