

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86798

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C07c 69/52

Zgłoszono: 10.04.73 (P.161817)

Pierwszeństwo: 10.04.72 (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Int. Cl². C07C 69/52

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.74

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Continental Can Company Inc.,
Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nienasyconych β -hydroksyestrów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych β -hydroksyestrów, zawierających podwójne wiązania, a zwłaszcza sposób wytwarzania stabilizowanych β -hydroksyestrów ulegających polimeryzacji pod działaniem promieniowania jonizującego.

Podłoża metalowe nadrukowuje się lub ozdabia stosując zazwyczaj farby składające się głównie z nośnika z oleju schnącego zabarwionego na żądany kolor, który suszy się przez ogrzewanie w powietrzu.

Znane farby drukarskie, wytwarzane przy użyciu jako nośników schnących, zawierają znaczne ilości rozpuszczalnika organicznego, który trzeba usuwać podczas schnięcia farby. Odparowanie rozpuszczalnika stwarza problem zanieczyszczenia powietrza, które nie jest tolerowane przez współczesne społeczeństwo.

Jednym ze znanych sposobów uniknięcia stosowania rozpuszczalnika przy wytwarzaniu nośników farb drukarskich jest otrzymywanie nośnika z mieszaniny nienasyconych poliestrów o odpowiedniej lepkości, dającej się polimeryzować i suszyć przez wystawienie na działanie promieniowania jonizującego według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki, nr, nr 3326710, 3511687, 3551235, 3551246, 3551311 i 3558387.

Jednym z rodzajów związków szczególnie nadających się jako składniki nośnika farby sieciującej pod wpływem promieniowania są nienasycone β -hydroksyestry zawierające wiązanie etylenowe. Estry te są znane w technice i wytwarza się je, poddając reakcji związek poliepoksydowy, zawierający co najmniej dwie reaktywne grupy epoksydowe, z nienasyconym kwasem karboksylowym, zawierającym wiązanie etylenowe w położeniu α , β .

Dotychczas nienasycone β -hydroksyestry zawierające wiązanie etylenowe wytwarzano, stosując jako katalizator trzeciorzędowe aminy, np. według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2824851 z dodatkiem inhibitora polimeryzacji winylowej, takiego jak hydrochinon. Czas przechowywania takich produktów estrowych jest ograniczony, ponieważ są one bardzo reaktywnym materiałem monomerycznym i podczas składowania w ciągu krótkiego okresu czasu, to znaczy w ciągu 1 miesiąca tworzą bezużyteczne żele. Obecność w produkcie estrowym inhibitorów polimeryzacji winylowej obniża zdolność estru do polimeryzacji pod wpływem działania promieniowania jonizującego, a usunięcie inhibitora z estrowego produktu reakcji jest trudne i kosztowne.

Chociaż np. z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3408422 znane są propozycje dodawania do mieszanin nienasyconych β -hydroksyestrów zawierających wiązanie etylenowe środków stabilizujących w celu stabilizowania mieszaniny i zapobiegania przedwczesnemu jej żelowaniu, w wielu przypadkach dodawanie takich środków dalej obniża czułość estru na działanie promieniowania jonizującego, zmniejszając tym samym przydatność nienasyconych estrów jako mieszanin sieciujących pod wpływem promieniowania.

Sposób wytwarzania nienasyconej mieszaniny β -hydroksyestru, zawierającego wiązanie etylenowe, odporne na przedwczesne żelowanie i zdolnego do szybkiej polimeryzacji po wystawieniu na działanie promieniowania jonizującego według wynalazku polega na tym, że reakcję poliepoksydu z nienasyconym kwasem karboksylowym, zawierającym wiązanie etylenowe w położeniu α , β , prowadzącą do wytworzenia β -hydroksyestru, prowadzi się w obecności chlorowcowej soli cyny.

Nienasycone β -hydroksyestry, zawierające wiązanie etylenowe, wytworzone sposobem według wynalazku, nie tworzą żelu w temperaturze pokojowej w ciągu ponad 28 tygodni i nie wykazują dostrzegalnego obniżenia czułości na aktywację promieniowaniem jonizującym. W sposobie według wynalazku nienasycony ester zawierający wiązanie etylenowe stabilizuje się przeciw przedwczesnemu żelowaniu dzięki wewnętrznej reakcji, zachodzącej między cząsteczkami estru jak również z cząsteczkami dowolnego innego nienasyconego monomeru, z którym można mieszać ester. Zmniejsza to znacznie zapotrzebowanie na inhibitor polimeryzacji.

Typowymi solami cyny, stosowanymi w sposobie według wynalazku są chlorowcowe sole cyny takie jak SnCl_2 .

Ilość soli cyny dodawanej do mieszaniny reakcyjnej zmienia się w szerokim zakresie. Na ogół stosuje się ją w ilości 0,10–3,0% wagowych reagentów wprowadzonych do środowiska reakcji, a korzystnie w ilości 0,2–0,6% wagowych reagentów.

W reakcji wytwarzania nienasyconego β -hydroksyestru zawierającego wiązanie etylenowe w celu jej przyspieszenia stosuje się alkaliczne katalizatory, takie jak trzeciorzędowe aminy, czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe, czwartorzędowe halogenki amoniowe, wodorotlenek benzylotrójmetylaamoniowy, N,N' -dwumetyloanilinę, N,N' -benzylodwumetyloaminę, wodorotlenek potasu lub wodorotlenek litu. Ilość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej może wahać się w szerokim zakresie. Na ogół stosuje się katalizator w ilości 0,2–2,0% wagowych, a korzystnie 0,6–0,8% wagowych w stosunku do ilości reagentów.

Reakcję wytwarzania nienasyconego, odpornego na żelowanie β -hydroksyestru, zawierającego wiązanie etylenowe prowadzi się w obecności lub pod nieobecność rozpuszczalników lub rozcieńczalników. W przypadkach, gdy reagenty są ciekłe, reakcję można prowadzić bez rozpuszczalnika. Gdy jeden lub obydwa reagenty są ciałami stałymi lub lepкими cieczami, dla ułatwienia przebiegu reakcji może być pożądane dodanie rozpuszczalnika. Przykładami odpowiednich rozpuszczalników są obojętne ciecze organiczne takie jak ketony np. metyloetyloketon, węglowodory takie jak cykloheksan i rozpuszczalniki aromatyczne takie jak toluen i ksylen.

Reakcję wytwarzania β -hydroksyestru prowadzi się zwykle w temperaturze 50–150°C, a korzystnie 90–105°C. Reakcję prowadzi się w atmosferze obojętnej, np. w atmosferze azotu i pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym podczas ogrzewania pod chłodnicą zwrotną.

Reakcja wytwarzania β -hydroksyestru przebiega do końca w ciągu 1–10 godzin lub do chwili całkowitego zużycia nienasyconego kwasu karboksylowego, zawierającego wiązanie etylenowe w położeniu α , β . Przebieg reakcji można wygodnie śledzić oznaczając kwasowość mieszaniny reakcyjnej. Reakcję uważa się w zasadzie za zakończoną, gdy liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej wynosi 10 lub mniej.

Po zakończeniu reakcji wytwarzania β -hydroksyestru można w miarę potrzeby dezaktywować w produkcie estrowym sól cyny przez poddanie estrowego produktu reakcji z 85–95% kwasem fosforowym. Dezaktywację soli prowadzi się w ten sposób, że do estrowego produktu reakcji dodaje się kwas w ilości 0,1–0,2% w przeliczeniu na ciężar estru i ogrzewa mieszaninę w ciągu 0,5–2 godzin w temperaturze 25°–40°C, po czym od produktu reakcji oddziela się przez odsączenie lub w inny prosty znany sposób nierozpuszczalne ciało stałe w stanie koloidalnym, bądź też pozostawia się je w produkcie reakcji.

Stosunek ilościowy nienasyconego kwasu karboksylowego, zawierającego wiązanie etylenowe w pozycji α , β i związku poliepoksydowego, stosowanych w sposobie według wynalazku do wytwarzania mieszanek nienasyconych β -hydroksyestrów zawierających wiązanie etylenowe nie jest ściśle określony. Na ogół stosuje się 1 równoważnik molowy związku poliepoksydowego na 1–2 równoważników molowych nienasyconego kwasu karboksylowego, zawierającego wiązanie etylenowe.

Do nienasyconych kwasów karboksylowych, zawierających wiązanie etylenowe w pozycji α , β , poddawanych w sposobie według wynalazku, w celu wytworzenia β -hydroksyestrów, reakcji ze związkiem poliepoksydowym należą kwasy, zawierające 3–6 atomów węgla w cząsteczce takie jak kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas etakrylowy i kwas krotonowy. Korzystnie stosuje się kwas akrylowy i kwas metakrylowy.

Aby zmienić właściwości fizyczne β -hydroksyestrów, wytworzonych sposobem według wynalazku, nienasycone kwasy można częściowo zastąpić kwasami nasyconymi, zawierającymi 3–18 atomów węgla w cząsteczce, takimi jak kwas kaprylowy, kwas pelargonowy, kwas palmitynowy itp. Nasycony kwas wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w stężeniu nie przekraczającym 25% molowych całkowitej zawartości kwasów a zwykle w stężeniu 5–20% molowych.

Związki poliepoksydowe, stosowane w sposobie według wynalazku do wytwarzania β -hydroksyestrów, obejmują wszystkie związki organiczne, zawierające w cząsteczce co najmniej 2 reaktywne grupy epoksydowe o wzorze 1. Mogą one być nasycone lub nienasycone, alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne i w miarę potrzeby podstawione nieprzeszkadzającymi podstawnikami.

Aromatyczne związki poliepoksydowe są polimerycznymi produktami reakcji wodorotlenowych jedno- lub wielopierścieniowych fenoli z wielofunkcyjnymi chlorowcohydrydami i/lub dwuchlorohydryną gliceryny. Wiele związków poliepoksydowych tego typu podano w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2585115 i 2589245. Liczne z tych żywic są produktami handlowymi. Typowymi wielowodorotlenowymi fenolami, stosowanymi do wytwarzania aromatycznych związków poliepoksydowych są rezorcyna i różne dwufenole, będące produktami kondensacji fenolu z aldehydami i ketonami, takimi jak formaldehyd, aldehyd octowy, aceton, metyloetyloketon itp. Typowym aromatycznym związkiem poliepoksydowym jest produkt reakcji epichlorohydryny z 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)propanem o nazwie handlowej Bisfenol A o budowie strukturalnej przedstawionej wzorem 2, w którym n oznacza O lub liczbę całkowitą do 10. Na ogół n nie przekracza 2–3, a korzystnie wynosi 1 lub mniej. W produkcie o nazwie handlowej DER 332 n wynosi 0.

Alifatyczne związki poliepoksydowe są produktami reakcji epichlorowcohydryn z alifatycznymi alkoholami wielowodorotlenowymi takimi jak trójmetyloetan, gliceryna, pentaerytryt, sorbit, trójmetylopropan, erytryt, arabit, mannit, glikol trójmetylenowy, glikol czterometylenowy, glikol etylenowy, glikol polietylenowy, glikol propylenowy, glikol polipropylenowy, glikol butylenowy, glikol polibutylenowy itp.

Przykładem alifatycznego związku poliepoksydowego dostępnego w handlu jest produkt o nazwie handlowej RD-2, będący eterem dwuglicydylowym glikolu 1,4-butylenowego.

Wytworzone sposobem według wynalazku mieszanki nienasyconych β -hydroksyestrów, zawierających wiązanie etylenowe, nadają się do stosowania jako materiały powłokowe sieciujące, pod wpływem promieniowania do pokrywania różnych podłoży, takich jak metal, papier i drzewo. Stabilizowane estry stosuje się pojedynczo lub łącznie z innymi związkami nienasyconymi, takimi jak monomery winylowe itp.

Stabilizowane β -hydroksyestry są szczególnie użyteczne jako składniki nośników farby drukarskiej utwardzające się pod działaniem promieniowania. Przy wytwarzaniu takich nośników farby drukarskiej, korzystnie miesza się stabilizowane nienasycone β -hydroksyestry zawierające wiązanie etylenowe z co najmniej jednym innym nienasyconym poliestrem zawierającym wiązanie etylenowe, takim jak poliakrylany i poliitakoniany, oraz z fotosensybilizatorem.

Poliakrylany wytwarza się z alkoholu wielowodorotlenowego zawierającego 2–6 grup wodorotlenowych i z nienasyconego kwasu jednokarboksylowego, zawierającego wiązanie etylenowe w położeniu α , β , o 3–6 atomach węgla w cząsteczce, przy czym zwykle 50–100% grup wodorotlenowych zostaje zestryfikowanych nienasyconym kwasem jednokarboksylowym zawierającym wiązanie etylenowe.

Przykładami alkoholi wielowodorotlenowych, stosowanych do wytwarzania poliakrylanów są glikol etylenowy, glikol polietylenowy, butandiol, trójmetyloloetan, trójmetylolopropan, trójmetyloloheksan, gliceryna, mannit, pentaerytryl, oraz mieszaniny tych alkoholi wielowodorotlenowych.

Nienasyconymi kwasami jednokarboksylowymi, które w celu wytworzenia poliakrylanów poddaje się reakcji z alkoholami wielowodorotlenowymi są kwas akrylowy, kwas metakrylowy i kwas etyloakrylowy.

Poliitakoniany wytwarza się, poddając reakcji 0,8–1,0 mola kwasu itakonowego z 1–1,2 mola alifatycznego lub aromatycznego związku epoksydowego bądź ich mieszaniny, korzystnie w obecności niewielkiej ilości nasyconego dwuzasadowego kwasu zawierającego 20–40 atomów węgla w cząsteczce, takiego jak dimery kwasów, zawierające 36 atomów węgla, wytwarzane przez polimeryzację nienasyconych kwasów zawierających 18 atomów węgla. Ilość nasyconego kwasu dwukarboksylowego, wprowadzanego do mieszaniny reakcyjnej w procesie wytwarzania itakomianów wynosi zwykle 5–15% molowych w przeliczeniu na kwas itakonowy.

Szczególnie korzystnymi fotosensybilizatorami nadającymi się do uczulania β -hydroksyestrów są pochodne antrachinonu, takie jak 1-chloro-, 2-chloro-, 2-metylo-, 2-etylo-, i 1-chloro-2-metyloantrachinon.

Nośniki farb drukarskich szybko sieciujących pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, szczególnie odpowiednie do nakładania na podłoże metalowe, zawierają 30–65% wagowych, a korzystnie 40–50% wagowych β -hydroksyestru, 2–10% wagowych, a korzystnie 2–6% wagowych poliitakonianu, 40–70% wagowych, a korzystnie 45–65% wagowych poliakrylanu i 0,10–5% wagowych, korzystnie 0,5–1,5% wagowych fotosensybilizatora.

Farby drukarskie wytwarzane przy zastosowaniu nośników utwardzających się pod wpływem promieniowania wytwarza się tak samo jak farby konwencjonalne, stosując jedynie opisane poprzednio składniki nośnika. Zazwyczaj farby drukarskie zawierają 30–80% wagowych nośnika i 2–70% wagowych pigmentu takiego jak TiO_2 .

Na powierzchniach drukowanych farbami drukarskimi utwardzającymi się pod wpływem promieniowania farbę nakłada się przy użyciu prasy drukarskiej używanej zwykle do wykonywania nadruków na podłożu metalowym. Podłoże metalowe, zazwyczaj w postaci blachy z wykonanym nadrukiem umieszcza się w celu utwardzenia i wysuszenia farby tak, aby przeszło pod źródłem światła ultrafioletowego. W większości przypadków źródło światła ultrafioletowego znajduje się w odległości 1,27–12,7 cm od zadrukowanego podłoża poddawane go naświetlaniu.

Szybkie suszenie farby pod wpływem światła ultrafioletowego o długości fali 4000–1800 Å emitowanego ze sztucznego źródła następuje w ciągu 0,5–2 sekund. Wydajność dostępnych w handlu lamp emitujących światło ultrafioletowe waha się w granicach 39,5–79 watów/cm powierzchni lampy. Korzystnym źródłem światła ultrafioletowego są lampy kwarcowe, w których wyładowania następują przy wysokim ciśnieniu par rtęci. W miarę potrzeby stosuje się też lampy kwarcowe, w których wyładowania następują przy średnim ciśnieniu par rtęci.

Szczegóły dotyczące warunków pracy lampy, odległości i czasu naświetlania określa się na podstawie kilku prób.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. W naczyniu reakcyjnym, wyposażonym w chłodnicę, mieszałko, termometr i rurkę do doprowadzenia azotu umieszcza się 400 g (1,15 M) eteru dwuglicydylowego Bisfenolu A o nazwie handlowej DER 332, 132,8 g (1,84 M) lodowatego kwasu akrylowego, 31,6 g (0,2 M) kwasu pelargonowego, 4 g benzylodwumetyloaminy i 2,0 g chlorku cynawego (w 50 ml metyloetyloketonu).

Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 102°C i utrzymuje się ją w ciągu 4 godzin w tej temperaturze w atmosferze azotu. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobrana po tym okresie czasu i miareczkowana 0,2 N alkoholowym roztworem KOH ma liczbę kwasową 1,4, wskazującą na to, że reakcja eteru bisfenolu z kwasem akrylowym przebiegała do końca. Jako produkt reakcji otrzymuje się jasny, nieco mętny roztwór, który w celu dezaktywacji SnCl_2 i zubożenia katalizatora, zadaje się 1 g 86,7% H_3PO_4 w 10 ml metyloetyloketonu i miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej.

Część zdezaktywowanej mieszaniny reakcyjnej umieszcza się w butli z brązowego szkła i okresowo sprawdza się powstawanie żelu. Odporność na żelowanie podano dalej w tablicy.

W celu porównania, przeprowadza się szereg reakcji jak opisano poprzednio z tą różnicą, że albo stosuje się SnCl_2 albo nie stosuje się jako katalizatora benzylodwumetyloaminy albo wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej chlorki metali inne niż SnCl_2 . Również w tych mieszkawkach porównawczych bada się odporność na żelowanie. Wyniki prób porównawczych zestawiono w poniższej tablicy, oznaczając je symbolem „C”.

T a b l i c a

Próbka nr	Stabilizator	Obserwacje	Odporność na żelowanie (tygodni)
1	SnCl_2	—	ponad 28
C ₁	—	Produkt reakcji ulega żelowaniu podczas wytwarzania	—
C ₂	SnCl_2	bez katalizatora*)	4
C ₃	SnCl_2	Produkt reakcji ulega żelowaniu podczas wytwarzania	—
C ₄	ZnCl_2	Produkt reakcji ulega żelowaniu podczas wytwarzania	—

x. Liczba kwasowa = 163 wskazuje na znaczną ilość nieprzereagowanego kwasu akrylowego

Na mieszarce trójwalcowej sporządza się białą farbę stosując jako pigment biel tytanową w ilości 50% i 50% nośnika, zawierającego β -hydroksyester wytworzony jak opisano poprzednio o następującym składzie, wyrażonym w % wagowych: 44,1% β -hydroksyestru, 4,4% poliitakonianu, produkt reakcji 0,6 moli DER 332, 0,25 moli RD-2, 0,7 moli kwasu itakonowego i 0,075 moli dimeru kwasowego zawierającego 36 atomów węgla, 11,0%, dwuakrylanu glikolu polietylenowego (ciężar cząsteczkowy 200), 39,6% czteroakrylanu pentaerytrytu i 0,9% 1-chloro-2-metyloantrachinonu. Farba ta ma przyczepność 31.

Przygotowaną farbę nadrukowuje się znaną techniką litograficzną (stosując prasę drukarską typu AFT Chief 20 A) na powierzchni płytek stalowych o wymiarach 12,7 X 7,62 cm, takich jakie stosuje się zwykle do wytwarzania puszek metalowych. Po nadrukowaniu płytki umieszcza się na przenośniku poruszającym się w sposób ciągły i przechodzącym pod zestawem trzech równolegle ustawionych 12 calowych lamp wypełnionych parami rtęci pod wysokim ciśnieniem. Promieniowanie emitowane przez lampy wynosi 39,5 watów/cm powierzchni lampy. Przenośnik ustawia się w ten sposób, że pokryte płytki przechodzą pod powierzchnią zespołu lamp ultrafioletowych tak, aby płytki znajdowały się w odległości 2,54 cm od powierzchni lamp. Szybkość przesuwu przenośnika dobiera się w ten sposób, że nadrukowane płytki są wstawione na działanie promieniowania w ciągu 2 sekund, ulegając w tym czasie całkowitemu wyschnięciu.

P r z y k ł a d II. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że β -hydroksyestru, stanowiącego produkt reakcji, nie poddaje się obróbce kwasem fosforowym. Estrowy produkt reakcji, przechowywany w butli z brązowego szkła nie ulega żelowaniu w ciągu ponad 3 miesięcy.

Sporządza się białą farbę postępując jak w przykładzie I i stosując jako nośnik β -hydroksyester wytworzony w przykładzie II, o następującym składzie wyrażonym w % wagowych: 49% β -hydroksyestru, 6% poliitakonianu, 6,5% dwuakrylanu glikolu polietylenowego, 31,5% czteroakrylanu pentaerytrytu i 1% 1-chloro-2-metyloantrachinonu. Farba ma przyczepność 32.

Postępując jak w przykładzie I nadrukowuje się płytki stalowe białą farbą, zawierającą składnik β -hydroksyestrowy wytworzony w przykładzie II. Całkowite wyschnięcie farby pod wpływem naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym osiąga się w krótszym czasie niż 1 sekunda.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych β -hydroksyestrów zawierających wiązanie etylenowe, odpornych na przedwczesne żelowanie i ulegających polimeryzacji pod działaniem promieniowania jonizującego, z n a m i e n n y t y m, że związek poliepoksydowy zawierający w cząsteczce co najmniej 2 grupy epoksydowe poddaje się reakcji w obecności niewielkiej, lecz skutecznie działającej ilości chlorowcowej soli cyny z nienasyconym kwasem karboksylowym o 3–6 atomach węgla, zawierającym wiązanie etylenowe w położeniu α , β i odzyskuje się wytworzony β -hydroksyester.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek epoksydowy stosuje się eter dwuglicydylowy bisfenolu A.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kwas stosuje się kwas akrylowy.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako chlorowcową sól cyny stosuje się SnCl_2 .

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora alkalicznego.

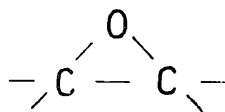
6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności trzeciorzędowej aminy jako katalizatora.

7. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że jako trzeciorzędową aminę spełniającą rolę katalizatora stosuje się N,N'-benzylodwumetyloaminę.

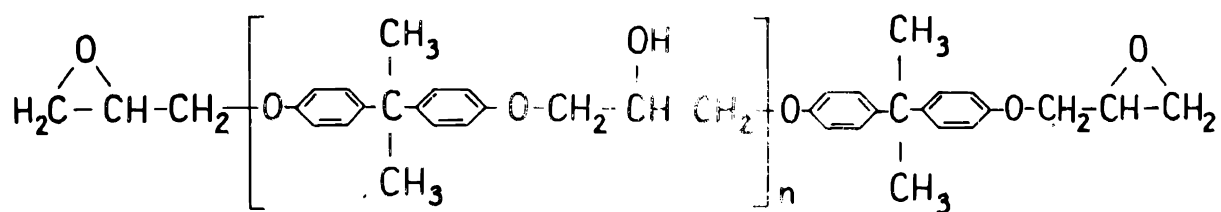
8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w mieszaninie reakcyjnej utrzymuje się stężenie soli cyny 0,1–1% wagowego.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że sól cynową dezaktywuje się małą, lecz skutecznie działającą ilością kwasu fosforowego.

10. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że sól cyny dezaktywuje się kwasem fosforowym o stężeniu 85–95%.



Wzór 1



Wzór 2