POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

# OPIS PATENTOWY

129 210

Patent dodatkowy
do patentu nr ————

Zgłoszono: 80 11 03 (P. 227637)

Pierwszeństwo: 05 11 79 dla zastrz. 1—3;
25 04 80 dla zastrz. 4, 5 Austria

Zgłoszenie ogłoszono: 81 07 10.

Opis patentowy opublikowano: **1986 12 15**

Int. Cl[3] **C08G 59/14**
**C09D 5/40**

**Twórcy wynalazku:** Wolfgang Leitner, Anton Bleikolm, Georg Pampouchidis

**Uprawniony z patentu:** Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft, Werndorf (Austria)

## Sposób wytwarzania lepiszcz na osnowie estrów żywic epoksydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nie zawierających grup epoksydowych lepiszcz z żywic syntetycznych na osnowie żywic epoksydowych, rozcieńczalnych wodą po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu kwasami, zwłaszcza odpowiednich do sporządzania dającego się katodowo osadzać środka powłokowego.

Z austriackich opisów patentowych nr nr 342 169, 348 635, 343 770, 343 771 i 346 989 znane jest wprowadzanie do cząsteczek polimeru zawierającego grupy hydroksylowe grup zasadowych niezbędnych przy katodowym osadzaniu przez produkty pośrednie, zawierające wolną grupę izocyjanianową i co najmniej jedno zasadowe ugrupowanie azotowe. Takie związki monoizocyjanianowe według tego stanu techniki wytwarza się drogą reakcji dwu- lub poliizocyjanianów z odpowiednią ilością dwualkiloalkanoloamin. Podczas wypalania elektroforetycznie osadzonych błonek omówione aminy częściowo rozszczepiają się i stanowią poważny udział w ubytkach wypalania, a nadto muszą być usunięte z powietrza odlotowego z piecowych urządzeń do wypalania.

Taki sam problem występuje także w przypadku produktów, np. opisanych w opisie Republiki Federalnej Niemiec DE-OS nr 2 057 799 lub w opisach Republiki Federalnej Niemiec DE-AS nr nr 2 252 536 i 2 265 195, w których katodowe osadzone środki powłokowe po odszczepieniu środka blokującego od zablokowanych izocyjanianów sieciują się z utworzeniem uretanu.

2

Z brytyjskiego opisu patentowgo nr 1 391 922 znane są produkty reakcji żywic epoksydowych z produktami otrzymanymi w reakcji trzeciorzędowych hydroksyamin z bezwodnikami kwasów dwukarboksylowych. W przypadku tych produktów koniecznym jest, aby część grup epoksydowych podczas reakcji pozostała nienaruszona po to, żeby układ dysponował grupami zdolnymi do sieciowania. Jak wiadomo grupy te w roztworze wodnym, takim jaki występuje w kąpieli do lakierowania elektroforetycznego, są trwałe zaledwie w ciągu krótkiego czasu, tak, że kąpiele te zwłaszcza w obecności niezbędnych katalizatorów, stają się niezdatne do użycia już po krótkotrwałym okresie eksploatacji.

Celem wynalazku jest zatem opracowanie sposobu wytwarzania lepiszcza do katodowego lakierowania elektroforetycznego, które to lepiszcze swoimi właściwościami trwałościowymi odpowiadało by żądaniom użytkowników, zwłaszcza w przemyśle samochodowym, a ponadto wykazywało by zmniejszone ubytki przy wypalaniu i pozwoliło by na obniżenie temperatury wypalania w piecu, niezbędnej dla osiągnięcia dobrego usieciowania.

Stwierdzono, że wymagania te można spełnić wówczas, gdy dla wprowadzenia zasadowych ugrupowań do zawierających grupy epoksydowe cząsteczek polimerycznych zastosuje się N-2-hydro-

ksyalkilooksazolidynowe monoestry kwasów dwukarboksylowych.

Sposób wytwarzania nie zawierających grup epoksydowych lepiszcz z żywic syntetycznych na osnowie estrów żywic epoksydowych, rozcieńczalnych wodą po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu kwasami, polega według wynalazku na tym, że grupy epoksydowe żywicy epoksydowej na osnowie bisfenolu A i/lub nowolaków fenolowych o równoważniku epoksydowym 160—700 w ilości 30—100% molowych poddaje się całkowitej reakcji w temperaturze 60—75°C w obecności obojętnego rozpuszczalnika z monoestrem tworzącego bezwodnik kwasu dwukarboksylowego i N-2-hydroksyalkilooksazolidyny, wykazującym ogólny wzór 1, w którym $R_1$ oznacza nienasycony lub nasycony, alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny rodnik węglowodorowy, $R_2$ oznacza prostołańcuchowy lub rozgałęziony rodnik alkilenowy o 2—4 atomach węgla, a $R_3$ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, przy czym składniki wprowadza się w stosunku 35—70% wagowych żywicy epoksydowej do 3—65% wagowych monoestru oksazolidyny, albo w przypadku, gdy z monoestrem oksazolidyny poddaje się reakcji mniej niż 100% molowych grup epoksydowych, wprowadza się w reakcję mieszaninę 40—60% wagowych żywicy epoksydowej, 20—45% wagowych monoestru oksazolidyny i 1—35% wagowych α,β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego, albo mieszaninę 40—70% wagowych żywicy epoksydowej, 9—45% wagowych monoestru oksazolidyny, 1—10% wagowych alifatycznej pierwszorzędowej i/lub drugorzędowej aminy i ewentualnie 5—35% wagowych α, β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego, albo mieszaninę 45—70% wagowych żywicy epoksydowej, 10—50% wagowych jednoestru oksazolidyny, 1—15% wagowych monoestru kwasu dwukarboksylowego i alkanoloaminy oraz ewentualnie 1—25% wagowych α, β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego i/lub 0,5—10% wagowych, (cyklo) alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, przy czym ilość składników zawierających grupy aminowe dobiera się tak, aby produkt końcowy wykazywał teoretyczną liczbę aminową 35—130 mg KOH/g, korzystnie 70—120 mg KOH/g.

Dzięki tym oksazolidynowym monoestrom w jednym etapie wprowadza się do polimeru zarówno ugrupowania zasadowe jak i grupy niezbędne dla usieciowania błonki. Nie jest zatem potrzebne utrzymywanie części nieprzereagowanych grup epoksydowych, lecz można poprzez te grupy wbudować dalsze stabilizujące usieciowanie grupy funkcyjne i/lub inne, na strukturę błonki lub na powierzchnię błonki wpływ wywierające grupy funkcyjne.

Nieoczekiwanie okazało się, że żywice, którym wyłącznie lub częściowo za pomocą N-2-hydroksyalkilooksazolidyn nadano cechę rozpuszczalności, są już nawet przy niskim stopniu zobojętnienia łatwo rozpuszczalne w wodzie. Dalszą zaletą w porównaniu ze stanem techniki jest możliwość obniżenia temperatury piecowego wypalania i/lub



obniżenia czasu wypalania, gdyż lepiszcze wytworzone sposobem według wynalazku wykazuje już od temperatury 130°C dobre usieciowanie. Optymalne właściwości wytrzymałościowe osiąga się w przypadku następujących warunków wypalania: 10—30 minut w temperaturze 140—180°C.

Należy w porównaniu z produktami, w których wprowadzenie grup funkcyjnych lub usieciowanie następuje poprzez związki uretanowe, podkreślić niskie ubytki przy wypalaniu lepiszcz, wynoszące nawet po upływie 30 minut w temperaturze 180°C poniżej 7% (licząc na błonkę suszoną w temperaturze 100°C). Wypalone błonki obok dobrej odporności na rozpuszczalniki wykazują znakomite właściwości chroniące przed korozją.

Można przyjąć, że te nieoczekiwane efekty osiąga się dzięki temu, że pierścień oksazolidynowy o wzorze 2 wobec działania wody w środowisku kwaśnym rozszczepia się z utworzeniem ugrupowania o wzorze 3, przy czym reakcja zachodzi według schematu przedstawionego na rysunku.

Na podstawie rezultatów prób z produktami sposobu według wynalazku wydaje się być słusznym wniosek, że korzystne właściwości w istotnej części sprowadzają się do reaktywności ewenutalnie podstawionych grup N-metylolowych. Poza tym powstające grupy hydroksylowe sprzyjają mieszalności żywic z wodą, dzięki czemu potrzebne do uzyskania rozcieńczalności w wodzie ilości kwasu mogą zostać zredukowane. Podczas utwardzania te grupy hydroksylowe częściowo zostają zużytkowane, tak więc odporność na wodę wypalonej błonki nie podlega niekorzystnemu wpływowi hydrofilowego charakteru żywicy.

Wytwarzanie N-2-hydroksyalkiloksazolidyn następuje w znany sposób na drodze reakcji dwualkanoloamin i aldehydów lub ketonów w temperaturze co najwyżej 130°C wobec odszczepienia wody. Jako dwualkanoloaminy przy tym stosuje się przede wszystkim dwuetanoloaminę i dwuizopropanoloaminę.

Ewentualnie można też stosować dwualkanoloaminy o dłuższych rodnikach alkilowych. Jako składnik karbonylowy stosuje się korzystnie formaldehyd, jednak można też stosować wyższe aldehydy lub ketony o co najwyżej 6 atomach węgla w obecnym rodniku alkilowym.

Do reakcji z grupami epoksydowymi polimerów osnowowych w sposobie według wynalazku stosowane monoestry wykazują ogólny wzór 1, w którym $R_1$ oznacza nasycony lub nienasycony, alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny rodnik węglowodorowy, $R_2$ oznacza prostołańcuchowy lub rozgałęziony rodnik alkilenowy o 2—4 atomach węgla a $R_3$ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy.

Wytwarzanie tych monoestrów zachodzi na łatwej drodze przez reakcję N-hydroksyalkilooksazolidyn z cyklicznymi bezwodnikami kwasów dwukarboksylowych. Jako cykliczne bezwodniki kwasów dwukarboksylowych można stosować np. bezwodniki aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, takie jak bezwodnik kwasu o-ftalowego, albo bezwodnik kwasu naftalenodwukarboksylowego.

Przedstawicielami alicyklicznych kwasów dwu-

karboksylowych, tworzących odpowiednie bezwodniki, są np. kwas tetro- lub heksahydroftalowy, kwasy endoalkilenotetrahydroftalowe, chlorowco-podstawione kwasy ftalowe i analogowe pochodne innych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych. Jako alifatyczne kwasy dwukarboksylowe należało by wspomnieć np. kwas bursztynowy i jego homologi tworzące cykliczne bezwodniki, a jako nienasycone alifatyczne kwasy dwukarboksylowe np. kwas maleinowy i jego chlorowcem podstawione produkty.

Reakcja oksazolidyny z bezwodnikiem kwasu dwukarboksylowego następuje w stechiometrycznych stosunkach ilościowych, korzystnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak ester, eter, ketony lub rozpuszczalniki aromatyczne. Dzięki ugrupowaniom zasadowym reakcja przyspiesza się i zachodzi bardzo szybko także w niskich temperaturach.

W temperaturze 40—80°C zwykle po upływie 30—120 minut osiąga się teoretyczną liczbę kwasową monoestru. Temperatury powyżej 80°C należy podczas wytwarzania tego monoestru unikać, gdyż w takim przypadku mogą już wystąpić reakcje sieciowania, które prowadzą do niepożądanych produktów pośrednich.

Tak otrzymane N-2-hydroksyalkilooksazolidynowe monoestry kwasu dwukarboksylowego poddaje się reakcji w temperaturze 60—75°C z zawierającymi grupy 1,2-epoksydowe związkami epoksydowymi. Odpowiednimi jako osnowowa żywica stosowanymi związkami są różne znane żywice epoksydowe na podstawie fenoli, zwłaszcza bisfenolu A i nowolaków fenolowych, oraz żywice epoksydowe na podstawie alifatycznych alkoholi i glicydylowe grupy zawierających kopolimerów o równoważniku epoksydowym co najmniej 160.

W celu zapewnienia dostatecznej funkcyjności związki epoksydowe stosowane według wynalazku wykazują co najmniej 2 grupy 1,2-epoksydowe w cząsteczce. Związki tego rodzaju są szczegółowo opisane w książce autorów H. Lee i K. Neville, pt. „Handbook of Epoxy Resins", wyd. McGraw-Hill Book Comp., Nowy Jork, 1967.

Przy tym 35—70% wagowych żywicy epoksydowej poddaje się reakcji z 30—65% wagowymi monoestru oksazolidyny, a stosunki ilościowe dobiera się tak, żeby w rezultacie otrzymany produkt końcowy wykazywał teoretyczną liczbę aminową 35—130 mg KOH/g, korzystnie 70—120 mg KOH/g.

W większości przypadków w reakcji tej nie wszystkie grupy epoksydowe zostają zużyte, tak więc powstaje możliwość modyfikacji, dzięki której właściwości lepiszcza można w dalekiej mierze dostosować do wymagań praktycznych. Niżej wyszczególnione możliwości mogą być wykorzystane pojedyńczo ale także łącznie w celu modyfikacji estrów żywic epoksydowych zawierających grupy oksazolidynowe:

1. Nie zużyte do wprowadzenia monoestru oksazolidynowego grupy epoksydowe można poddawać reakcji z nasyconymi i/lub nienasyconymi kwasami karboksylowymi, przy czym składniki, uwzględniając wymagany zakres liczby aminowej, wprowadza się w stosunku 40—60% wagowych żywicy



epoksydowej, 20—45% wagowych monoestru oksazolidyny i 1—35% wagowych α,β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego.

Aczkolwiek przez długołańcuchowe kwasy monokarboksylowe, takie jakie znane są fachowcom, wywiera się wpływ na właściwości powierzchniowe, to przez stosowanie α,β-etylenowo nienasyconych kwasów można podwyższyć gęstość usieciowania na drodze polimeryzacji termicznej. Zastosowanie nienasyconych kwasów należy polecić przede wszystkim w przypadku żywic, przetwarzanych na takie środki powłokowe, które mają być wypalane w temperaturach powyżej 160°C.

Jako α,β-etylenowe nienasycone kwasy monokarboksylowe można stosować kwas akrylowy, kwas metakrylowy albo odpowiednie monoestry kwasów dwukarboksylowych i (met)akrylanów hydroksyalkilowych. Jako dwułańcuchowe kwasy monokarboksylowe mogą znaleźć zastosowanie np. nasycone lub nienasycone kwasy olejów tłuszczowych.

Jeżeli jako kwas monokarboksylowy stosuje się monoester kwasu dwukarboksylowego i (met)akrylanu hydroksyalkilowego, to można go wytwarzać też w postępowaniu w jednym naczyniu równocześnie z wytwarzaniem monoestru oksazolidynowego. Sposób ten jest szczególnie korzystny, gdyż dzięki zasadowemu charakterowi oksazolidyny reakcja między bezwodnikiem kwasowym a (met)akrylanem hydroksyalkilowym zostaje katalizowana, tak więc nawet w niskiej temperaturze (40—80°C) szybko osiąga się praktycznie całkowite zakończenie reakcji.

W przypadku stosowania kwasów dwukarboksylowych, takich jak kwas bursztynowy i jego homologi, kwas maleinowy, kwasy ftalowe i inne, następuje dodatkowe złączenie stosowanej żywicy epoksydowej w jednostki o wyższym ciężarze cząsteczkowym, co w skutku oddziaływuje bardzo korzystnie na właściwości żywicy, a przeto na z niej wytworzone powłoki. Poza tym powodują one w mieszaninach żywic epoksydowych ujednorodnienie różnych stosowanych żywic epoksydowych, prowadząc dzięki temu również do polepszenia właściwości żywicy. Ewentualnie można też w tym przypadku stosować dodatkowo kwasy monokarboksylowe. Przy stosowaniu kwasów dwukarboksylowych można w celu regulacji lepkości stosować także małe ilości związków monoepoksydowych.

2. Dalsza możliwość modyfikacji polega na prowadzeniu reakcji pozostałych po reakcji z oksazolidynowym monoestrem grup epoksydowych z pierwszorzędowymi i/lub z drugorzędowymi aminami.

Jeżeli oksazolidynowy monoester jako jedyny zasadowy składnik w katodowo dającym się osadzać lakierze stosuje się w postaci lepiszcza, to słaba zasadowość grupy oksazolidynowej oddziaływuje niekorzystnie. Żywice te są już wprawdzie przy niskim stopniu zobojętnienia rozpuszczalne w wodzie, jednakże roztwory te wykazują niską wartość pH (poniżej 6, często poniżej 5). Jest to często uznawane przez użytkowników za niedogodność, gdyż niska wartość pH może być brana za

podstawę wzmocnionej korozji zetkniętych z roztworem żywicy elementów metalowych urządzenia powlekającego.

Niedogodność tę można usunąć przez dodatkowe wbudowanie pierwszorzędnych i/lub drugorzędnych amin, nie tracąc przy tym korzyści osiągniętych dzięki grupom oksazolidynowym.

Modyfikacja ta zasadniczo polega na tym, że 40—70% wagowych żywicy epoksydowej, 5—45% wagowych monoestru oksazolidyny, 1—10% wagowych alifatycznej pierwszorzędowej i/lub drugorzędowej aminy i ewentualnie 5—35% wagowych α, β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego poddaje się reakcji, przy czym stosunki ilościowe dobiera się tak, żeby wynikowa liczba aminowa zawierała się w wymaganym zakresie.

Korzystna postać wykonania spoczywa w zastosowaniu pierwszorzędowych amin, zwłaszcza łącznie z drugorzędowymi aminami lub w postaci pierwszorzędowo-trzeciorzędowych amin. Pierwszorzędowe grupy aminowe mogą reagować z 2 grupami epoksydowymi, tak więc dochodzi tu do połączenia dwóch cząsteczek żywicy epoksydowej. Ponieważ w tej reakcji powstające ugrupowanie azotu jest tylko słabo zasadowe, trzeba w celu podwyższenia wartości pH wodnego roztworu żywicy albo dodatkowo zastosować drugorzędową żywicę, albo zamiast pierwszorzędowej zastosować pierwszorzędowo-trzeciorzędową dwuaminę.

Pierwszorzędowa grupa aminowa służy przy tym do powiązania cząsteczek żywicy epoksydowej, natomiast trzeciorzędowa, z grupami epoksydowymi nie reaktywna grupa aminowa stanowi silnie zasadową składową. Zastosowanie pierwszorzędowych amin okazało się bardzo korzystne przede wszystkim w przypadku stosowania mieszanin różnych związków epoksydowych, gdyż dwufunkcyjna amina przyczynia się do pewnego ujednorodnienia mieszaniny heterogenicznej. Również w przypadku stosowania pierwszorzędowych amin można w celu regulacji lepkości stosować nieznaczne ilości związków monoepoksydowych. W przypadku stosowania drugorzędowych amin, które w odniesieniu do grup epoksydowych są jednofunkcyjne, nie dochodzi do żadnego istotnego wzrostu lepkości, reaguje tu jedna cząsteczka aminy z jedną grupą epoksydową.

Na ogół wystarcza już przereagowanie nieznacznej ilości początkowo obecnych grup epoksydowych z aminą, by wartość pH roztworu wodnego wzrosła o 1—1,5 jednostek. Pod warunkiem, że udział przereagowanych z oksazolidynowym estrem grup epoksydowych nie jest mniejszy od 30% molowych, może udział grup epoksydowych przereagowanych z aminą wynosić 0,5—70% molowych. Korzystnie udział monoestru oksazolidynowego jest równy 40—60% molowych, a udział aminy 5—35% molowych, w przeliczeniu nie będące do dyspozycji grupy epoksydowe.

Jako pierwszorzędowe aminy można stosować monoalkiloaminy o wzorze $R—NH_2$, w którym R oznacza alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny rodnik, który jeszcze może zawierać względem grup epoksydowych obojętne grupy funkcyjne, takie jak trzeciorzędowe grupy aminowe.

Przykładami pierwszorzędowych amin tego typu są monoalkiloaminy, takie jak monoetyloamina, monopropyloamina, monobutyloamina i ich dalsze homologi i analogi, monocykloalkiloaminy, takie jak cykloheksyloamina, aromatyczne monoaminy, takie jak anilina i jej homologi. Jako pierwszorzędowe aminy, które dodatkowo zawierają jeszcze trzeciorzędową grupę aminową, stosuje się korzystnie N, N-dwualkiloaminoalkiloaminy, takie jak dwumetyloaminopropyloamina, dwuetyloaminopropyloamina, dwuetyloaminobutyloamina itp.

Jako drugorzędowe aminy wchodzą w rachubę aminy o wzorze $R_1—NH—R_2$, przy czym $R_1$ i $R_2$ mogą również wzajemnie być złączone w postaci 5- lub 6-członowego pierścienia. Przykładowo należy tu wspomnieć odpowiednie dwualkiloaminy, takie jak dwuetyloamina, dwupropyloaminy, dwubutyloaminy itd. albo morfolinę.

Aminy te można poddawać reakcji ze związkami epoksydowymi albo w następnej kolejności po reakcji z monoestrami oksazolidynowymi i kwasami karboksylowymi albo też równocześnie. Suma równoważników aminowych i kwasowych powinna przy tym korzystnie odpowiadać prawie dokładnie ilości równoważników epoksydowych stosowanego związku epoksydowego, by w rezultacie otrzymać produkt końcowy, praktycznie nie zawierający grup epoksydowych. W celu nadania cechy wystarczającej rozcieńczalności wodą muszą te produkty, jak już wspomniano, wykazywać liczbę aminową co najmniej 35, korzystnie 70—120 mg KOH/g.

3. Dalsza możliwość podwyższenia zasadowości lepiszcz, zawierających grupy oksazolidynowe, polega na częściowym wbudowaniu monoestrów kwasu dwukarboksylowego i trzeciorzędowego aminoalkoholu w takiej ilości, by nie utracić zalet osiągniętych dzięki grupom oksazolidynowym.

Modyfikacja ta polega na tym, że 45—70% wagowych żywicy epoksydowej, 10—50% wagowych monoestru oksazolidyny, 1—15% wagowych monoestru kwasu dwukarboksylowego i alkanoloaminy oraz ewentualnie 1—25% wagowych, α,β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego i/lub 0,5—10% wagowych (cyklo)alifatycznego kwasu dwukarboksylowego poddaje się reakcji, przy czym stosunki ilościowe dobiera się tak, żeby wynikowa liczba aminowa zawierała się w wymaganym zakresie.

Przez współstosowanie silnie zasadowych monoestrów kwasu dwukraboksylowego i trzeciorzędowego aminoalkoholu wartość pH wodnego roztworu żywicy podwyższa się w korzystnym zakresie. Ponieważ jednak znakomite właściwości rozpuszczalnościowe, jakie są nadawane przez monoester oksazolidynowy, w przypadku stosowania zasadowego monoestru poważnie pogarszają się, poddaje się reakcji z tym składnikiem tylko 1—30% molowych, korzystnie 5—15% molowych grup epoksydowych.

W przypadku wyższych udziałów musi stopień zobojętnienia, niezbędny dla uzyskania rozpuszczalności, zostać podwyższony, co tym razem prowadzi do pogorszenia właściwości materiałowych.

Udział monoestru oksazolidynowego wynosi zgodnie z tym 30—99% molowych, licząc na ilość grup epoksydowych.

Te zasadowe monoestry wytwarza się w znany sposób drogą reakcji bezwodników alifatycznych, cykloalifatycznych lub aromatycznych kwasów dwukarboksylowych z trzeciorzędowymi aminoalkoholami korzystnie w obecności obojętnych rozpuszczalników w temperaturze 60—80°C. Jako składowe kwasy dwukarboksylowe stosuje się korzystnie bezwodniki cyklicznych kwasów dwukarboksylowych, takie jak bezwodnik o-ftalowy, oraz jego częściowo lub całkowicie uwodornione lub podstawione pochodne. Trzeciorzędowymi aminoalkoholami są np. dwumetylo-, dwuetylo-, dwupropylo-, dwubutyloaminoetanole, i im odpowiadające propanole oraz butanole.

Korzystna postać wykonania tego rodzaju modyfikacji polega na połączeniu monoestrów oksazolidynowych, monoestrów zasadowych i kwasów dwukarboksylowych jako składników estryfikujących dla grup epoksydowych związku żywicowatego.

Jeśli jako modyfikujący kwas monokarboksylowy stosuje się monoester kwasu dwukarboksylowego i (met)akrylanu hydroksyalkilowego, to można go wytwarzać też w jednym naczyniu równocześnie z monoestrem oksazolidynowym i monoestrem zasadowym. Ten sposób jest szczególnie korzystny, gdyż dzięki zasadowemu charakterowi oksazolidyny reakcja między bezwodnikiem kwasowym a (met)akrylanem hydroksyalkilowym jest katalizowana, tak więc również w niskiej temperaturze (40—80°C) osiąga się szybko praktycznie całkowicie zakończoną reakcję.

Lepiszcza mogą być mielone w znany sposób z pigmentami i w celu wytworzenia gotowego do użytku materiału być po częściowym lub całkowitym zobojętnieniu nieorganicznymi lub organicznymi kwasami przy wartości pH = 4—7 rozcieńczane korzystnie zdejonizowaną wodą do 5—20% zawartości substancji stałej dla przypadku stosowania do lakierowania elektroforetycznego. Lepiszcza wytworzone sposobem według wynalazku także przy niskim stopniu zobojętnienia wykazują znakomitą rozcieńczalność wodą. Stosowanie substancji dodatkowych i pomocniczych oraz warunki powlekania podłoża podłączonego jako katoda są znane dla fachowca i nie wymagają dalszych objaśnień.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej wynalazek. Wszystkie dane co do części lub procentów, o ile nie zaznaczono inaczej, odnoszą się do jednostek wagowych. W przykładach stosuje się następujące skróty:

| | |
|---|---|
| THPA | bezwodnik tetrahydroftalowy |
| PA | bezwodnik o-ftalowy |
| MA | bezwodnik maleinowy |
| HETOX | N-2-hydroksyetylooksazolidyna |
| HIPOX | N-2-hydroksypropylo-5-metylooksazolidyna |
| MIBK | keton metylowoizobutylowy |
| AEGLAC | octan eteru monoetylowego glikolu etylenowego |
| AEGL | eter monoetylowy glikolu etylenowego |



| | |
|---|---|
| EPH | związek epoksydowy |
| | I; żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A, o równoważniku epoksydowym około 200, |
| | II; żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A, o równoważniku epoksydowym około 550, |
| | III; żywica epoksydowa na bazie epoksydowego nowolaku fenolowego, o równoważniku epoksydowym około 200 |
| OHE | monoester oksazolidyny |
| BHE | monoester zasadowy |
| MCS | kwas jednokarboksylowy: |
| | S 1 kwas metakrylowy |
| | S 2 kwas akrylowy |
| | S 3 monoester z THPA i metakrylanu hydroksyetylowego |
| | S 4 monoester z THPA i akrylanu hydroksyetylowego |
| | S 5 monoester z PA i metakrylanu hydroksyetylowego |
| | S 6 kwas tłuszczowy z oleju talowego |
| DCS | kwas dwukarboksylowy |
| | S 9 kwas adypinowy |
| | S 10 kwas tereftalowy |
| | S 11 kwas bursztynowy |
| BA | butyloamina |
| DMAPA | dwumetyloaminopropyloamina |
| DEAPA | dwuetyloaminopropyloamina |
| DEA | dwuetyloamina |
| DBA | dwubutyloamina |
| ES | kwas octowy |
| AS | kwas mrówkowy |
| DBZ | liczba wiązań podwójnych = ilość moli skrajnie położonych wiązań podwójnych w 1000 g stałej żywicy |
| AZ | liczba aminowa mg KOH/g |
| NEUTR | zobojętnienie: mmoli kwasu na 100 g stałej żywicy |
| Vmax | napięcie przebicia w woltach (V) |

Wszytkie dane ilościowe w tablicach odnoszą się do żywicy stałej, także wówczas, gdy podczas wytwarzania produktów pośrednich, według tamże podanych informacji, otrzymuje się roztwory.

Wytwarzanie produktów pośrednich

Wytwarzanie N-hydroksyalkilooksazolidyn:

N-2-hydroksyetylooksazolidyna (HETOX):

105 g dwuetyloaminy i 33 g paraformaldehydu miesza się, a po dodaniu toluenu jako środka obiegowego powoli ogrzewa się do temperatury 120°C. Po zakończeniu tworzenia się wody środek obiegowy odpędza się pod próżnią.

N-2-hydroksypropylo-5-metylooksazolidyna (HIPOX:

Analogicznie jak wyżej poddaje się reakcji 133 g dwuizopropanoloaminy z 33 g paraformaldehydu.

Wytwarzanie monoestru oksazolidyny (OHE):

Monoester kwasu dwukarboksylowego i N-2-hydroksyalkilooksazolidyny wytwarza się odpowiednio według informacji zamieszczonych w tablicy 1. Reakcję tę prowadzi się aż do osiągnięcia teoretycznej liczby kwasowej dla monoestru, tj. aż do nastawienia się stałej liczby kwasowej.

Tablica 1

| | A1 | A2 | A3 | A4 | A4a | A5 | A6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| THPA | 152 | — | — | 152 | 152 | 152 | — |
| PA | — | 148 | — | — | — | — | 148 |
| MA | — | — | 98 | — | — | — | — |
| HETOX | 117 | 117 | 117 | — | — | 117 | — |
| HIPOX | — | — | — | 145 | 145 | — | 145 |
| MIBK | — | 103 | — | — | 127 | — | — |
| AEGLAC | 115 | — | 82 | — | — | 67 | — |
| Ksylen | — | — | — | 127 | — | — | 67 |
| Temperatura reakcji °C | 70 | 70 | 55 | 80 | 75 | 70 | 60 |

Wytwarzanie monoestrów zasadowych (BHE):

S 7: 152 g bezwodnika tetrahydroftalowego i 117 g dwuetyloaminoetanolu rozpuszcza się w 115 g AEGLAC i utrzymuje w temperaturze 70°C aż liczba kwasowa stanie się stała.

S 8: 152 g bezwodnika tetrahydroftalowego i 173 g dwubutyloaminoetanolu rozpuszcza się w 173 g MIBK i utrzymuje w temperaturze 70°C aż liczba kwasowa stanie się stała.

Przykład I—XIII (Reakcja związków epoksydowych z monoestrami oksazolidyny, ewentualnie modyfikacja kwasami jednokarboksylowymi).

Monoester oksazolidyny i związek epoksydowy oraz ewentualnie stosowany kwas jednokarboksylowy rozpuszcza się w AEGLAC, tak by w rezultacie otrzymać roztwór o zawartości 70% substancji stałej. Szarżę ogrzewa się do temperatury 75°C i utrzymuje w tej temperaturze aż liczba kwasowa obniży się do wartości poniżej 3 mg KOH/g. Następnie szarżę tę rozcieńcza się eterem monoetylowym glikolu etylenowego do zawartości 60% substancji stałej (patrz tablica 2).

Tablica 2

| Przykład | EPH Ilość | Typ | OHE Ilość | Typ | MCS Ilość | Typ | DBZ | Liczba aminowa mg KOH/g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 400 | I | 768 | A1 | — | — | — | 119 |
| II | 300<br>275 | I<br>II | 576 | A1 | 36 | S2 | ź,5 | 83 |
| III | 400 | I | 384 | A1 | 282 | S3 | 1,1 | 59 |
| IV | 1100 | II | 849 | A4 | — | — | — | 66 |
| V | 200<br>200 | I<br>III | 307 | A3 | 86 | S1 | 1,4 | 80 |
| VI | 400<br>1100 | I<br>II | 961 | A1 | 423 | S3 | 0,6 | 54 |
| VII | 400<br>1100 | I<br>II | 1537 | A1 | — | — | — | 87 |
| VIII | 700 | III | 1136 | A2 | 52 | S1 | 0,4 | 109 |
| IX | 400<br>400 | I<br>III | 961 | A1 | 423 | S3 | 0,8 | 74 |
| X | 700 | III | 1529 | A4 | — | — | — | 114 |
| XI | 350<br>550 | III<br>II | 849 | A4 | 54 | S2 | 0,5 | 72 |
| XII | 700 | I | 769 | A1 | 129 | S1 | 1,1 | 82 |
| XIII | 700<br>300 | I<br>III | 1143 | A1 | S3 | S3 | | 71 |

Badanie lepiszcza następuje podczas określania twardości lub odporności na wodę przez powlekanie odtłuszczonej, wstępnie nie obrabianej blachy stalowej za pomocą odpowiedniego lakieru bezbarwnego. Dla testu w mgle solnej odtłuszczoną, wstępnie nie obrabianą blachę stalową powleka się pigmentowanym lakierem (100 części stałej żywicy, 16 części pigmentu glinokrzemianowego, 2 części sadzy, 2 części krzemianu ołowiu) w optymalnych warunkach napięciowych, dających warstwę błonki o grubości 16—20 μm w stanie suchym i wypala w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C.

Podczas badania wodoodporności (składowanie w wodzie w temperaturze 40°C) powłoki po upływie 380 godzin czasu testowania nie wykazują żadnych zmian typu wystąpienia rdzy lub utworzenia pęcherzyków. W przypadku przykładów III, VII, X, XII i XIII występuje lekkie napęcznienie błonki, tzn. błonka w wilgotnym stanie daje się zdrapać.

W przypadku testu w mgle solnej według amerykańskiej normy ASTM-B117-64 wszystkie powłoki po upływie 340 godzin czasu testowania wykazują na przecięciu krzyżowym naruszenie mniejsze niż 2 mm (metoda zdzierania).

W celu określenia ubytków przy wypalaniu piecowym suszy się osadzoną błonkę lakieru bezbarwnego w temperaturze 100°C do stałej wagi (otrzymany w wyniku ciężar przyjmuje się za 100%). Przy wypaleniu tej błonki w piecu określa się różnicę ciężarów.

Warunki zobojętnienia, powlekania i wypalania, oraz twardość i ubytki podczas wypalania piecowego są podane w tablicy 3.



Przykłady XIV—XXV. Składniki, wyszczególnione w podanej niżej tablicy 4, rozcieńcza się w AEGL do zawartości 65% substancji stałej i ogrzewa do temperatury 75—80°C, aż liczba kwasowa osiągnie wartość mniejszą niż 5 mg KOH/g. Przy stosowaniu mieszanych monoestrów otrzymuje się takie same rezultaty, jak przy ich oddzielnym wytwarzaniu.

Wytwarzanie mieszanych monoestrów następuje w taki sposób, że hydroksyalkilooksazolidynę, (met)akrylan hydroksyalkilowy i bezwodnik kwasu dwukarboksylowego, ewentualnie wobec dodatku obojętnych rozpuszczalników, takich jak estry, ketony lub związki aromatyczne, ogrzewa się do temperatury 70—80°C aż osiągnie się liczbę kwasową o stałej wartości.

Badanie produktów, otrzymanych według tablicy 4, następowało analogicznie jak w przykładach I—XIII. Podczas badania wodoodporności (składowanie w wodzie w temperaturze 40°C) powłoki po upływie 380 godzin czasu testowania nie wykazują żadnych zmian typu wystąpienia rdzy lub utworzenia pęcherzyków. W przypadku testu we mgle solnej według amerykańskiej normy ASTM-B117-64 wszystkie powłoki po upływie 340 godzin czasu testowania wykazują na przecięciu krzyżowym naruszenie mniejsze niż 2 mm (metoda zdzierania).

Przykłady XXVI—XXXVI. Składniki, wyszczególnione w podanej niżej tablicy 5, rozcieńcza się w AEGL do zawartości 65% substancji stałej i ogrzewa do temperatury 75—80°C, aż liczba kwasowa osiągnie wartość mniejszą niż 5 mg KOH/g. Przy stosowaniu mieszanych monomerów otrzymuje się takie same rezultaty, jak przy od-

Tablica 3

| Przykład | Zobojętnienie (1) | (2) | Powlekanie (3) | (4) | Temperatura wypalania °C (5) | Twardość (6) | Ubytki przy wypalaniu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 45 | AS | > 300 | 200 | 140 | 170 | 2,7% |
| II | 40 | AS | 280 | 200 | 160 | 180 | 3,2% |
| III | 35 | AS | > 300 | 200 | 160 | 180 | 4,1% |
| IV | 35 | ES | > 300 | 200 | 140 | 180 | 1,9% |
| V | 40 | ES | 250 | 180 | 160 | 140 | 2,2% |
| VI | 35 | AS | 280 | 200 | 160 | 170 | 2,8% |
| VII | 45 | AS | 270 | 180 | 140 | 150 | 2,4% |
| VIII | 40 | ES | 210 | 150 | 180 | 200 | 5,3% |
| IX | 40 | AS | 260 | 180 | 180 | 200 | 6,9% |
| X | 45 | AS | 220 | 150 | 140 | 180 | 3,3% |
| XI | 40 | ES | > 300 | 200 | 160 | 180 | 3,8% |
| XII | 40 | ES | > 300 | 200 | 160 | 170 | 4,1% |
| XIII | 35 | AS | 270 | 200 | 160 | 170 | 4,3% |

Objaśnienia do tablicy 3:
(1) w mmolach na 100 g stałej żywicy
(2) rodzaj kwasu
(3) napięcie przebicia (wolt — V)
(4) napięcie osadzania (wolt — V)
(5) czas wypalania 30 minut
(6) w sekundach według niemieckiej normy DIN 53157

Tablica 4

| Przykład | EPH (g) | OHE (g) | Amina (g) | MCS (g) | DBZ | AZ | NEUTR | pH | Vmax |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XIV | 650 III<br>1000 II | 807 A5 | 66 DEAPA | 451 S3 | 0,54 | 75,3 | 35 ES | 7,0 | 300 |
| XV | 250 II<br>1300 III | 742 A4a | 80 DEAPA<br>73 DEA | 667 S5<br>168 S6 | 0,73 | 80 | 25 AS | 7,0 | 300 |
| XVI | 500 II<br>650 III | 498 A6 | 66 DEAPA<br>39 DBA | 451 S3 | 0,73 | 76,2 | 30 AS | 6,1 | 300 |
| XVII | 1300 III | 891 A4a | 51 DMAPA<br>73 DEA | 620 S3 | 0,75 | 95,4 | 35 AS | 7,0 | 300 |
| XVIII | 650 III<br>1000 II | 891 A4a | 93 DEAPA<br>88 DEA | — — | — | 115 | 35 AS | 7,6 | 250 |
| XIX | 650 III<br>1000 II | 1040 A4a | 36 BA<br>58 DEA | 224 S6 | — | 98,7 | 70 ES | 6,3 | 100 |
| XX | 1300 III | 942 A5 | 66 DEAPA<br>36 DEA | 508 S3<br>112 S6 | 0,61 | 95 | 35 AS | 6,8 | 240 |
| XXI | 200 I<br>500 II<br>325 III | 968 A5 | 26 DBA | — — | — | 105 | 30 AS | 5,9 | 200 |
| XXII | 500 II<br>1300 III | 1277 A4a | 31 DMAPA<br>15 DEA | 560 S4<br>72 S2 | 0,83 | 76 | 20 ES | 6,1 | 260 |
| XXIII | 500 II<br>650 III | 624 A4a | 36 DEA | 377 S3<br>168 S1 | 0,59 | 62 | 45 AS | 6,2 | 150 |
| XXIV | 325 III<br>500 II | 416 A4a | 40 DEAPA<br>39 DBA | 141 S3 | 0,34 | 88 | 30 AS | 7,1 | 280 |
| XXV | 165 III<br>1000 II | 356 A4a | 26 DBA | 423 S3 | 0,76 | 40 | 25 AS | 5,9 | 250 |

dzielnym wytwarzaniu. Wytwarzanie mieszanych monoestrów następuje w taki sposób, że hydroksyalkilooksazolidynę, (met)akrylan hydroksyalkilowy, trzeciorzędowy aminoalkohol i bezwodnik kwasu dwukarboksylowego, ewentualnie wobec dodatku obojętnych rozpuszczalników, takich jak estry, ketony lub związki aromatyczne, ogrzewa się do temperatury 70—80°C, aż osiągnie się liczbę kwasową o stałej wartości.

Badanie produktów, otrzymanych według tablicy 5, następowało analogicznie jak w przykładach I—XIII. Podczas badania wodoodporności (składowanie w wodzie w temperaturze 40°C) powłoki po upływie 360 godzin czasu testowania nie wykazują żadnych zmian typu wystąpienia rdzy lub utworzenia pęcherzyków.

W przypadku testu we mgle solnej według amerykańskiej normy ASTM-B117-64 wszystkie powłoki po upływie 340 godzin testowania wykazują na przecięciu krzyżowym naruszenie mniejsze niż 2 mm (metoda zdzierania).

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lepiszcz na osnowie estrów żywic epoksydowych, rozcieńczalnych wodą po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu kwasami, **znamienny tym**, że grupy epoksydowe żywicy epoksydowej na osnowie bisfenolu A i/lub nowolaków fenolowych o równoważniku epoksydowym 160—700 w ilości 30—100% molowych poddaje się całkowicie reakcji w temperaturze 60—75°C w obecności obojętnego rozpuszczalnika z monoestrem tworzącego bezwodnik kwasu dwukarboksylowego i N-2-hydroksyalkilooksazolidyny, wykazującym ogólny wzór 1, w którym $R_1$ oznacza nienasycony lub nasycony, alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny rodnik węglowodorowy, $R_2$ oznacza prostołańcuchowy lub rozgałęziony rodnik alkilenowy o 2—4 atomach węgla, a $R_3$ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, przy czym składniki wprowadza się w stosunku 35—70% wagowych żywicy epoksydowej do 30—65% wa-

Tablica 5

| Przykład | EPH (g) | OHE (g) | BHE (g) | MCS (g) | DCS (g) | DBZ | AZ | NEUTR | pH | Vmax Wolt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XXVI | 1000 II<br>650 III | 484 A5 | 161 S7 | 43 S2<br>322 S4 | 103 S9 | 0,65 | 49 | 25 AS | 6,8 | 240 |
| XXVII | 200 I<br>650 III | 538 A5 | 54 S7 | 106 S5 | 146 S9 | 0,24 | 73 | 30 AS | 6,5 | 300 |
| XXVIII | 1300 III | 879 A6 | 195 S8 | 72 S2<br>168 S5 | 118 S11 | 0,59 | 74 | 30 ES | 6,9 | 180 |
| XXIX | 650 III<br>400 I<br>500 II | 1040 A4a | 135 S7 | 72 S2<br>268 S4 | 50 S10 | 0,64 | 72 | 35 AS | 6,5 | 250 |
| XXX | 1300 III<br>500 II | 1319 A6 | 538 S7 | 94 S2 | 29 S9 | 0,34 | 96 | 45 ES | 6,4 | 300 |
| XXXI | 400 I<br>1000 II | 807 A6 | 81 S7 | 22 S2 | 33 S11 | 0,13 | 82 | 30 ES | 6,4 | 200 |
| XXXII | 1300 III<br>1000 II<br>200 I | 1960 A4a | 325 S8 | 451 S3 | 59 S11 | 0,3 | 80 | 35 AS | 6,6 | 250 |
| XXXIII | 1000 II<br>650 III | 1211 A5 | 295 S7 | — | — | — | 99 | 35 AS | 6,7 | 200 |
| XXXIV | 800 I<br>1000 II | 672 A5 | 134 S7 | 72 S2<br>268 S4<br>280 S6 | — | 0,62 | 52 | 35 ES | 6,4 | 230 |
| XXXV | 400 I<br>650 III | 1157 A5 | 65 S8 | — | 80 S9 | — | 107 | 25 ES | 6,5 | 280 |
| XXXVI | 1300 III | 1188 A4a | 377 S7 | — | 131 S9 | — | 101 | 35 ES | 6,4 | 260 |

gowych monoestru oksazolidyny, albo w przypadku, gdy z monoestrem oksazolidyny poddaje się reakcji mniej niż 100% molowych grup epoksydowych, wprowadza się w reakcję mieszaninę 40—60% wagowych żywicy epoksydowej, 20—45% wagowych monoestru oksazolidyny i 1—35% wagowych α, β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego, zaś ilość składników zawierających grupy aminowe dobiera się tak, aby produkt końcowy wykazywał teoretyczną liczbę aminową 35—130 mg KOH/g, korzystnie 70—120 mg KOH/g.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako N-2-hydroksyalkilooksazolidynę stosuje się produkt reakcji dwuetanoloaminy lub dwuizopropanoloaminy z formaldehydem.

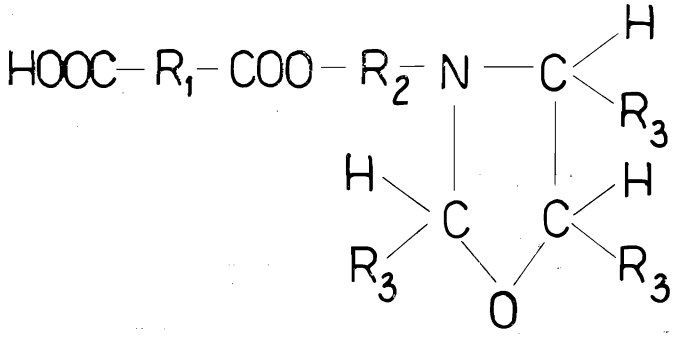
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako α, β-etylenowo nienasycony kwas jednokarboksylowy stosuje się monoestr kwasu dwukarboksylowego i (met)akrylanu hydroksyalkilowego.

4. Sposób wytwarzania lepiszcz na osnowie estrów żywic epoksydowych, rozcieńczalnych wodą po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu kwasami, **znamienny tym**, że grupy epoksydowe żywicy epoksydowej na osnowie bisfenolu A i/lub nowolaków fenolowych o równoważniku epoksydowym 160—700 w ilości od 30% do mniej niż 100% molowych poddaje się całkowicie reakcji w temperaturze 60—75°C w obecności obojętnego rozpuszczalnika z monoestrem tworzącego bezwodnik kwasu dwukarboksylowego i N-2-hydroksyalkilooksazolidyny, wykazującym ogólny wzór 1, w którym $R_1$ oznacza nienasycony lub nasycony, alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny rodnik węglowodorowy, $R_2$ oznacza prostołańcuchowy lub rozgałęziony rodnik alkilenowy o 2—4 atomach węgla, a $R_3$ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, przy czym wprowadza się w reakcję mieszaninę 40—70% wagowych żywicy epoksydowej, 5—45% wagowych monoestru oksazolidyny, 1—10% wagowych alifatycznych i/lub drugorzędowej aminy i ewentualnie 5—35% wagowych α, β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego, zaś ilość składników zawierających grupy aminowe dobiera się tak, aby produkt końcowy wykazywał teoretyczną liczbę aminową 35—130 mg KOH/g, korzystnie 70—120 mg KOH/g.

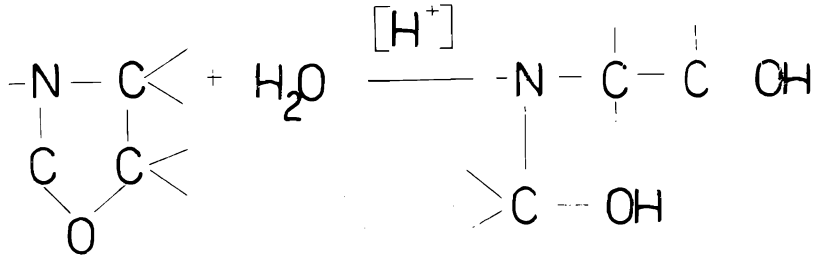
5. Sposób wytwarzania lepiszcz na osnowie estrów żywic epoksydowych, rozcieńczalnych wodą po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu kwasami, **znamienny tym**, że grupy epoksydowe żywicy epoksydowej na osnowie bisfenolu A i/lub nowolaków fenolowych o równoważniku epoksydowym 160—700 w ilości od 30% do mniej niż 100% molowych poddaje się całkowicie reakcji w temperaturze 60—75°C w obecności obojętnego rozpuszczalnika z monoestrem tworzącego bezwodnik kwasu dwukarboksylowego i N-2-hydroksyalkilooksazolidyny, wykazującym ogólny wzór 1, w którym $R_1$ oznacza nienasycony lub nasycony, alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny rodnik

węglowodorowy, $R_2$ oznacza prostołańcuchowy lub rozgałęziony rodnik alkilenowy o 2—4 atomach węgla, a $R_3$ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, przy czym wprowadza się w reakcję mieszaninę 45—70% wagowych żywicy epoksydowej, 10—50% wagowych monoestru oksazolidyny, 1—15% wagowych monoestru kwasu dwukarboksylowego i alkanoloaminy oraz ewentualnie 1—25% wagowych α,β-etylenowo nienasyconego kwasu jednokarboksylowego i/lub kwasu tłuszczowego i/lub 0,5—10% wagowych (cyklo)alifatycznego kwasu dwukarboksylowego, zaś ilość składników zawierających grupy aminowe dobiera się tak, aby produkt końcowy wykazywał teoretyczną liczbę aminową 35—130 mg KOH/g, korzystnie 70—120 mg KOH/g.





Wzór 1



Wzór 2

Wzór 3

Schemat

WZGraf. Z-d 2 — 712/86 — 80+16

Cena 100 zł