

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 241

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 09 D 3/80

(21) PV 694-88.X
(22) Přihlášeno 04 02 88

(40) Zveřejněno 12 07 89
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu

LEBOUŠKA JAN ing. CSc.,
BRANDEJS VLADISLAV ing., HRADEC KRÁLOVÉ,
TEPLÝ PETR ing. CSc.,
MANDÍK LUDMÍR ing., PARDUBICE,
SACHL VLADIMÍR ing., PRAHA,
ČERNÁ VENOULA ing., MRATÍN

(54)

Rozpouštědlové akrylové nátěrové hmoty
tverditelné polyisokyanáty

(57) Řešení zlepšuje vlastnosti akrylových nátěrových hmot i povlaků z nich vznikajících a umožňuje jejich vytvrzování polyisokyanáty již při pokojové teplotě. Tyto nátěrové hmoty obsahují jako polymerní pojivo alespoň jeden akrylový kopolymer s regulovanou stavbou molekuly, připravený vícestupňovou roztokovou kopolymerací za časově řízeného přídavku monomerů při teplotách 70 až 175 °C. Kopolymer má zachovanou statistickou distribuci monomerních segmentů, číselný průměr molekulových hmotností 3000 až 70000 a poměr hmotnostního a číselného průměru molekulových hmotností 2 až 6.

Vynález se týká rozpouštědlových akrylových nátěrových hmot tvrditelných polyisokyanáty při normální teplotě.

Akrylové dvousložkové rozpouštědlové nátěrové hmoty tvrditelné za normální, tj. pokojové teploty nacházejí stále širší uplatnění v nejrůznějších průmyslových odvětvích, především však v oblasti opravárenství dopravních prostředků /Lückert O.: Farbe u Lack 84, 1978, str. 774/. Příčinou zájmu o akrylové typy těchto hmot jsou jejich velmi dobré užité vlastnosti, zejména odolnost vůči účinkům povětrnosti, vodě, chemikáliím a žloutnutí. Mají také výhodné i některé speciální vlastnosti, např. rychlé zasychání na vzduchu a síťování za normální teploty, poměrně rychlé dosažení požadované tvrdosti nátěrových povlaků aj. /North A.G.: J. Paint Technol. 43/557/, 1971, str. 44/. Od kvalitních nátěrových hmot se očekává vysoká tvrdost nátěrových vrstev při zachování jejich dostatečné odolnosti úderu, ohybu a hloubení a také dobrá přilnavost k různým podkladům. Pro nátěrové hmoty dvousložkové je navíc důležitá doba zpracovatelnosti jejich směsí se síťující složkou /Klein D. H., Elms W. J.: J. Paint Technol. 43 /562/, 1971, str. 68/. Roztokové akrylové pojiva se běžně připravují radikálovou kopolymerací příslušných monomerů v prostředí organických rozpouštědel. Formulací směsí monomerů a volbou polymerizačních podmínek lze získat produkty rozmanitých vlastností a uspokojit tak alespoň některý ze základních požadavků na nejběžnější aplikace roztokových pojiv. Dosažení optimální vyváženosti rozhodujících vlastností dvousložkových akrylových pojiv je však v mnoha případech při použití jediného polymeru prakticky nemožné. Příprava produktů s výhodnějšími vlastnostmi pouhým smícháním dvou nebo více typů roztokových akrylových pojiv a funkčními skupinami však naráží na problémy jejich vzájemné mísitelnosti v důsledku rozdílné chemické podstaty makromolekulárních řetězců a vysoké molekulové hmotnosti. V důsledku této skutečnosti jsou splňovány požadavky na vlastnosti dvousložkových akrylátových roztokových kopolymerů pouze částečně.

Tento problém úspěšně řeší předložený vynález, jehož předmětem jsou rozpouštědlové akrylové nátěrové hmoty tvrditelné polyisokyanáty, které sestávají z 5 až 50 hmot. dílů akrylového pojiva na bázi akrylových kopolymerů obsahujících hydroxylové skupiny, 15 až 70 hmot. dílů organických rozpouštědel a případně až 30 hmot. dílů dalších lakařských pojiv, až 75 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv a až 8 hmot. dílů aditiv, zejména ze skupiny zahrnující rozlivová činidla, matovadla a aušidla. Podstata vynálezu spočívá v tom, že akrylové pojivo obsahuje alespoň jeden akrylový kopolymer s regulovanou stavbou molekuly, o číselném průměru molekulových hmotností 3 000 až 70 000 o poměru hmotnostního a číselného průměru molekulových hmotností 2 až 6 a se zachovanou statistickou distribucí monomerních segmentů, připravený víceetapňovou roztokovou kopolymerací, vedenou za časově řízeného přídavku monomerů a při teplotách 70 až 175 °C, 15 až 97 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 12, 1,5 až 60 hmot. dílů hydroxyalkylesterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylové skupině 2 až 4 a případně až 5 hmot. dílů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a až 66 hmot. dílů monomerů ze skupiny zahrnující styren a jeho alkylderiváty a počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4.

Nátěrové hmoty podle vynálezu obsahují akrylové pojiva, která svou vhodnou molekulovou hmotností a výhodným rozložením funkčních monomerních segmentů v polymerním řetězci umožňují dosáhnout optimálních vlastností jak samotných nátěrových hmot, tak i povlaků z nich připravených. Tyto nátěry rychle zasychají za normální teploty a po vytvrzení mají výborné mechanické vlastnosti, dobrou odolnost na povětrnost, v korozním prostředí a výborně odolávají chemickým prostředkům a UV-záření. Rovněž doba životnosti/tzv. "pot-life"/ směsí pojiva a polyisokyanátu jako tvrdidla je vyhovující.

Nejdůležitější složkou uvedených nátěrových hmot je akrylový kopolymer s regulovanou stavbou molekuly obsahující hydroxylové funkční skupiny. Přípravuje se radikálovou roztokovou kopolymerací 15 až 97 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 12, 1,5 až 60 hmot.

dílů hydroxyalkylesterů akrylové a/nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylové skupině 2 až 4, až 5 hmot. dílů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a až 66 hmot. dílů monoethylenicky nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující styren a jeho alkylderiváty s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4. Z akrylových esterů se používají zejména estery kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s alifatickými alkoholy, s výjimkou alkoholů terciálních, o 1 až 12 atomech uhlíku, jako jsou např. methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, 3-pentanol, n-hexanol, 1-methylpentanol, 2-methylpentanol, 2-ethylbutanol, 3-methylpentanol, n-heptanol, 1-methylhexanol, 3-heptanol, 2-ethylpentanol, n-oktanol, isooktanol, n-oktanol, 2-ethylhexanol, 3,5,5-trimethylhexanol, n-dekanol nebo dodekanol. Z monomerů s karboxylovými funkčními skupinami se uplatňují především kyselina akrylová a methakrylová. Vytvrzování pojiva síťováním s polyisokyanáty za normální teploty umožňují vedle karboxylových skupin zabudovaných do kopolymeru kopolymerací uvedených nenasycených kyselin i skupiny hydroxylové, jejichž nositeli jsou monomery typu hydroxyalkylesterů kyseliny akrylové a methakrylové s počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylové skupině 2 až 4. Vhodné jsou zejména 2-hydroxyethylakrylát, 2-hydroxypropylakrylát, 3-hydroxypropylakrylát, 2-hydroxybutylakrylát, 4-hydroxybutylakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, 2-hydroxypropylmethakrylát, 3-hydroxypropylmethakrylát, 2-hydroxybutylmethakrylát a 4-hydroxybutylmethakrylát. Tyto hydroxylové monomery je možno použít buď jednotlivě, nebo ve vzájemných kombinacích. Další komonomery akrylového kopolymeru mohou být případně i styren a jeho alkylderiváty s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4, např. α -methylstyren, β -methylstyren, 2-methylstyren, 3-methylstyren, 4-methylstyren a 4-terc.butylstyren.

Pod pojmem akrylový kopolymer s regulovanou stavbou molekuly se rozumí kopolymer o číselném průměru molekulových hmotností 3 000 až 70 000 a poměru hmotnostního a číselného průměru molekulových hmotností 2 až 6 při současném zachování statistické distribuce monomerních segmentů. Připravuje se radikálovou kopolymerací za časově řízeného plynulého nebo postupného přidávku směsi monomerů s obsahem polymeračního iniciátoru do rozpouštědla a do vznikajícího kopolymeru při teplotách 70 až 175 °C, nejlépe při teplotě varu, po dobu 30 minut až 7 h a následným dokončením kopolymerace udržováním reakční směsi při těchto teplotách po dobu až 12 h. Akrylovým kopolymerem s regulovanou stavbou molekuly jsou také směsi dvou až tří kopolymerů, připravené stupňovitou radikálovou kopolymerací při dvou-nebo třístupňovém plynulém nebo postupném dávkování jedné až tří různých směsí monomerů s polymeračním iniciátorem do rozpouštědla vznikajících kopolymerů při uvedených teplotách. Jako iniciátory radikálové polymerace lze použít organické peroxidy, hydroperoxidy, estery perkyselein nebo diazosloučeniny, např. dibenzoylperoxid, terc. butylperbenzoát, azo-bis-isobutyronitril, azo-bis-2, 4-dimethylvaleronitril apod., které se obvykle používají v množství 0,2 až 5,6 % hmot. na obsah monomerů. Je však možno použít iniciátory radikálové polymerace i jiného typu.

Organická rozpouštědla použitá pro roztokovou kopolymeraci monomerů nesmí obsahovat vodík, který reaguje s isokyanátovou skupinou. Rovněž musí být vyloučena přítomnost vody. Z hlediska technologie je třeba při výběru rozpouštědla brát v úvahu jejich rozpouštěcí schopnost, teplotu varu a přenosové konstanty. Přenos řetězců a teplota polymerace rozhodují o molekulových hmotnostech vznikajících kopolymerů. Použít lze zvláště aromatické uhlovodíky, např. toluen, xylén a ethylbenzen, dále estery, např. ethylacetát, propylacetát, n-butylacetát a isobutylacetát, estery alkoxyglykolů, např. ethylenglykolmonoethyletheracetát, ethylenglykolmonobutyletheracetát, dále diestery glykolů, např. ethylenglykoldiacetát, ketony, např. methylethylketon, methylisobutylketon, cyklohexanon a methoxyhexanon, chlorované uhlovodíky, např. methylenchlorid a trichlorethylen, aj.

Výhodné jsou zejména směsi výše uvedených rozpouštědel.

K akrylovým kopolymerům lze přidávat ještě další typy lékařských pojiv, a to především nitrát a acetobutyrát celulozy, ze syntetických pryskyřic různé typy polyesterů.

Pro získání požadovaného barevného odstínu se přidávají anorganické i organické pigmenty, jako např. běloba titanová nebo zinková, zeleň a červen železitá, molybdatová a kadmiová, zinková, železitá a chromová žluť nebo oranž, modř či zeleň, ultramarínová, chromová, manganová violeť, permanentní a chromová hněd, železitá a uhlíková čern. Nátěry s kovovým efektem se získají použitím perlových a kovových pigmentů. Do opravárenských nátěrových hmot lze přidávat antikorozivní pigment, např. zinkovou žluť a kovové pigmenty, zejména zinkový prach. Dále lze přidávat také jemné mleté či arázenné plniva. Používá se např. uhlíčen vápenatý, síran vápenatý, koloidní oxid křemičitý, kaolín, talek, břidličná a skleněná moučka, grafit, azbest, slída aj.

Kromě uvedených složek lze přidat ještě další aditiva, jimiž mohou být prostředky ovlivňující buď přípravu či vlastnosti nátěrových hmot, např. dispergaci, sedimentaci, plavání a flotaci pigmentů a plniv, pění, rozliv, tvorbu škráloupu spod., nebo vlastností, případně tvorbu nátěrového filmu, např. zasychání, mechanickou odolnost, přilnavost, lesk a odolnost UV záření. Jsou to obvykle silikonové prykyfice, povrchové aktivní látky, kovové mýdla, výševroucí aromatické uhlovodíky, prostředky na bázi oxidu křemičitého, polyethylenu, polypropylenu, polyamidů nebo stearátu zinku, hliníku, hořčíku a vápníku.

Rozpouštědlové akrylové nátěrové hmoty podle vynálezu se vytvrzují při normální, tj. pokojové teplotě přidávkou polyisokyanátů v množství 2 až 90 hmot. dílů na 100 hmot. dílů akrylového pojiva. Lze použít polyisokyanáty alifatické, cykloalifatické i aromatické, např. hexamethyldiisokyanát, isofofondiisokyanát, difenylmethan-4, 4-diisokyanát, případně další. Průběh vytvrzovací reakce je možno urychlit přidávkou až 1 % hmot. katalyzátorů na bázi organokovových sloučenin, mýdel zinku, vápníku a cínu nebo terciárních aminů. Výhodné jsou zejména směsi těchto látek. Kromě toho lze rychlost vytvrzování urychlit i zvýšením teploty.

Příklady

V následujících příkladech uváděná akrylová pojiva se připraví víceetapňovou řízenou kopolymerací těchto monomerů:

Výchozí monomer, hmot. díly	A k r y l o v é p o j i v o						
	A	B	C	D	E	F	G
2-hydroxyethylakrylát	-	-	-	36	35	-	-
2-hydroxyethylmethakrylát	4	8	16	-	-	24	10
hydroxypropylakrylát	-	8	-	-	20	-	-
kyselina akrylová	1	1	1	-	-	0,5	-
kyselina methakrylová	1	-	-	0,5	-	-	-
methylmethakrylát	47	10	13	14,5	-	-	-
butylakrylát	41	36	40	24	15	-	35
butylmethakrylát	-	-	-	-	-	60,5	-
2-ethylhexylakrylát	6	-	-	-	5	5	-
styren	-	37	20	25	25	10	55
- methylstyren	-	-	10	-	-	-	-

Akrylové pojivo A:

Směs dvou kopolymerů, obsahujících hydroxylové a karboxylové skupiny o číselném průměru molekulových hmotností 20 000 a hydroxylovém čísle 31 mgKOH/g.

Akrylové pojivo B:

Směs tří kopolymerů, z nichž dva obsahují karboxylové skupiny o číselném průměru molekulových hmotností 30 000.

Akrylové pojivo C:

Směs dvou hydroxylových kopolymerů bez obsahu karboxylových funkčních skupin o číselném průměru molekulových hmotností 10 000, poměr hmotnostního a číselného průměru molekulových hmotností je 3,5.

Akrylové pojivo D:

Směs dvou akrylových kopolymerů, číselný průměr molekulových hmotností 6 000.

Akrylové pojivo E:

Směs tří hydroxylových akrylových kopolymerů o číselném průměru molekulových hmotností 5 000 a hydroxylovém čísle 257 mg KOH/g.

Akrylové pojivo F:

Statistická distribuce monomerních segmentů, číselný průměr molekulových hmotností 50 000, poměr hmotnostního a číselného průměru molekulových hmotností je 4,1.

Akrylové pojivo G:

Statistická distribuce monomerních segmentů, číselný průměr molekulových hmotností 25 000, hydroxylové číslo 43 mg KOH/g.

Příklad 1**Lak opravárenský**

akrylové pojivo D	30,8	hmot. dílů
roztívač /polysiloxanový kopolymer/	0,02	" "
UV-absorbér /derivát o-hydroxybenzofenonu/	0,61	" "
ethylglykolacetát	6,60	" "
xylén	50,45	" "
n-butylacetát	6,05	" "
směšné aromatické rozpouštědlo /aromatické uhlovodíky s počtem atomů uhlíku 8 až 12/	5,47	" "
Cykloalifatický polyisokyanát /isoforondiisokyanát, 67% roztok ve směsi xylén/ethylglykolacetát 1 : 1/ se přidá ve hmotnostním poměru lak/tvrdidlo 1,15 : 1.		

Zasychání po dobu 24 h. při normální teplotě se při tloušťce nátěru 30 až 30 μ m získá povlak s tvrdostí kyvadlem 15 %. Během 14 dnů dojde k úplnému sesíťování, čímž se docílí tvrdosti kyvadlem 68 %. Doba zpracovatelnosti kompozice je minimálně 10 hodin.

Příklad 2**Transparentní lak rychleschnoucí**

akrylové pojivo B	20,3	hmot. dílů
nitrocelulóza /K-hodnota 500/	13,5	" "
xylén	27,1	" "
n-butylacetát	38,45	" "
roztívač /polysiloxanová pryskyřice/	0,65	" "

Alifatický polyisokyanát /1,6-hexamethyldiisokyanát, 75% roztok ve směsi xylén/ethylglykolacetát 1 : 1/ se přidá ve hmot. poměru lak/tvrdidlo 5,5 : 1.

Lakový film při tloušťce nátěru 30 až 40 μ m zasychá do stupně 1 za 45 minut, do stupně 5 za 48 hodin. Tvrdost nátěru kyvadlem po 24 hodinách je již 25 %, do 10 dnů stoupne na hodnotu 70 %.

Příklad 3**Lak akrylový opravárenský**

akrylové pojivo F	34,1	hmot. dílů
-------------------	------	------------

UV-stabilizátor /derivát o-hydroxyfenonu/	0,7	hmot. dílů
xylén	52,5	" "
butylacetát	12,36	" "
rozlivové činidlo /výševroucí aromáty, ketony, estery/	0,34	" "

Alifatický polyisokyanát /1,6-hexamethylendiisokyanát, 75% roztok ve směsi xylén/ethylglykolacetát 1 : 1/ se přidává ve hmot. poměru lak/tvrdidlo 6 : 1.

Lakový film při tloušťce 30 až 40 μm zasychá do stupně 1 za 110 minut. Po 14 dnech vytvrzování za normální teploty se získá organický povlak s tvrdostí kyvadlem 72 % a s výbornými mechanickými vlastnostmi.

Příklad 4

Pružný nízkoviskozní email odolný UV-záření pro úpravu žárově pozinkované oceli, nanášený vysokotlakým stříkáním

akrylové pojivo E	12,2	hmot. dílů
polyesterová pryskyřice /hydroxylový nízkomolekulární typ, č. OH 170 mg KOH/g/	24,3	" "
titanová běloba rutilová	29,0	" "
síran barnatý /Blanc-fix/	12,9	" "
butylacetát	11,1	" "
ethylglykolacetát	4,3	" "
xylén	4,3	" "
toluén	1,8	" "
oktoát zinečnatý /roztok v xylenu, 8 % hmot. zinku/	0,1	" "

Cykloalifatický polyisokyanát /isoforondiisokyanát, 67% roztok ve směsi xylén/ethylglykolacetát 1 : 1/ se přidává ve hmot. poměru email/tvrdidlo 1,3 : 1.

Při tloušťce nátěru 30 až 40 μm se po 24 hodinách vytvrzování za normální teploty získá film s tvrdostí kyvadlem 12 %, během 14 dnů vzroste tato hodnota na 52 %. Nátěr se vyznačuje výbornou chemickou stálostí a je vhodný pro venkovní aplikace.

Příklad 5

Autoopravárenský email modrý

akrylové pojivo C	24,9	hmot. dílů
titanová běloba rutilová	9,0	" "
ftalocyaninová modř	4,0	" "
ethylglykolacetát	18,5	" "
xylén	43,42	" "
dibutylcindilaurát /roztok v xylenu/	0,08	" "
diethylethanolamin	0,10	" "

Alifatický polyisokyanát /1,6-hexamethylendiisokyanát, 75% roztok ve směsi xylenu/ethylglykolacetát 1 : 1/ se přidává ve hmot. poměru email/tvrdidlo 12,5 : 1.

Nátěrový film o tloušťce 30 až 40 μm zasychá do stupně 1 během 60 minut, do 24 hodin získá tvrdost kyvadlem 17 % a po 14 dnech vytvrzování za normální teploty se získá organický povlak s výbornými mechanickými vlastnostmi a výbornou odolností benzínu.

Příklad 6

Bílý email pro vnitřní použití

akrylové pojivo A	27,6	hmot. dílů
titanová běloba anatasová	30,3	" "
n-butylacetát	6,6	" "
xylén	35,5	" "

Aromatický polyisokyanát /toluylendiisokyanát, 75% roztok v ethylacetátu/ se přidává ve hmotnostním poměru email/tvrdidlo 14,4 : 1.

Nátěrový film o tloušťce 30 až 40 μm při normální teplotě zasychá do stupně 1 během 1 hodiny a po 1 dnu se získá organický povlak o tvrdosti kyvadlem 25 %.

Příklad 7

Lak matný na nábytek

akrylové pojivo G	34,9	hmot.	dílů
xylén	43,1	"	"
n-butylacetát	10,3	"	"
ethylglykolacetát	5,7	"	"
matovadlo /upravený SiO_2 /	3,0	"	"
dibutylftalát	3,0	"	"

Aromatický polyisokyanát /toluylendiisokyanát, 75% roztok v ethylacetátu/ se přidává ve hmotnostním poměru lak/tvrdidlo 11,5 : 1.

Prvního stupně zasychání dosáhne nátěrový film o tloušťce 30 až 40 μm do 45 minut, za 24 hodin dosáhne stupně zasychání 5. Kompozice má dobrou odolnost vůči čistícím prostředkům, saponátům a proti poškrábání.

Příklad 8

Barva akrylátová základní antikorozi

akrylové pojivo A	10,6	hmot.	dílů
akrylové pojivo B	5,9	"	"
tetraoxychroman zinečnatý	26,4	"	"
zinková běloba	17,4	"	"
mastek	11,6	"	"
saze	0,1	"	"
xylén	24,6	"	"
ethylglykolacetát	3,4	"	"

Aromatický polyisokyanát /toluylendiisokyanát, 75% roztok v ethylacetátu/ se přidává ve hmotnostním poměru barva/tvrdidlo 15 : 1.

Zasychá po dobu 24 h. při normální teplotě a při tloušťce nátěru 30 až 40 μm se získá povlak s tvrdostí kyvadlem 23 %, odolností hloubení 9 mm, odolností ohybu 3 mm a odolností úderu 80 cm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Rozpouštědlové akrylové nátěrové hmoty tvrditelné polyisokyanáty, sestávající z 5 až 50 hmot. dílů akrylového pojiva na bázi akrylových kopolymerů s obsahem hydroxylových skupin, 15 až 70 hmot. dílů organických rozpouštědel a případně až 30 hmot. dílů dalších lekařských pojiv, až 75 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv a až 8 hmot. dílů aditiv, zejména ze skupiny zahrnující rozlivová činidla, matovadla a sušidla, vyznačující se tím, že akrylové pojivo obsahuje alespoň jeden akrylový kopolymer s regulovanou stavbou molekuly, o číselném průměru molekulových hmotností 3 000 až 70 000 a poměru hmotnostního a číselného průměru molekulových hmotností 2 až 6 a se zachovanou statistickou distribucí monomerních segmentů, připravený vícestupňovou roztokovou kopolymerací, vedenou za časově řízeného přídavku monomerů a při teplotách 70 až 175 °C, 15 až 97 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 12, 1,5 až 60 hmot. dílů hydroxyalkylesterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylové skupině 2 až 4 a případně až 5 hmot. dílů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a až 66 hmot. dílů monomerů ze skupiny zahrnující styren a jeho alkylderiváty s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4.