

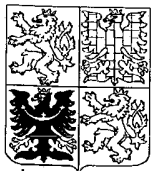
# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2000 - 1071**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.10.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/942061**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**  
(Věstník č. 2/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/19889**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/16827**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 L 61/06**

(71) Přihlašovatel:

HENKEL CORPORATION, Gulph Mills, PA, US;

(72) Původce:

MCCORMICK David R., Clawson, MI, US;

Lindert Andreas, Troy, MI, US;

Pierce John R., Huntington Woods, MI, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,  
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy kopolymerů polyfenolu  
obsahující fenolický polymer, formaldehyd a  
sekundární aminy a vodný roztok**

(57) Anotace:

Při způsobu přípravy fenolických polymerů pro povrchové nátěry reaguje alespoň jeden fenolický polymer nebo kopolymer, např. polyvinylfenol, ve vodě s organickou nebo anorganickou zásadou, např. hydroxidem alkalického kovu, za vzniku fenoxidové soli, vodný roztok dále reaguje s alespoň jedním primárním nebo sekundárním aminem, např. dimethylaminem, piperidinem, glukosaminem a s aldehydem, ketonem nebo jejich směsí, např. formaldehydem, paraformaldehydem, při teplotě 20 až 100 °C, přidáním alespoň jedné kyseliny, např. kyseliny octové, dusičné, sírové, dojde k neutralizaci zbývajících organické a anorganické báze a provedením reakce s aminovou funkční skupinou vznikne roztok, který se dále vede přes kolonu s měničem kyselých kationtů v H<sup>+</sup> formě, vodný roztok takto získaný je prostý organických rozpouštědel.

CZ 2000 - 1071 A3

## Způsob přípravy kopolymerů polyfenolu obsahující fenolický polymer, formaldehyd a sekundární aminy a vodný roztok

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se zabývá vodnými roztoky na bázi polyfenolických polymerů používaných pro povrchové nátěry, a dále popisuje způsoby jejich přípravy.

### Dosavadní stav techniky

Sloučeniny s deriváty polyfenolických složek, sloučenin používané pro úpravu, ošetření povrchů jsou dostatečně známy.

Nicméně takové fenolové sloučeniny jsou všechny připravovány za přítomnosti jednoho nebo více organických rozpouštědel a výsledné roztoky nebo disperze jsou po volitelném zředění vodou používány bez odstranění složky organického rozpouštědla.

V současné době bylo objeveno, že vodné roztoky polyfenolických polymerů mohou být připraveny bez přítomnosti organických rozpouštědel a že výsledné vodné roztoky projevují překvapivá zlepšení oproti dřívějšímu organickému rozpouštědlu obsahujícímu sloučeniny zahrnující vodné sloučeniny obsahující organická rozpouštědla. Tato zlepšení zahrnují zvýšení stability při chladu i horku, eliminaci rozpouštědla ODOR a nebezpečné záblesky, omezení pění během použití, nižší reakční teploty, nižší množství zbytkových aminů, snazší odstranění kationtů o nízké molekulové váze a zvýšení výtěžku požadovaných produktů reakce, které mají za následek nižší koncentrace zbytkového formaldehydu a dalších těkavých organických sloučenin.

### Podstata vynálezu

Vodné roztoky polyfenolických polymerů vzniklé při procesu zkoumání jsou reakčními produkty

- A) nejméně jednoho fenolického polymeru nebo kopolymeru;
- B) aldehydu, ketonu nebo jejich směsí; a
- C) nejméně jednoho aminu.

Proces zkoumání zahrnuje následující kroky:



- I) reakce fenolického polymeru nebo kopolymeru (složka A) ve vodě s organickou nebo anorganickou bází za vzniku odpovídající fenoxidové soli;
- II) reakce vodného roztoku z kroku I) s aminem, který je spíše sekundárním aminem (složka C) a aldehydem, ketonem nebo jejich směsí (složka B) při teplotě v rozsahu od 20 °C do 100 °C, přednostně od 50 °C do 80 °C;
- III) přidání kyseliny pro neutralizaci zásady a pro reakci s aminovou skupinou v závislosti na produktu za účelem rozpuštění produktu; a
- IV) přechod výsledného vodného roztoku z kroku III kolonou na výměnu kyselých kationtů ( $H^+$  forma) k odstranění bázových iontů, jako jsou ionty sodné. Jestliže je také požadováno odstranění nereakčních sekundárních aminů, je použita kolona pro výměnu silných kyselých kationtů. Jestliže je požadováno odstranit pouze bázové ionty, je použita kolona pro výměnu slabých kyselých kationtů.

Množství složek A), B) a C) používaných k přípravě polyfenolických polymerizačních produktů ve vodném roztoku jsou obecně kolem 0,25 do 2,0 molekulového ekvivalentu složky B) a přibližně od 0,25 do 2,0 molekulového ekvivalentu složky C), založeného na 1 molekulovém ekvivalentu složky A). Je vybráno absolutní množství těchto složek pro přípravu vodného roztoku popsaného v kroku IV), který obsahuje od 5 do 50, nejlépe od 15 do 35 % váhy pevné látky v roztoku. Význam viskozity bude samozřejmě určovat horní koncentraci každého jednotlivého produktu.

V kroku I) je organická nebo anorganická zásada spíše hydroxid alkalického kovu, jako jsou například hydroxidy sodné nebo draselné, ačkoliv tetraalkylamonium hydroxidy, např. tetrabutylamonium hydroxid nebo tetraarylamonium hydroxidy mohou být také použity. Základ by měl být přítomen v přinejmenším 10 molárních % a nejlépe v nejméně 25 molárních % založených na fenolovém polymeru nebo kopolymeru.

Krok I) je lépe realizovatelný při teplotě v rozsahu od 20 °C do 50 °C, ještě lépe od 20 °C do 25 °C.

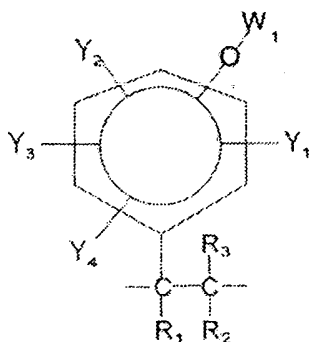
V kroku III) může být kyselina použita pro neutralizaci zásady jak organická tak anorganická. Vhodné a přednostně používané kyseliny pro tyto účely zahrnují kyselinu uhličitou, kyselinu octovou, kyselinu citrónovou, oxalocetovou, kyselinu askorbovou, kyselinu fenylfosfoniovou, kyselinu chlormethylfosfoniovou, mono, di a trichlorocetovou kyselinu,

trifluoroctovou kyselinu, kyselinu dusičnou, kyselinu fosforečnou, fluorovodík, kyselinu sírovou, kyselinu boritou, chlorovodík; tyto mohou být použity samostatně nebo v kombinaci s ostatními. Nejpreferovanější kyselinou je kyselina fosforečná.

V kroku IV), kolony s výměnou silných kyselých kationtů jsou ty z kyseliny sulfonové nebo fosfoniové. Kolony s výměnou slabých kyselých kationtů jsou ty, které jsou na bázi kyseliny uhličitě.

Složka A), tj. fenolový polymer nebo kopolymer, je vybrán přednostně z následujících polymerových sloučenin:

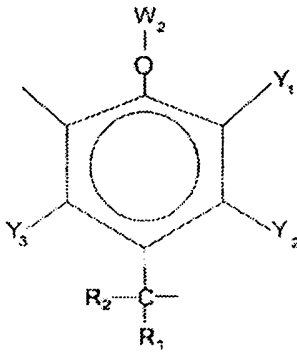
- a) polymerový materiál mající alespoň jednu jednotku obsahující vzorec:



kde,

- $R_1$  až  $R_3$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných jednotek ze skupiny obsahující vodík, alkylovou skupinu mající od 1 do přibližně 5 uhlíkových atomů nebo aryl skupinu mající přibližně od 6 do 18 uhlíkových atomů;
- $Y_1$  až  $Y_4$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných jednotek ze skupiny obsahující vodík, alkylovou skupinu mající od 1 do 5 uhlíkových atomů nebo arylovou skupinu mající přibližně od 6 do 18 uhlíkových atomů; a
- $W_1$  je nezávisle vybrána pro každou ze zmíněných jednotek z vodíku nebo hydrolyzovatelné skupiny tak jako acylová skupina, např. acetyl, benzoyl a podobně. Vodík je nicméně preferován.

- b) polymerový materiál mající alespoň jednu jednotku obsahující vzorec:



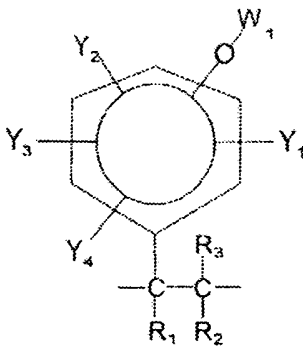
kde;

$R_1$  až  $R_2$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných jednotek ze skupiny obsahující vodík, alkylovou skupinu mající od 1 do přibližně 5 uhlíkových atomů nebo aryl skupinu mající přibližně od 6 do 18 uhlíkových atomů;

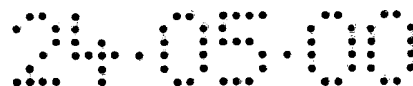
$Y_1$  až  $Y_3$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných skupin ze skupiny obsahující vodík nebo alkylové nebo arylové skupiny mající od 1 do 18 uhlíkových atomů; a

$W_1$  je nezávisle vybraná pro každou ze zmíněných jednotek z vodíku nebo hydrolyzovatelné skupiny tak jako acylová skupina, např. acetyl, benzoyl a podobně. Vodík je nicméně preferován.

c) kopolymerový materiál, v němž alespoň jedna část zmíněného kopolymeru má strukturu:



a alespoň frakce zmíněné části je polymerizovaná s jedním nebo více monomery majících  $C=C$  část. Vhodné monomery zahrnují ty, které jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných jednotek ze skupiny obsahující akrylonitril, methakrylonitril, methylakrylát, methylmethakrylát, vinylacetát, vinylmethylketon, isopropenylmethyl-



keton, kyselinu akrylovou, methakrylovou, akrylamid, methakrylamid, n-amylmethakrylát, styren, m-bromstyren, p-bromstyren, pyridin, dialyldimethylamoniové sole, 1,3-butadien, n-butylakrylát, terciální-butylaminoethylmethakrylát, n-butylmethakrylát, terciální-butylmethakrylát, n-butylvinyleter, terciální-butylvinylether, m-chlorstyren, o-chlorstyren, p-chlorstyren, n-decylmetakrylát, N,N-dialylmelamin, N,N-di-n-butylakrylamid, di-n-butylitakonát, di-n-butylmaleát, diethylaminoethylmethakrylát, diethylenglykolmonovinylether, diethylfumarát, diethylitakonát, diethylvinylfosfonát, kyselinu vinylfosfoniová, diisobutylmaleát, diisopropylitakonát, diisopropylmaleát, dimethylfumarát, dimethylitakonát, dimethylmaleát, di-n-nonylfumarát, di-n-nonylmaleát, dioktylfumarát, di-n-oktylitakonát, di-n-propylitakonát, n-dodecylvinylether, fumarát kyseliny octové, maleát kyseliny octové, ethylakrylát, ethylester kyseliny skořicové, N-ethylmethakrylamid, ethylmethakrylát, ethylvinylether, 5-ethyl-2-vinylpyridin, 5-ethyl-2-vinylpyridin-1-oxid, glycidylakrylát, glycidylmethakrylát, n-hexylmethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, 2-hydroxypropylmethakrylát, isobutylmethakrylát, isobutylvinylether, isopren, isopropylmethakrylát, isopropylvinylether, kyselinu itakoniovou, laurylmethakrylát, methakrylamid, kyselinu methakrylovou, methakrylonitril, N-methylakrylamid, N-methylmethakrylamid, N-isobutoxymethylakrylamid, N-isobutoxymethylmethakrylamid, N-alkyloxymethylakrylamid, N-alkyloxymethylmethakrylamid, N-vinylkaprolaktam, methylakrylát, N-methylmethakrylamid,  $\alpha$ -methylstyren, m-methylstyren, o-methylstyren, p-methylstyren, 2-methyl-5-vinylpyridin, n-propylmethakrylát, sodnou sůl síranu p-styrenu, stearylmethakrylát, styren, p-styrenulfonovou kyselinu, sulfonamid p-styrenu, vinylbromid, 9-vinylkarbazol, vinylchlorid, vinylidenchlorid, 1-vinylnaftalen, 2-vinylnaftalen, 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, 2-vinylpyridin-N-oxid, 4-vinylpyrimidin, N-vinylpyrolidon; a  $W_1$ ,  $Y_1$ - $Y_4$  a  $R_1$ - $R_3$  jsou uvedeny v (a) výše.

Pro tyto materiály může být poměr jednoho monomeru ke všem ostatním monomerům přibližně od 1 : 99 do 99 : 1, spíše však od 5 : 1 do 1 : 5, nejlépe však od 1,5 : 1 do přibližně 1 : 1,5.

d) kondenzovaný polymer, tj. ve kterém každý z polymerových materiálů a), b) nebo c) je kondenzován s druhou sloučeninou vybranou ze skupiny obsahující fenoly (především fenol, alkylfenol, arylfenol, kresol, rezorcinol, katechol, pyrogalol), teniny, (obě hydrolyzovatelné a kondenzované) novolakové pryskyřice, ligninové sloučeniny, společně s aldehydy, ketony nebo jejich směsí, za účelem vytvoření kondenzovaných pryskyřic. Molekulární hmotnost složek A může být v rozsahu

od 360 do 30000 nebo vyšší. Preferovaná složka A je poly(4-vinylfenol) mající molekulární hmotnost od 2500 do 10000, nejlépe kolem 5000.

Termín „kopolymer“ zde používaný zahrnuje polymery, takové jako jsou terpolymery, vytvořené z dvou nebo více monomerních částí.

Složka A by měl být pokud možno aldehyd a ještě lépe formaldehyd, obzvláště ve formě paraformaldehydu. Formaldehyd je obecně komerčně dostupný ve formě obsahující výrazné množství metanolu, např. 15 % metanolu. Zatímco předkládaný proces probíhá bez přítomnosti organických rozpouštědel, měl by být použit formaldehyd zbavený metanolu, jako je např. neinhibovaný vodný formaldehyd. Paraformaldehyd je také vhodnou formou formaldehydu, která neobsahuje žádné alkoholové komponenty.

Složka C) je amin, především sekundární amin, jako jsou např. methyletylamin, dimethylamin, diethylamin, diethanolamin, dipropylamin, di-n-butylamin, diisoamylamin, diethylamin, diethanolamin, dipropylamin, di-n-butylamin, diisoamylamin, dibenzylamin, methyldiethylethylendiamin, methylanilin, pyridin, 1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, 6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, morfolin, piperazin,  $\alpha$ -acetylethylbenzylamin, benzyl-(2-cyklohexanonylmethyl)-amin, 3,4-methyldioxybenzyl-(2-cyklohexanonylmethyl)-amin, N-methyl-glukamin, glukosamin a t-butylamin nebo jejich směs. Primární aminy mohou být také použity, jako jsou např. C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkylaminy a podobné látky.

Alternativně, místo kroku V) může být jako kyselina uvedená v kroku pět použita fluorovaná kyselina obsahující kov ke sloučenině. Krok V) je proveden přidáním kyseliny obsahující kov do sloučeniny z kroku IV), např. kyseliny fluortitaničité (H<sub>2</sub> Ti F<sub>6</sub>), fluorkřemičité (H<sub>2</sub> Si F<sub>6</sub>), fluorzirkoničité (H<sub>2</sub> Zr F<sub>6</sub>) a podobně, obecně v rozsahu od 0,01 do 5,0 % hmotnosti, a to podle váhy výsledné vodné sloučeniny. Roztok může být poté opět promyt iontoměničovou kolonou. Také je možné místo kroku V), použít v kroku III) fluorovanou kyselinu obsahující kov.

Sloučeniny a procesy uvedené v tomto vynálezu jsou vhodné pro úpravu široké řady kovových povrchů, včetně kovů obsažených v povrchích, které byly upraveny nátěrem, nalakovány, pochromovány použitím běžných nátěrových látek jako jsou fosfáty železa, fosfáty manganu, fosfát zinku, fosfát zinku upravený vápenatými, nikelnatými, nebo manganatými ionty. Příklady vhodných kovových povrchů zahrnují ty, které obsahují zinek, železo, hliník a ocele válcované za studena, leštěné ocele, mořené ocele, ocele válcované za tepla a galvanizované ocelové povrchy. Používaný termín „kovový povrch“ zahrnuje jak nezpracované kovové povrchy, tak i upravené kovové povrchy. Pokud se týče hliníkových

povrchů, sloučeniny a metody uvedené v tomto vynálezu mohou být aplikovány přednostně nebo nahrazovat každou přídatnou antikorozní povrchovou úpravu založenou na natírání.

Sloučeniny a procesy uvedené v tomto vynálezu mohou být taktéž použity k úpravě plastových a na bázi plastů založených povrchů. Preferované plastové a na bázi plastů založené povrchy obsahují povrchy z pryskyřic a polymerových materiálů zahrnující polymery termoplasty a termosety, stejně tak jako přírodní pryže, směs těchto materiálů a podobně.

Vodné sloučeniny uvedené v tomto vynálezu mohou být zředěny vodou na obsah pevných látek od 0,001 do 20 % hmotnosti, kde obsah pevných látek je preferován od 0,001 do 5 % hmotnosti.

Tloušťka suchého nátěru bude záviset na jeho účelnosti nebo funkci, ale typicky jsou rozsahy od přibližně 0,0001 tisíciny palce do 25 tisícín palce nebo větší.

Vynález bude ilustrován následujícími příklady, ale nebude jimi limitován.

Všechna čísla vyjadřující množství přísad, složek nebo reakčních podmínek zde použitých kromě těch prezentovaných v pracovních příkladech by měla být chápána jako modifikovaná ve všech případech termínem „přibližně“.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1:

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky opatřené přídatným míchadlem, odtokovým, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 353,5 g deionizované vody, 4,7 g hydroxidu sodíku a 32,3 g methylethanolaminu a mícháno dokud nedošlo k rozpuštění. Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodině míchání při teplotě 65 °C byl polymer kompletně rozpuštěn. Roztok pak bylo možno ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 13,9 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 65 °C a takto udržován po dobu 1,5 hodiny. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 508,4 g deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 33,4 g 75% kyseliny fosforečné. Po přidání kyseliny fosforečné přešel roztok z čistého do velmi kalného stavu a poté byl opět přečišťován po dobu jedné hodiny. V tomto stádiu bylo pH 6,7. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 100 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 5,4. Hladina sodíku byla nižší než 1 ppm a

zbytkový formaldehyd byl 90 ppm. Poté bylo přidáno za stálého míchání 3,33 g 60% kyseliny fluortitaničité a 107,8 g deionizované vody.

#### Příklad 2:

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 353,5 g deionizované vody, 4,7 g hydroxidu sodného a 32,3 g methylethanolaminu a mícháno dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 53,8 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 13,9 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 65 °C a takto udržován po dobu 1,5 hodiny. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 616,2 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 33,4 g 75% kyseliny fosforečné. Po přidání kyseliny fosforečné přešel roztok z čistého do velmi kalného stavu a poté byl opět přečišťován po dobu jedné hodiny. V tomto stádiu bylo pH 6,7. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 100 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice, dokud nebylo pH nižší než 6,25. Poté bylo přidáno 3,33 g 60% kyseliny fluortitaničité za stálého míchání. Roztok byl pak znovu podroben výměně iontů na stejné koloně. Výsledné pH bylo 4,9, hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu 81 ppm. Během deionizačního procesu nebyl odstraněn žádný titan.

#### Příklad 3:

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 197,71 g deionizované vody, 2,98 g hydroxidu sodného a 59,34 g N-methyl-D-glukaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 9,73 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 75 °C a takto udržován po dobu 10 hodin. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 678,74 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 16,74 g 75%

kyseliny fosforečné. V tomto bodě bylo pH 7,3. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 150 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 5,5. Hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu 300 ppm.

#### Příklad 4:

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 196,71 g deionizované vody, 2,98 g hydroxidu sodného a 59,34 g N-methyl-D-glukaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 35,76 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 9,73 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 75 °C a takto udržován po dobu 10 hodin. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 587,41 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 108,07 g 20% kyseliny fluorzirkoničité. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 150 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 3,5. Hodnota sodíku byla nižší než 1ppm a zbytkového formaldehydu 300 ppm.

#### Příklad 5:

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 353,5 g deionizované vody, 4,7 g hydroxidu sodného a 32,3 g methylethanolaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 53,8 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 13,9 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 65 °C a takto udržován po dobu 1,5 hodiny. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 508,4 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 33,4 g 75% kyseliny fosforečné. Po přidání kyseliny fosforečné přešel roztok z čistého do velmi kalného stavu a poté byl opět přečišťován po dobu jedné hodiny. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 100 ml

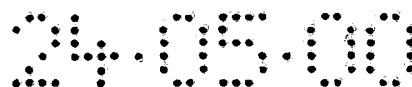
Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 5,4. Hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu 90 ppm.

**Příklad 6:**

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 353,5 g deionizované vody, 4,7 g hydroxidu sodného a 23,8 g methylethanolaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 53,8 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 10,2 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 65 °C a takto udržován po dobu 1,5 hodiny. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 512,6 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 41,4 g 75% kyseliny fosforečné. Po přidání kyseliny fosforečné přešel roztok z čistého do velmi kalného stavu a poté byl opět přečišťován po dobu jedné hodiny. V tomto stádiu bylo pH 4,75. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 100 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 2,25. Hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu menší než 50 ppm.

**Příklad 7:**

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 196,71 g deionizované vody, 2,98 g hydroxidu sodného a 59,34 g N-methyl-D-glukaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 35,76 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 9,73 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 75 °C a takto udržován po dobu 10 hodin. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 675,13 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 20,35 g 60% kyseliny fluortitaničité. V tomto stádiu bylo pH 6,7. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou



kolonu obsahující nejméně 100 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 4,65. Hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu 300 ppm.

**Příklad 8:**

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 196,71 g deionizované vody, 2,98 g hydroxidu sodného a 59,34 g N-methyl-D-glukaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 35,76 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 9,73 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 75 °C a takto udržován po dobu 10 hodin. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 682,33 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 13,15 g 70% kyseliny dusité. V tomto stádiu bylo pH 8,25. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 150 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 6,19. Hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu 300 ppm.

**Příklad 9:**

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 196,71 g deionizované vody, 2,98 g hydroxidu sodného a 59,34 g N-methyl-D-glukaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 35,76 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 9,73 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 75 °C a takto udržován po dobu 10 hodin. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 685,45 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 10,03 g 98% kyseliny sírové. V tomto stádiu bylo pH 7,47. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 150 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 5,43. Hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu 300 ppm.

**Příklad 10:**

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 320,10 g deionizované vody, 4,48 g hydroxidu sodného a 38,14 g ethylethanolaminu a mícháno, dokud nedošlo k rozpuštění. Poté bylo za stálého míchání přidáno 51,33 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté zahřívána na 65 °C za stálého míchání. Po 1,5 hodinách míchání při teplotě 65 °C byl polymer úplně rozpuštěný. Roztok pak bylo možné ochladit na 30°C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 13,96 g 92% paraformaldehydu. Roztok byl míchán po dobu 30 minut a po této době byl paraformaldehyd úplně rozpuštěn. Roztok byl pak zahřát za stálého míchání na 70 °C a takto udržován po dobu 4 hodin. Po ochlazení roztoku na asi 30 °C byl tento přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 538,45 gramy deionizované vody. Roztok byl smíchán a bylo přidáno 33,54 g 75% kyseliny fosforečné. V tomto stádiu bylo pH 6,75. Roztok byl pak přelit přes kation měničovou kolonu obsahující nejméně 150 ml Rohm and Haas IR-120+ pryskyřice. Výsledné pH bylo 4,5. Hodnota sodíku byla nižší než 1 ppm a zbytkového formaldehydu 900 ppm.

**Srovnávací příklad C1:**

Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 94,59 g propoxypropanolu. Poté bylo za stálého míchání pomalu přidáno 53,29 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté za stálého míchání zahřívána na 80 °C a takto udržována po dobu 1 hodiny, po jejímž uplynutí byl polymer kompletně rozpuštěný. Roztok byl poté ochlazen na 30 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 33,29 g methylethanolaminu a následně 106,47 g deionizované vody. Dále bylo za stálého míchání pomalu přidáno během periody 45 minut 36,00 g 37% roztoku formaldehydu (obsahujícího 10 % inhibitoru na bázi metanolu) přičemž teplota byla udržována v rozmezí od 45 °C do 50 °C. Po přidání formaldehydu byl roztok po další dvě hodiny udržován při teplotě od 45 °C do 50 °C a poté zahřát a udržován po dobu tří hodin při teplotě 80 °C. Poté byl roztok ochlazen na 30 °C a za stálého míchání bylo přidáno 14,47 g 75% kyseliny fosforečné. Poté byl roztok přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem a zředěn 661,89 gramy deionizované vody. Výsledný roztok měl zbytkovou hodnotu formaldehydu 800 ppm. Výsledné pH bylo 7,43.

## Srovnávací příklad C2:

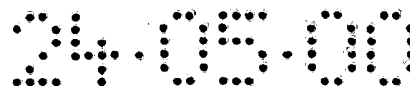
Do 500 ml tříhrdlé na konci zaoblené baňky vybavené přidavným míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, tepelným pláštěm a termočlánkem, bylo přidáno 83,33 g n-propoxypropanolu. Poté bylo za stálého míchání pomalu přidáno 37,58 g poly(4-hydroxystyrenu). Směs byla poté za stálého míchání zahřátá na 80 °C a takto udržována po dobu 1 hodiny, po jejímž uplynutí byl polymer kompletně rozpuštěný. Roztok byl poté ochlazen na 45 °C a následně bylo za kontinuálního míchání přidáno 61,88 g N-metyl-D-glukaminu v 93,75 g deionizované vodě. Roztok byl zahřát na 57 °C a za stálého míchání bylo pomalu přidáno během periody 45 minut 25,42 g 37% roztoku formaldehydu (obsahujícího 10% inhibitor na bázi metanolu). Po přidání formaldehydu byl roztok zahřát na 90 °C a takto udržován po dalších devět hodin. Poté byl roztok ochlazen na 30 °C a přelit do 1500 ml kádinky s míchadlem. Poté bylo za stálého míchání přidáno 693,88 g deionizované vody a následně smícháno s 4,17 g 75% kyseliny fosforečné. Výsledný roztok měl zbytkovou hodnotu formaldehydu 650 ppm. Výsledné pH bylo 8,1.

## Příklad 11:

Vlastnosti sloučeniny uvedené v příkladu 3 byly porovnány s vlastnostmi sloučeniny uvedenými ve srovnávacím příkladu 2 a výsledky jsou obsaženy v následující tabulce:

Tabulka 1

| vlastnost                   | příklad 3        | srovnávací příklad 2 |
|-----------------------------|------------------|----------------------|
| pH                          | 5,5              | 8,2                  |
| % polymeru                  | 8,50             | 8,50                 |
| % kyseliny fosforečné       | 1,26             | 0,32                 |
| zbytkový CH <sub>2</sub> O  | 200-300 ppm      | 650 ppm              |
| těkavé organické sloučeniny | <0,1 % hmotnost. | 8,58 % hmotnost.     |
| oxidující sloučeniny        | 177,500 ppm      | 410,000 ppm          |
| stabilita @ 49 °C           | 30 dní           | 30 dní               |
| bod mrazu                   | -11 °C           | -1 °C                |
| stabilita za studena        | > -11 °C         | > 4.5 °C             |
| teplota vznícení            | > 93 °C          | 61 °C                |



## Příklad 12:

Vlastnosti sloučeniny uvedené v příkladu 5 byly porovnány s vlastnostmi sloučeniny uvedenými ve srovnávacím příkladu 2 a výsledky jsou obsaženy v následující tabulce:

Tabulka 2

| vlastnost                   | příklad 3        | srovnávací příklad 2 |
|-----------------------------|------------------|----------------------|
| pH                          | 5,50             | 7,25                 |
| % polymeru                  | 9,2              | 9,2                  |
| % kyseliny fosforečné       | 2,50             | 1,08                 |
| zbytkový CH <sub>2</sub> O  | <100 ppm         | 800 ppm              |
| těkavé organické sloučeniny | <0,1 % hmotnost. | 9,98 % hmotnost.     |
| oxidující sloučeniny        | 250,000 ppm      | 520,000 ppm          |
| stabilita @ 49 °C           | 55 dní           | 5 dní                |
| bod mrazu                   | -11 °C           | -1 °C                |
| stabilita za studena        | > -11 °C         | > 4,5 °C             |
| teplota vznícení            | > 93 °C          | 59 °C                |

## Příklad 13:

Studie pění udie byly provedeny porovnáním výšek pěny 1% vodných roztoků sloučenin uvedených v příkladu 3 a srovnávacím příkladu 2 a dále 1% vodnými roztoky sloučenin uvedených v příkladu 5 a srovnávacím příkladu 1. Každý vodný roztok také obsahoval 5 ppm odpěňovače Parker Amchem Pln 95B. Roztoky byly rozprášeny při 5 psi a při teplotě 120 °F na identicky upravených kovových površích při poměru 2 sq. ft./litr (plošná jednotka „stopa“ na 1 litr). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 a 4:

Tabulka 3

| Příklad | Výška pěny (cm) <sup>1</sup> | Výška pěny (cm) <sup>2</sup> |
|---------|------------------------------|------------------------------|
| 3       | 0,1                          | 0,2                          |
| C2      | 1,0                          | 1,5                          |

1 – 1% vodné roztoky připravené s vodovodní („Detroit tap“) vodou

2 – 1% vodné roztoky připravené s tvrdou („hard well“) vodou

Tabulka 4

| Příklad | Výška pěny (cm) <sup>1</sup> | Výška pěny (cm) <sup>2</sup> |
|---------|------------------------------|------------------------------|
| 5       | 0,2                          | 2,0                          |
| C1      | 1,0                          | 9,0                          |

1 – 1% vodné roztoky připravené s vodovodní („Detroit tap“) vodou

2 – 1% vodné roztoky připravené s tvrdou („hard well“) vodou

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy kopolymerů polyfenolu obsahující fenolický polymer, formaldehyd a sekundární aminy a vodný roztok vyznačující se tím, že:

- I) reakcí alespoň jednoho fenolického polymeru nebo kopolymeru ve vodě s organickou nebo neorganickou zásadou vzniká odpovídající fenoxidová sůl;
- II) reakce vodného roztoku z bodu I) probíhá s alespoň jedním primárním nebo sekundárním aminem a s aldehydem, ketonem nebo jejich směsí při teplotě v rozsahu přibližně od 20 °C do 100 °C;
- III) přidáním alespoň jedné kyseliny do reakční směsi z bodu II) dojde k neutralizaci každé zbývající organické a anorganické báze a dále provedením reakce s aminovou funkční skupinou v produktu dojde k jeho rozpuštění; a
- IV) průchodem výsledného vodného roztoku z bodu III) přes kolonu s měničem kyselých kationtů ( $H^+$  forma);

při které je proces vykonán bez přítomnosti organických rozpouštědel a vodný roztok získaný z tohoto procesu je očištěný od organických rozpouštědel a neobsahuje 0,18% kyselinu fluorotitaničitou.

2. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě I) je fenolický polymer nebo kopolymer polyvinylfenol.
3. Způsob podle nároku 2 vyznačující se tím, že v bodě I) je organická nebo anorganická zásada hydroxid alkalického kovu.
4. Způsob podle nároku 3 vyznačující se tím, že zásada je hydroxid sodný.
5. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě I) je zvolená teplota v rozsahu přibližně od 20 °C do 50 °C.
6. Způsob z nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě II) je alespoň jeden amin alespoň jeden sekundární amin vybraný ze skupiny obsahující N-methylethanolamin, methylethylamin, dimethylamin, diethylamin, diethanolamin, dipropylamin, di-n-butylamin, diisoamylamin, dibenzylamin, methyl-diethylethylendiamin, methylanilin, piperidin, 1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, 6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, morfolin, piperazin,  $\alpha$ -methylaminopropiofenon,  $\alpha$ -acetylethylbenzylamin; benzyl-(2-cyklohexanonylmethyl)-amin, 3,4-methyldioxybenzyl-(2-cyklohexanonylmethyl)-amin, N-methyl-glukamin, glukosamin a t-butylamin.

Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě II) je aldehyd, keton nebo jejich směs formaldehyd, vodný formaldehyd, nebo paraformaldehyd.

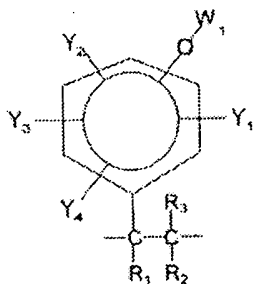
8. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že alespoň jedna kyselina v bodě III) je vybraná ze skupiny skládající se z kyseliny uhličitě, kyseliny octové, kyseliny citrónové, oxaloctové, askorbové, fenylfosfoniové, chlormethylfosfoniové kyseliny; mono, di a trichloroctové kyseliny, trifluoroctové kyseliny, kyseliny dusičné, kyseliny fosforečné, fluorovodíku, kyseliny sírové, kyselina boritá, a kyseliny chlorovodíkové.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že v bodě IV) je alespoň jedna kyselina fosforečná kyselina.

10. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě IV) je použita kolona s měničem kyselých kationtů kolona se silným měničem.

11. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě IV) je použita kolona s měničem kyselých kationtů kolona se slabým měničem.

12. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě I) je alespoň jeden fenolický polymer nebo kopolymer vybraný ze skupiny skládající se z:



a) polymeračního materiálu majícího alespoň jednu jednotku obsahující vzorec:

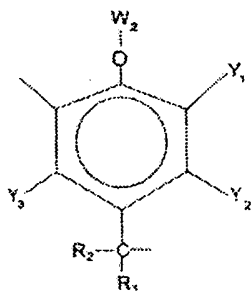
kde,

$R_1$  až  $R_3$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných jednotek ze skupiny obsahující vodík, alkylovou skupinu mající od 1 do přibližně 5 uhlíkových atomů nebo aryl skupinu mající přibližně od 6 do 18 uhlíkových atomů;

$Y_1$  až  $Y_4$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných skupin ze skupiny obsahující vodík a alkylovou nebo arylovou skupinu mající od 1 do 18 uhlíkových atomů

$W_1$  je nezávisle vybraná pro každou ze zmíněných jednotek z vodíku nebo hydrolyzující skupiny;

b) polymeračního materiálu majícího alespoň jednu jednotku obsahující vzorec:



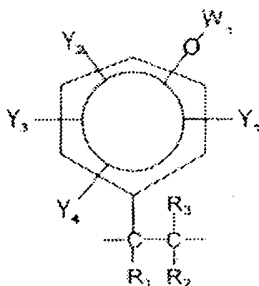
kde

$R_1$  až  $R_2$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných jednotek ze skupiny obsahující vodík, alkylovou skupinu mající od 1 do přibližně 5 uhlíkových atomů nebo arylou skupinu mající přibližně od 6 do 18 uhlíkových atomů;

$Y_1$  až  $Y_3$  jsou nezávisle vybrány pro každou ze zmíněných skupin ze skupiny obsahující vodík a alkylovou nebo arylou skupinu mající od 1 do 18 uhlíkových atomů

$W_1$  je nezávisle vybrána pro každou ze zmíněných jednotek z vodíku nebo hydrolyzující skupiny;

c) kopolymeračního materiálu, v němž alespoň jedna část zmíněného kopolymeru má strukturu:



kde  $Y_1$ - $Y_4$ ,  $R_1$ - $R_3$  a  $W_1$  jsou definovány výše a alespoň frakce již zmíněné části je polymerizována jedním nebo více monomery majících C=C část, a

d) kondenzačního polymeru, ve kterém každý polymerační materiál a), b) nebo c) je kondenzován se sekundární sloučeninou, složkou vybranou ze skupiny obsahující fenoly, taniny, novolakové pryskyřice, sloučeniny ligninu, společně s aldehydy, ketony nebo jejich směsí, kde výsledkem je produkce kondenzačních polymerů.

13. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že v bodě I) je fenolický polymer nebo kopolymer polyvinylfenol a báze je hydroxid alkalického kovu; v bodě II) je aldehyd, keton nebo jejich směs bezvodý formaldehyd nebo paraformaldehyd a v bodě III) je alespoň jedna kyselina fosforečná kyselina.
14. Způsob podle nároku 13 vyznačující se tím, že v bodě IV) je použita kolona se silným měničem kyselých kationtů.
15. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že pro přípravu vodných roztoků pryskyřic zahrnující nárok 1 pro přípravu vodných roztoků pryskyřice zahrnující fenolický polymer, formaldehyd, a primární nebo sekundární amin, se skládá z těchto bodů:
- I) reakci alespoň jednoho fenolového polymeru nebo kopolymeru ve vodě s organickou nebo neorganickou zásadou tvoří odpovídající fenoxidová sůl;
  - II) reakci vodného roztoku z bodu I) s alespoň jedním primárním nebo sekundárním aminem a s aldehydem, ketonem nebo jejich směsí teplotě při teplotě v rozsahu přibližně od 20 °C do 100 °C;
  - III) přidáním alespoň jedné kyseliny do reakční směsi z kroku II) dojde k neutralizaci každé zbývající organické a anorganické zásady a reakcí s aminovou funkční skupinou produktu dojde k jeho rozpuštění; a
  - IV) průchodem výsledného vodného roztoku z bodu III) přes kolonu na výměnu kyselých kationtů ( $H^+$  forma); a
  - V) přidáním fluorované kyseliny obsahující kov do vodného roztoku z bodu IV), ve kterém probíhá proces bez přítomnosti organických rozpouštědel, kde vodný roztok získaný během procesu je očištěný od organických rozpouštědel a kde kromě bodu IV) alespoň jedna kyselina je fluorovaná kyselina obsahující kov.
16. Způsob podle nároku 15 vyznačující se tím, že v bodě II) je amin N-methyl-ethanolamin nebo N-methylglukamin.
17. Způsob podle nároku 15 vyznačující se tím, že v bodě I) je fenolický polymer nebo kopolymer prakticky polyvinylfenol a zásada je hydroxid alkalického kovu; v bodě II) aldehyd, keton, nebo jejich směs je bezvodý formaldehyd nebo paraformaldehyd; v bodě III) alespoň jedna kyselina je kyselina fosforečná a v bodě V) fluorovaná kyselina obsahující kov je  $H_2 Ti F_6$  nebo  $H_2 Zr F_6$ .
18. Způsob podle nároku 17 vyznačující se tím, že v bodě IV) je použita kolona se silným měničem kyselých kationtů.
19. Způsob podle nároku 17 vyznačující se tím, že v bodě I) je zásada hydroxid sodný.

24.05.00

20. Způsob podle nároku 15 vyznačující se tím, že po bodě IV) je roztok znovu přelit přes kolonu obsahující měnič kyselých kationtů.
21. Vodný roztok připravený způsobem popsaným v nároku 1.
22. Vodný roztok připravený způsobem popsaným v nároku 15.