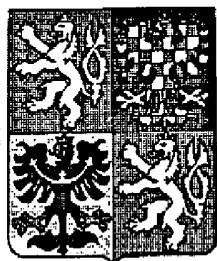


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 1391-92

(13) A3

(51) C 08 G 18/32
C 09 D 175/12

(22) 07.05.92

(32) 07.05.91, 10.03.92

(31) 91/946, 92/461

(33) AT, AT

(40) 13.1.93

(71) Vianova Kunstharz, Weindorf, AT;

(72) Feola Roland dr., Graz, AT;
Paar Willibald dr., Graz, AT;
Pampouchidis Georg dr., Graz, AT;
Gmoser Johann, Graz, AT;
Hönig Helmut dr., Graz, AT;

(54) Způsob výroby kationtového pojiva laků

(57) Způsob výroby samozesťovatelného, po protonizaci ředitelného, kationtového pojiva laků na bázi modifikovaného aminoalkylovaného produktu fenolu spočívá v tom, že alespoň jedna sekundární aminoskupina aminoalkylovaného produktu fenolu reaguje s epoxidovými sloučeninami a reakční produkt po tepelném zpracování reaguje s částečně blokovanou isokyanatovou sloučeninou. Způsob umožňuje přidávek blokovacích činidel, což přináší vypalovací teplotu 130 až 150 °C.

Způsob výroby kationového pojiva laků

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby samozesíťovatelného kationového pojiva laků po protonizaci ředitelného vodou na bázi modifikovaných aminoalkylovaných produktů z fenolu.

Dosavadní stav techniky

Z EP - B1 - 0 209 857 je znám způsob výroby samozesíťovatelného kationového pojiva laků po protonizaci ředitelného vodou, který se obdrží reakcí sekundárních aminoskupin obsažených v aminoalkylovaném produktu fenolu z poloviny s blokováním diisokyanatem a připojenou reakcí fenolických hydroxylových skupin s epoxidovou sloučeninou. Popsaným produktem lze vytvořit laky, jejichž film má po vypálení význačné protikorozní vlastnosti, jaké se vyžadují například v automobilovém průmyslu.

Způsob uvedený v tomto prameni však nedovoluje na základě provedení reakce přidavek blokačních prostředků pro izokyanatové skupiny s teplotou štěpení pod 140°C . Teploty potřebné k reakci epoxidových sloučenin s fenolickými hydroxylovými skupinami, které činí alespoň 95°C , vedou při použití takovýchto blokačních prostředků k nekontrolovatelné reakci, která může způsobit zrosolování složení. Laky na bázi pojiva podle EP - B1 - 0209 857 proto vyžadují k docílení požadovaných vlastností filmu teplotu, která leží přes 150°C , výhodně 160°C a výše. Přesto se tímto způsobem dosahují vysokoviskozní produkty, což jednak vyžaduje použití většího množství v organických pomocných rozpouštědlech, jednak to při elektrickém nanášení ztěžuje vytvoření větší tloušťky vrstvy.

Podstata vynálezu

Zjistilo se, že se nevýhody produktů vyrobených podle EP -
- B1 - 0209 857 mohou překonat změnou postupu, aniž se zhorší
celkový obraz vlastností.

Vynález se týká způsobu výroby samozesíťovatelného kation-
tového pojiva laků po protonizaci ředitelného vodou na bázi
modifikovaných aminoalkylovaných produktů fenolu. Podstata vy-
nálezu spočívá v tom, že průměrně alespoň jedna NH skupina na
molekulu aminoalkylproduktu sestávajícího z 1 molu monoalkylfe-
nolu a/nebo monoarylfenolu a/nebo monoarylalkylfenolu s fenoli-
ckou hydroxylovou skupinou nebo případně dvěma fenolickými hydro-
xylovými skupinami z 1 až 2 molů primárního alkylaminu a/nebo
primárního alkanolaminu a/nebo primárního až terciárního alkyl-
diaminu a z ekvimolárního množství formaldehydu, reaguje s ali-
fatickou a/nebo aromatickou diepoxidovou sloučeninou a případ-
ně monoepoxidovou sloučeninou v množství ekvivalentním sekundár-
ním aminoskupinám. Následně nebo současně reaguje 50 až 100 %
mol. výhodně 95 až 100 % mol. fenolických hydroxylových skupin
s přednostně alifatickou monoepoxidovou sloučeninou. Složení
po úplné reakci epoxidových skupin dosahuje při teplotě 100 až
130°C, výhodně 115 až 125°C, minima viskozity a konečně sekundár-
ní hydroxyskupiny reakčních produktů částečně nebo úplně reagu-
jí z poloviny s blokovanými diirokyanatany a/nebo polyirokyana-
tovými sloučeninami obsahujícími volné NCO skupiny.

Vynález se dále týká výrobků vyrobených podle tohoto způso-
bu, rovněž jejich použití, případně v kombinaci s komponentami
dodatečného zesíťení a/nebo komponentami pojiva nesoucími hydro-
xylsloučeniny k vytvoření vodou ředitelných laků, zvláště laků
nanášených katodickým máčením.

Výroba aminoalkylovaných produktů fenolu vhodných pro způ-
sob podle vynálezu se provádí postupy známými z literatury, na-
příklad podle HOUBEN WEYL, Methoden der organischen Chemie, sva-
zek XI/1 (1957).

Jako fenoly se přitom používají substituované fenoly jako monoalkylfenoly, jejichž alkylové zbytky obsahují výhodně alespoň 4 atomy uhlíku. Představitelem této skupiny jsou o - butylfenoly případně p - butylfenoly a jejich vyšší homology. Rovněž se mohou použít arylfenoly jako fenylfenol nebo akrylalkylfenol jako bisfenol A.

Na mol fenolu se používají 1 až 2 moly primárního monoalkylaminu, jako butylaminu nebo jeho izomerů a homologů a/nebo primárního alkanolaminu jako monoethanolaminu nebo jeho homologů a/nebo primárního až terciárního alkyldiaminu, jako dimethylaminoethylamin nebo diethylaminopropylamin, a množství formaldehydu ekvimolární primárním aminoskupinám.

Aminoalkylace nastává tak, že se složení s komponentami v přítomnosti rozpouštědla tvořeného azeotropem s vodou, jako toluen, se zřetelem na případnou exotermní reakci ohřívá na teplotu nutnou k azeotropnímu odstranění reakční vody.

Po oddělení vypočítaného množství vody se tak obdržený reakční produkt, který obsahuje na molekulu průměrně alespoň jednu sekundární aminoskupinu, případně zředí ředidlem a v následujícím reakčním stupni reaguje s alifatickými a/nebo aromatickými diepoxidovými sloučeninami v množství ekvivalentním sekundárním aminokyselinám. Podíl vycházející z jednoho ekvivalentu na existující sekundární aminoskupiny může případně také reagovat s monoepoxidovou sloučeninou.

Jako diepoxidová sloučenina se může použít obchodně běžná epoxidová pryskyřice, například na bázi bis-fenolu A nebo polyolenu. Hmotnost ekvivalentu epoxidu činí výhodně 180 až 1000.

Jako monoepoxidová sloučenina se používá glycidylester kyseliny monokarbové, zvláště některé tak zvané KOCH kyseliny a glycidylether, jako 2 - ethylhexylglycidylether.

Reakce nastávají při teplotě 95 až 110°C až k prakticky nulové hodnotě epoxidu.

Následně nebo současně s touto reakcí reaguje 50 až 100 % mol, výhodně 95 až 100 % mol, fenolitických hydroxylskupin s výhodně alifatickými monoepoxidovými sloučeninami.

Po úplném zreagování epoxidových sloučenin se složení ohřívá na 100 až 130°C a tato teplota se udrží až k dosažení minima viskozity. Výhodně nastává tento krok postupu, který má podstatný význam pro docílení nepatrné a tím výhodné viskozity konečného produktu, při teplotě 115 až 125°C. Lze předpokládat, že tímto tepelným zpracováním nastává výstavba vodíkových můstků.

Nakonec reagují sekundární hydroxylové skupiny reakčních produktů částečně nebo úplně s napůl blokovánými diisokyanatany a/nebo polyizokyanátovými sloučeninami s volnými NCO - skupinami.

Napůl blokové diizokyanaty se vyrobí známou cestou, přičemž se používají výhodně diizokyanaty s NCO - skupinami s odlišnou reaktivitou jako toluyl-diizokyanat nebo izophorondiizokyanatan. Při nasazení symetrických diizokyanatů, jako diphenylmethan-diizokyanat, se drží podíl na volných diizokyanatech k omezení neočekávaného zvětšení molekuly co možná nízký.

Jako blokovací činidlo slouží přednostně alifatické nebo aromatické monoalkoholy, které se oddělí vypálením, případně v přítomnosti obvyklých katalyzátorů. Jinými blokovacími prostředky jsou například fenoly, oximy, aminy, nenasycené alkoholy, kaprolaktamy apod.

Ze způsobu podle vynálezu se může použít také blokovací činidlo s malou teplotou štěpení, jako butanonoxim nebo aktivovaný primární monoalkohol, například diethylenglykolmonobutylether nebo benzylalkohol.

Jako polyisokyanatová sloučenina s volnou NCO-skupinou slouží například vhodný prepolymer diisokyanatů a polyolenu nebo allofanatu, který se obdrží intermolekulární adicí napůl blokovaných diisocyanatů při bazické katalýze.

Při definování složení je nutné dbát na to, aby konečné produkty měly žádoucí zásaditost k zajištění dostatečné stability vodnatého roztoku pojiva. Docílení této zásaditosti na terciárněaminoskupinách, vhodný počet aminoskupin činí alespoň 30 mg KOH/g, může nastat jednak použitím primárních až terciárních diaminů při aminoalkylování nebo jednak nasazením vhodných aminů jako blokovacích činidel pro částečné blokování diisokyanatu.

K docílení ředitelnosti vodou se zásadité skupiny reakčních produktů parciálně nebo úplně neutralizují kyselinami, výhodně kyselinou mravenčí, kyselinou octovou nebo kyselinou mléčnou. Pro prakticky správné ředění dostačuje obvykle neutralizace 20 až 60 % zásaditých skupin, vhodné množství je 20 až 60 milimolů kyseliny na 100 g pryskyřice. Pojivo se potom ředí deionizovanou vodou na požadovanou koncentraci. Případně se pojivo před neutralizací nebo před ředěním nebo v částečně zředěném stavu zpracovává k zesílení katalyzátory, pigmenty, plnivy a jinými přísadami k pigmentovým lakům. Definování některých laků a rovněž jejich aplikace elektrickými postupy máčení jsou odborníkům známy a jsou popsány v literatuře. Tvrdnutí vytvořených povlaků nastává při teplotě mezi 130 a 150°C během 10 až 30 min.

Jestliže nemá pojivo v dostatečné míře zesíťovanou strukturu, mohou také spolupůsobit komponenty doplňkového zesíťování, jako blokové izokyanaty, aminopryskyřice, fenolové pryskyřice nebo hydroxylové skupiny nosné komponenty, jako aminoaddukt epoxidové pryskyřice.

Laky se mohou při vhodném vytvoření nanášet také jiným postupem, jako je máčení, válečkování nebo stříkání.

Eventuálně se pojivo zpracuje také v organickém rozpouštědle.

Ve specifickém provedení způsobu podle vynálezu se obdrží katodicky vylučované pojivo laku, kterým se mohou vytvořit laky k elektrickému máčení, které vytváří při obvyklých podmínkách postupu filmy s vysokou tloušťkou vrstvy, takže se nemusí dodatkem vypalovat na vysokou teplotu.

Toto provedení spočívá v tom, že průměrně dvě NH skupiny na molekulu aminoalkylovaného produktu sestávajícího z 1 molu monoalkylmonofenolu, ze 2 molů primárního alkylaminu a/nebo primárního až terciárního alkylldiaminu a ze dvou molů formaldehydu reagují současně nebo po sobě s 50 % ekvivalentu vztaženo na přítomné sekundární aminoskupiny, monoepoxidové sloučeniny a/nebo aromatické diepoxidové sloučeniny. 95 až 100 % mol. fenolických hydroxylových skupin reaguje s výhodně alifatickou monoepoxidovou sloučeninou. Složení se udržuje po úplné reakci epoxidových skupin až k dosažení viskozního minima na teplotě 100 až 130°C, výhodně 115 až 125°C, a sekundární hydroxylové skupiny reakčních produktů částečně nebo úplně reagují s napůl blokovaným diisokyanatem a/nebo polyizokyanatanovými sloučeninami s volnými NCO skupinami.

Pro výrobu aminoalkylovaných produktů se používají monoalkylfenoly se zbytkem alkylu o alespoň čtyřech atomech uhlíku.

Jako monoepoxidové sloučeniny se používají přednostně alifatické monoepoxidové sloučeniny s molární hmotností alespoň 180, jako dříve uvedený glycidylester kyseliny monokarbonové a glycidylether a rovněž epoxidová sloučenina jako dodecenoxid, jejichž epoxidové skupiny se nalézají přímo na alifatickém řetězci nebo alifatickém prstenci.

Zvláště příznivých výsledků aplikace techniky se docílí, když jsou produkty vyrobené podle specifického typu provedení,

také po protonování, jen v omezené míře rozpustné ve vodě. Ke zlepšení stability lázně se některá pojiva laků kombinují s kationtovým aminadduktem epoxidové pryskyřice protonování dobře rozpustným ve vodě. Podíl těchto částí kombinace leží mezi 20 až 70 % hmot., výhodně mezi 30 a 60 % hmot, vztaženo na tuhá tělesa pojiva.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bez omezení jeho rozsahu vysvětlují následující příklady. Všechny údaje v dílech nebo procentech, pokud není stanoveno jinak, se vztahují na jednotky hmotnosti. EEW značí hmotnost epoxidového ekvivalentu.

Příklad 1:

Ve vhodné reakční nádobě se ohřeje 94 dílů fenolu (1 mol) a 64 díly 2 - ethylhexylaminu (0,5 mol), 65 dílů diethylaminopropylamu (0,5 mol) a 91 dílů toluenu na teplotu 75°C. Následně se ke složení přidá při lehkém ochlazení 33 dílů 91 % paraformaldehydu (1 mol). Teplota se pomalu zvyšuje, až nastane plynulá azeotropní destilace. Po oddělení 21 dílů reakční vody se složení přídatkem 450 dílů toluenu ochladí na 75°C a uvnitř časového intervalu od 30 až 60 minut se přidá v dávkách 475 dílů diepoxidové pryskyřice na bázi bis - fenolu A. Složení se udržuje na teplotě 95°C, až je dosažena nulová hodnota epoxidu. Po přídatku 250 dílů (1 mol) glycidylesteru nasycené terciární C9 - C 11 - monokarbonové kyseliny (CARDURA E 10, SHELL) při teplotě 95 až 110°C bude znovu reagovat až k prakticky nulové hodnotě epoxidu.

Následně se teplota během 30 minut zvýší na 120°C a udržuje se tak dlouho až viskozita, například měřená rotačním viskozimetrem BROOK FIELD dosáhne minima, což je po 1 až 2 hodinách. Po ochlazení na 60°C se kontinuálně přidá 1008 dílů (3 mol) toluendiisokyanat napůl blokový diethylenglykolmonobutyletherem, přičemž teplota nesmí překročit 90°C. Po ukončení přidávání se

složení ještě 30 min. při teplotě 80°C mísí. Obsah tuhých látek činí 83 %.

70 dílů konečného produktu podle příkladu 1 se smíchá s 30 díly epoxidaminadduktu jako komponentou přídatku ZK I a 15 minut se při teplotě 80°C mísí. Následně se pod vakuem odstraní ředidlo, až se dosáhne obsah pevných látek 93 až 95 %. Po neutralizaci cca 30 milimoly kyseliny mravenčí na 100 g pryskyřice se za míchání rozpustí cca 45 % deionizované vody na obsah pevných látek, přičemž se disperze udržuje s viskozitou 300 až 500 mPa.s.

Příklady 2 až 8:

Stejnou cestou jako v příkladě 1 se vyrobí další pojiva, jejichž údaje jsou uvedeny v tabulce 1.

V tabulce se používají následující zkratky:

EPH I	diepoxidpryskyřice na bázi bis - fenolu A (EEW cca 475)
EPH II	diepoxidpryskyřice na bázi bis - fenolu A (EEW cca 190)
EPH III	diepoxidpryskyřice na bázi polypropylen-glykolu (EEW cca 320)
ME I	glycidylester terciárního C9 - C 11 - monokarbonové kyseliny (CARDERA E 10, EEW cca 250)
ME II	2 - ethylhexylmonoglycidylether (EEW 186)
PH	fenol
NPH	p - nonylfenol
BPH	p - terciární butylfenol
BPHA	bis - fenol A
DEAPA	diethylaminopropylamin
EHA	2 - ethylhexylamin
MOLA	monoethanolamin
BDGL	diethylenglykolmonobutylether
BA	benzylalkohol
BOX	butanonoxim
TDI	toluendiisokyanat (obvyklá obchodní směs izomerů, 80/20)

DPMDI difenylmethandiisokyanat
HCOOH kyselina mravenčí

V příkladech substituovaných isokyanatových sloučenin
s volnou NCO - skupinou značí:

IC I TDI/BDGL

IC II DPMDI/BDGL

IC III DPMDI/BA

IC IV TDI/BOX

IC V DPMDI/BOX

IC VI allofanan vzniklý reakcí DPMDI napůl blokovaneého BDGL
na bazické katalýzy (molární hmotnost činí 1236)

IC VII allofanan na bázi DPMDI/BA (molární hmotnost činí 1974)

Příklad 9:

Ve vhodné reakční nádobě se ohřeje 220 dílů nonylfenolu (1 mol) s 258 díly 2 - ethylhexylaminu (2 mol) a 200 díly toluenu na teplotu 75°C. Následně se ke složení za lehkého ochlazení přidá 66 dílů 91 % paraformaldehydu (2 mol). Teplota se pomalu zvyšuje až se dostaví plynulá azeotropní destilace. Po oddělení 42 dílů reakční vody se přidavkem 500 dílů toluenu ochladí na 75°C a během 30 až 60 minut se postupně přidá 250 dílů glycidylesteru nasycené terciární C 9 - C 11 - monokarbonové kyseliny (Cardura E 10, SHELL, EEW cca 250). Složení se udržuje při teplotě 80 až 90°C, až se dosáhne nulové hodnoty epoxidu. Po přidavku 475 dílů diepoxydové pryskyřice na bázi bis-fenolu A (EEW 475) při teplotě 95 až 110°C znovu reaguje až k dosažení nulové hodnoty epoxidu. Následně se dále přidá 186 dílů 2 - ethylhexylmonoglycidyletheru (EEW 186) a při teplotě 95 až 110°C se obnoví až k nulové hodnotě epoxidu reakce.

Následně se během 30 minut zvýší teplota na 120°C a udrží se tak dlouho, až viskozita, například měřená rotačním viskozimetrem BROOKFIELD, dosahuje minima, což je po cca 1 až 2 hodinách. Po ochlazení na 60°C se kontinuálně přidá 1008 dílů (3 mol) to-

luendiisokyanatu z poloviny blokovaneho diethylenglykomonobutyletherem, přičemž teplota nemůže překročit 90°C . Po ukončení přidávání se složení po dobu 30 minut při teplotě 80°C míchá. Obsah pevných látek činí 78 %. 60 dílů konečného produktu podle příkladu 10 se smísí se 40 díly epoxidaminadduktu jako přidávanou komponentou ZK III a 15 minut se při teplotě 80°C míchá. Následně se za vakua odstraní ředidlo, až se dosáhne obsah tuhých látek 93 až 95 %. Po neutralizaci cca 32 milimoly kyseliny mravenčí na 100 g pryskyřice se za míchání rozpouští deionizovanou vodou na obsah tuhých látek 45 %, přičemž se dosahuje disperze s viskozitou 300 až 500 mPa.s.

Příklady 10 až 16:

Stejnou cestou jako v příkladě 9 se vyrobí další pojiva, jejichž údaje jsou uvedeny v tabulce 2.

Výroba přísad

- | | |
|-------|---|
| ZK I | 1 mol diepoxidové pryskyřice na bázi bis - fenolu A (EEW cca 475 reaguje známou cestou s 2 moly diethanolaminu. Je zvolen 70 % roztok v methoxypropanolu nebo toluenu. |
| ZK II | Ze 640 dílů EPH III a 129 dílů (1 mol) 2 - ethylhexylaminu a rovněž 61 dílů (1 mol) MOLA se úplnou reakcí všech epoxidových skupin při teplotě 80°C vyrobí 1 mol disekundárního aminu. Přidá se 1900 dílů EPH I, rozpuštěných v 814 dílech methoxypropanolu, které reagují při teplotě 80°C s aminem, až se přiměřeně podle sekundárních aminoskupin spotřebují epoxidové skupiny. Následně se provede přidání 204 dílů (2,0 mol) dimethylaminopropylaminu a 66 dílů (2,0 mol) paraformaldehydu, rovněž xylolu jako oběhového činidla pro azeotropní destilaci při 90 až 140°C . Po vytvoření oxazolidinu se z reakčního media destilací oddělí xylol a složení se rozpustí ve 250 dílech ethylenglykolmonobutyletheru. Počet hydroxylových prvků na primárních hydroxylových skupinách činí 19 mg KOH/g, přepočítáno na molární hmotnost 2960 a obsah tuhých látek 74 %. |

Ke zkoušení pojiva vyrobeného podle příkladů 1 až 15 se za použití níže uvedené pigmentové pasty vyrobí vodní lak s obsahem tuhých látek 18 % a poměrem pigment: pojivo 0,5 : 1. Po fázi homogenizace po dobu 24 hodin se lak elektricky vyloučí na čistém, nefosfátovaném ocelovém plechu. Podmínky vyloučení se volí, aby měl film v suchém stavu tloušťku $22 \pm 2 \text{ um}$.

Použitá pigmentová pasta sestává ze:

1000 dílů pryskyřice

252 dílů dibutylcín oxidu jako katalyzátoru

421 dílů zásaditého křemičitanu olova ~~sazí~~

60 dílů barevných sazí

5519 dílů oxidu titanatého.

Jako pryskyřice se používá pojivo, které je popsáno v EP - B1 - O 209 857 (po protonizaci ředitelné vodou, OH ekvivalent činí cca 300) a vyrobí se následujícím postupem: 500 dílů pryskyřice na bázi bis - fenolu A (EEW cca 500) se rozpustí ve 214 dílech propylenglykolmonomethyletheru a při teplotě 110°C reaguje s 83 díly esteru z anhydridu kyseliny ftalové a 2 - ethylhexanolu v přítomnosti 0,5 g triethylaminu jako katalyzátoru až k číslu kyselosti méně než 3 mg KOH/g. Potom se přidá 120 dílů NH - funkční oxazolidinu z aminoethylethanolaminu, 2 - ethylhexylakrylatu a formaldehydu a rovněž 26 dílů diethylamino-propylaminu a složení reaguje při teplotě 80°C k prakticky nulové hodnotě epoxidu. Složení se ředí 200 díly propylenglykolmonomethyletherem na obsah tuhých látek 64 %.

Vypalovací teplota se volí přiměřeně podle blokovacího činidla, které se používá pro jednotlivá pojiva, a sice:

pro příklady 1 až 3, 7, 9 až 12, 14, 15 (BDGL) činí 150°C

pro příklady 4, 8, 13 (BA) činí 145°C

pro příklady 5 a 6 (BOX) činí 130°C

Doba vypalování činí ve všech příkladech 20 minut.

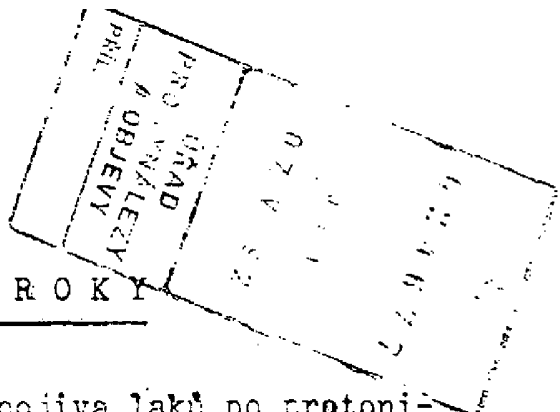
Všechny laky vykazují výborné mechanické vlastnosti (zkouška úderem podle ASTM - D - 2794 minimálně 80 i.p., žádné odlupování při zkoušce lámavosti podle ASTM - D - 522 - 60) a rovněž výbornou odolnost proti korozi na neupraveném ocelovém plechu. (solná zkouška podle ASTM-B-117-64: koroze na křížném řezu po 360 hodinách trvání zkoušky max. 2 mm).

Stejně výsledky se docílí u produktu vyrobeného podle EP -B1-0209 857 teprve při vypalovací teplotě alespoň 160°C.

Zvýšení spodní obvyklé tloušťky, určené podmínkami separace, na 20 až 30 um (u jednostěnného volného povrchu) vyžaduje laky pro máčení v elektrickém poli s produkty podle příkladů 1 až 8 s jenom malou přísadou texanolu (5 % hmot. vztaženo na obsah tuhých látek v pojivu), zatímco laky pro máčení v elektrickém poli s produkty podle příkladů 9 až 15 mohou být bez přísad. texanolu.

JUDr. Otakar JVOŘCIK
advokát

P A T E N T O V É N Á R O K Y



- 1) Způsob výroby samozesíťovatelného pojiva laků po protonizaci ředitelného vodou na bázi modifikovaných aminoalkylovaných produktů fenolu vyznačující se tím, že průměrně alespoň jedna NH - skupina na molekulu aminoalkylovaného produktu sestávajícího z 1 molu monoalkylfenolu a/nebo monoarylfenolu a/nebo monoarylalkylfenolu s jednou fenolickou hydroxylovou skupinou nebo případně fenolickými hydroxylovými skupinami, z 1 až 2 molů primárního alkylaminu a/nebo primárního alkanolaminu a/nebo primárního až terciárního alkyldiaminu a z množství formaldehydu ekvimolárního primárním aminoskupinám reaguje s alifatickými a/nebo aromatickými diepoxidovými a případně monoepoxidovými sloučeninami v množství ekvivaletním existujícím sekundárním aminoskupinám, načež následně nebo současně 50 až 100 % mol, výhodně 95 až 100 % mol, fenolických hydroxylových skupin reaguje s monoepoxidovou sloučeninou, výhodně alifatickou, přičemž se složení po úplném zreagování epoxidových skupin udržuje až k dosažení minima viskozity na teplotě 100 až 130°C, výhodně 115 až 125°C a sekundární hydroxy skupiny reakčních produktů částečně nebo úplně reagují s napůl blokovánými diisokyanatany a/nebo polyisokyanatovými sloučeninami s volnými NCO skupinami.
- 2) Způsob podle nároku 1) vyznačující se tím, že s monoepoxidovou sloučeninou reaguje podíl vycházející z jednoho ekvivalentu na existující sekundární aminoskupiny.
- 3) Způsob podle nároku 1) vyznačující se tím, že se jako blokovací prostředek pro isokyanatovou sloučeninu použije butanonoxim nebo aktivovaný primární monoalkohol.
- 4) Způsob podle nároku 1) vyznačující se tím, že průměrně dvě NH skupiny na molekulu aminoalkylovaného produktu sestávajícího z jednoho molu monoalkylmonofenolu, ze dvou molů primárního alkylaminu a/nebo primárního až terciárního alkyldiaminu

a ze dvou molů formaldehydu reagují současně nebo po sobě s 50 % ekvivalentu, vztaženo na přítomné sekundární amino-skupiny, monoepoxidové sloučeniny a alifatické a/nebo aromatické diepoxidové sloučeniny, načež 95 až 100 % mol. fenolických hydroxylových skupin reaguje s výhodně alifatickou monoepoxidovou sloučeninou, načež se složení udržuje po dobu úplné reakce epoxidových skupin až k dosažení viskozního minima na teplotě 100 až 130°C, výhodně 115 až 125°C, přičemž sekundární hydroxylové skupiny reakčních produktů částečně nebo úplně reagují s napůl blokovaným diisokyanatem a/nebo polyisokyanatovými sloučeninami s volnými NCO skupinami.

- 5) Způsob podle nároku 4) vyznačující se tím, že se jako fenol pro aminoalkylovaný produkt použije monoalkylfenol se zbytkem alkyly o alespoň čtyřech atomech uhlíku.
- 6) Způsob podle nároku 4) vyznačující se tím, že se jako monoepoxidová sloučenina použije alifatická monoepoxidová sloučenina s molární hmotností alespoň 180, jako glycidylester kyseliny monokarbonové a/nebo glycidylether a/nebo epoxidová sloučenina, jejichž epoxidové skupiny se váží přímo na alifatické řetězce nebo na alifatické prstence.
- 7) Způsob podle nároku 4) vyznačující se tím, že se jako blokační činidlo pro izokyanatové sloučeniny použije aktivovaný primární monoalkohol.
- 8) Způsob podle nároků 3) a 7) vyznačující se tím, že se jako aktivovaný primární monoalkohol použije diethylenglykolmonoalkylether nebo benzylalkohol.
- 9) Způsob podle nároků 1) až 3) a 8) vyznačující se tím, že se přidávají komponenty dodatečného zesílení a/nebo komponenty nesoucí hydroxylové skupiny.
- 10) Způsob podle nároků 4) až 8) vyznačující se tím, že se přidává po protonizaci vodou rozpustný kationový aminadduk epoxidové pryskyřice případně komponenty dodatečného zesílení.

024677	02 V 92	ORD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	PRIL
--------	---------	---------------------------------	------

TABULKA 1

př.	aminoalkylovaný produkt				epoxidová sloučenina					
	fenol		amin		CH ₂ O		podíl I		podíl II	
	df1	mol	df1	mol	df1	mol	df1	ekivalent	df1	mol
1	94	(1,0) PH	64 65	(0,5) EHA (0,5) DEAPA	30	(1,0)	475	(1,0)	250	(1,0) ME I
2	220	(1,0) NPH	130	(1,0) DEAPA	30	(1,0)	356 47	(0,75) (0,25)	250	(1,0) ME I
3	150	(1,0) BPH	122	(2,0) MOLA	60	(2,0)	475 250	(1,0) (1,0)	186	(1,0) ME II
4	228	(1,0) BPHA	130	(1,0) DEAPA	30	(1,0)	475	(1,0)	372	(2,0) ME II
5	220	(1,0) NPH	130	(1,0) DEAPA	30	(1,0)	475 80	(0,75) (0,25)	250	(1,0) ME I
6	220	(1,0) NPH	130	(1,0) DEAPA	30	(1,0)	475	(1,0)	250	(1,0) ME I
7	220	(1,0) NPH	130 61	(1,0) DEAPA (1,0) MOLA	60	(2,0)	475 250	(1,0) (1,0)	250	(1,0) ME I
8	220	(1,0) NPH	130 61	(1,0) DEAPA (1,0) MOLA	60	(2,0)	475 186	(1,0) (1,0)	186	(1,0) ME II

024677	07 V 92	PROVÁDĚNÍ OBJEVY	PRÁL
--------	---------	---------------------	------

TABULKA 1 pokračování

příklad	izokyanatové slouč.		přísada	neutralizace mmol HCOOH/ 100 g prysk.
	díly	mol		
1	1008	(3,0) IC I	30 ZK I	30
2	1176	(3,5) IC I	30 ZK I	28
3	672 522	(2,0) IC I (2,0) IC IV	-- --	50
4	1253	(3,5) IC III	15 ZK I 25 ZK II	30
5	763	(3,5) IC IV	10 ZK I 20 ZK II	28
6	1011	(3,0) IC V	15 ZK I 15 ZK II	30
7	3708	(3,0) IC VI	-- --	48
8	4296	(4,0) IC VII	20 ZK I 30 ZK II	30

PRIL.	PROVÁNĚZKY	024677
08JEVY	02 V 52	024677
024677	024677	024677

TABULKA 2

př.	aminoalkylovany produkt						epoxidová sloučenina					
	fenol		amin		CH ₂ O		glymol		gly I/II		ekv.	
	dlly	mol	dlly	mol	dlly	mol	dlly	mol	dlly	mol	dlly	mol
9	220	(1,0) NPH	258	(2,0) EHA	60	(2,0)	250	(1,0)	ME I	475	(1,0)	EPH I
10	220	(1,0) NPH	260	(2,0) DEAPA	60	(2,0)	250	(1,0)	ME I	475	(1,0)	EPH I
11	150	(1,0) BPH	258	(2,0) EHA	60	(2,0)	186	(1,0)	ME II	190	(1,0)	EPH II
12	220	(1,0) NPH	260	(2,0) DEAPA	60	(2,0)	186	(1,0)	ME II	237	(0,5)	EPH I
13	150	(1,0) BPH	258	(2,0) EHA	60	(2,0)	250	(1,0)	ME I	320	(1,0)	EPH III
14	220	(1,0) NPH	260	(2,0) DEAPA	60	(2,0)	250	(1,0)	ME I	475	(0,75)	EPH I
15	220	(1,0) NPH	260	(2,0) DEAPA	60	(2,0)	184	(1,0)	ME III	475	(1,0)	EPH I

PRIL
 PRO VYNALEZY
 ÚRAD
 4. OBJEVY
 0 2 4 6 7 7
 0 7 1 9 2

TABULKA 2 pokračování

př.	izokyanátová sloučenina		přísada	neutralizace mmol/HCOOH/100 g tuhé pryskyřice
	díly	mol		
9	1008	(0,3) IC I	40 ZK II	32
10	1008	(0,3) IC I	40 ZK II	32
11	1442	(3,5) IC II	50 ZK II	30
12	1648	(4,0) IC II	45 ZK II	28
13	1074	(3,0) IC III	45 ZK II	37
14	3708	(3,0) IC VI	40 ZK II	34
15	1176	(3,5) IC I	45 ZK II	35