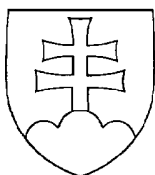


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

## PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

**279 801**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. 6:

**C 09D 5/44**  
**C 09D 5/02**  
**C 08K 5/09**  
**C 08G 59/40**

- (21) Číslo prihlášky: **1415-94**  
(22) Dátum podania: **27.05.93**  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **A 1122/92, A 2571/92**  
(32) Dátum priority: **29.05.92, 24.12.92**  
(33) Krajina priority: **AT, AT**  
(40) Dátum zverejnenia: **10.05.95**  
(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **13.04.99**  
(86) Číslo PCT: **PCT/AT93/00091, 27.05.93**

(73) Majiteľ patentu: **Vianova Resins Aktiengesellschaft, Werndorf, AT;**

(72) Pôvodca vynálezu: **Schipfer Rudolf, Dr., Graz, AT;**  
**Schmölzer Gerhard, Dr., Graz, AT;**  
**Urbano Edmund, Dr., Graz, AT;**

(54) Názov vynálezu: **Katalytické, kationové spojivo laku a spôsob jeho výroby**

(57) Anotácia:

Katalytické, kationové spojivo laku, po protonizácii riediteľné vodou, je zosieťované esterifikáciou a/alebo amidáciou, a/alebo uretanizáciou, a/alebo reakciou stabilných dvojitych väzieb a obsahuje soli bizmutu alifatických kyselín hydroxykarboxylových, výhodne soľ bizmutu kyseliny mliečnej a/alebo kyseliny dimetylol-propiónovej. Podstata spôsobu výroby tohto spojiva spočíva v tom, že sa pred pridaním vody soľ bizmutu pridáva pri teplote 60 °C až 80 °C v dávkach k protonizovanému roztoku spojiva a usadenina sa následne za miešania pri teplote 60 °C až 100 °C, výhodne 60 °C až 70 °C, viac než jednu hodinu, výhodne 4 až 8 hodín, homogenizuje.

## Oblasť techniky

Vynález sa týka katalytického, kationového spojiva laku po protonizácii riediteľného vodou, zosieťovaného esterifikáciou a/alebo amidáciou, a/alebo uretanizáciou, a/alebo reakciou stabilných dvojitych väzieb, na vytvorenie katodicky separovaných lakov na elektrické nanášanie kationového spojiva laku a spôsobu výroby tohto spojiva.

## Doterajší stav techniky

Kationové spojivá laku, ktoré sa používajú najmä na vytvorenie katodicky separovaných máčacích lakov v elektrickom poli, sa pri zvýšenej teplote vo svojej podstatnej časti zosieťujú esterifikáciou, amidizáciou, uretanizáciou alebo reakciou dvojitej väzby.

Je známe, že takéto zosieťovacie reakcie sa katalyzujú kovovými väzbami. Takáto katalýza je na vytvrdenie katodicky separovaných filmov laku prakticky vo všetkých prípadoch nutná na dosiahnutie vlastností požadovaných pri použití v priemysle.

Dôležitými v súčasnom čase v praxi používanými katalyzátormi sú olovené a zinkové zlúčeniny. Použitie toxických, prípadne ekologicky chýlostivých olovených alebo zinkových zlúčenín je však značne sťažené a ponuka takých substancií na použitie sa znižuje.

To zvlášť vytvára potrebu psychologicky a ekologicky priaznivých katalyzátorov, ktoré sa môžu použiť pri katodicky separovaných lakoch máčaných v elektrickom poli.

Je už dlho známe, že zlúčeniny bizmutu katalyzujú tvorbu uretanových štruktúr z izokyanátových a hydroxylových skupín. Pozri napríklad J. H. SAUNDERS a K. C. FRISCH, *Polyurethanes, Chemistry and Technology of High Polymers*, zväzok XVI, časť I, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, New York, Fourth Printing, júl 1967, strana 167.

Vo výpočte kovov vhodných na využitie pri elektricky máčaných lakoch sa bizmut uvádza napríklad v EP-A2-138193 a v EP-A1-0264834.

V EP-A2-138193 je opisované použitie soli, konkrétne acetátov, výhodne dvoch typov kovov, na zlepšenie rozpustnosti polymérov.

Podľa EP-A1-0264834 bolo docieľené rovnomerné rozdelenie kovových solí alebo organických kovových zlúčenín v mikročasticách polyméru buď impregnačným postupom polymerizáciou v prítomnosti uvedených kovových zlúčenín, alebo kopolymerizáciou etylénových nenasytených kovových zlúčenín.

Teoreticky je voľba zlúčenín bizmutu použiteľných pre laky máčané v elektrickom poli veľmi obmedzená. Ľahko použiteľné soli kyselín s dlhým reťazcom, ako je oktoát bizmutu alebo neodekanoát bizmutu, spôsobujú olejovitými vylúčeninami pri použití v kationovom spojive porušenie lakového filmu. Anorganické zlúčeniny bizmutu sú po zamiešaní do spojiva, prípadne do pigmentovej pasty len ťažko oddeliteľné a v tejto podobe sú katalyticky málo účinné.

## Podstata vynálezu

Prekvapivo sa zistilo, že kombinácie katodicky separovateľných spojív lakov so stanovenými soľami bizmutu

majú v podobe vhodne definovaných lakov výborné vlastnosti pri aplikácii a výborné vlastnosti filmu, a preto sa môže vypustiť použitie zlúčenín olova a zinku.

Podstata katalytického, po protonizácii vodou riediteľného, kationického spojiva laku, ktoré je zosieťované esterifikáciou a/alebo amidáciou, a/alebo uretanizáciou, a/alebo reakciou dvojitych väzieb spočíva podľa vynálezu v tom, že obsahuje soli bizmutu alifatických hydroxykarboxylových kyselín.

Vhodnou soľou bizmutu alifatických hydroxykarboxylových kyselín je mliečnan bizmutu a bizmutická soľ kyseliny dimetylolpropiónovej, to znamená kyseliny 2,2-bis-(hydroxymetyl)-propiónovej. Tieto zlúčeniny sa výborne znášajú s obvyklými kationovými spojivami, pričom obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok spojiva laku je 0,1 až 5,0 % hmotn., výhodne 0,5 až 3,0 % hmotn.

Soľ bizmutu kyseliny mliečnej a/alebo kyseliny dimetylolpropiónovej je rovnako vhodná na použitie spojiva laku ako pastovitej živice. Prítom obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok v spojive laku, je 0,5 až 25 % hmotn., výhodne 1,5 až 20 % hmotn.

Vynález sa ďalej týka spôsobu výroby katalyzovaného spojiva laku.

Spôsob výroby spojiva laku na báze soli bizmutu kyseliny mliečnej a/alebo kyseliny dimetylolpropiónovej spočíva v tom, že sa pred pridaním podstatného množstva vody, ako riedidla, pridá soľ bizmutu po dávkach pri teplote 60 °C až 80 °C k protonizovanému roztoku spojiva a následne sa usadenina niekoľko hodín, výhodne 4 až 8 hodín, za miešania pri teplote 60 °C až 100 °C, výhodne 60 °C až 70 °C, homogenizuje.

Spôsob výroby spojiva laku v podobe pastovitej živice spočíva v tom, že sa soľ bizmutu homogenizuje miešaním v miešačke pri teplote 30 °C až 60 °C počas 15 až 60 minút a následne sa počas 0,5 až 1,5 hodín homogenizuje v perlovom mlyne, prípadne za prítomnosti pigmentu.

Pri použití kyseliny mliečnej alebo kyseliny dimetylolpropiónovej, ako neutralizačného činidla pre kationové spojivo laku, sa môže miesto soli bizmutu použiť celkom alebo čiastočne zodpovedajúce množstvo oxidu, bizmutu alebo hydroxidu bizmutitého, pričom sa tvorí soľ bizmutu kyseliny mliečnej alebo kyseliny dimetylolpropiónovej.

Spojivá laku, ktoré sa môžu katalyzovať pomocou spôsobu podľa vynálezu, sú vo veľkom počte známe z literatúry. Bližšie objasnenie štruktúry a chemických pochodov pri týchto výrobkoch preto nie je nutné. Toto platí tiež pre definovanie, prípadne spracovanie vhodných pigmentových pást a lakov.

Ako pastovitá živica použiteľné kationové spojivo laku zosieťované esterifikáciou a/alebo amidáciou, a/alebo uretanizáciou, a/alebo reakciou dvojitej väzby bolo veľakrát opísané, napríklad v DE 2634211 C2, DE-OS-2634229, EP 107088 A1, EP 107089 A1, EP 107098 A1, EP 251772 A2, EP 336599 A2 a AT-PS 380 264.

Katalytické spojivá laku použiteľné ako pastovité živice sa podľa známeho postupu prevádzajú do vhodnej pigmentačnej pasty, ktorá sa kombinuje pri vytváraní katodicky separovaných lakov máčaných v elektrickom poli s ďalšími spojivami laku, pričom tieto majú chemickú štruktúru zhodnú alebo odlišnú od pastovitých živíc a eventuálne sa používajú disperzie.

## Priklady uskutočnenia vynálezu

Priklady objasňujú vynález, bez toho aby obmedzovali jeho rozsah. Všetky údaje sú uvedené v dieloch alebo percentách vzťahujúcich sa na hmotnostnú jednotku.

### Výroba komponentov spojiva

#### Základ živice B1

190 g bisfenolu-A-epoxidovej živice s epoxidovým ekvivalentom 190 a 1425 g bisfenolu-A-epoxidovej živice s epoxidovým ekvivalentom 475 sa rozpustí pri teplote 100 °C v 597 g etylenglykolmonoetyléru. Roztok sa ochladí na 60 °C a pridá sa 126 g dietanolaminu. Počas 2 hodín sa pomaly zvyšuje teplota na 80 °C. Nakoniec sa pridá 169 g dietylaminopropylaminu. Teplota sa počas dvoch hodín zvýši na 120 °C. Pri tejto teplote sa pridá 478 g glycidylesteru C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> terciárnej kyseliny monokarboxylovej, usadenina sa päť hodín pri teplote 130 °C mieša a nakoniec sa zriedi etylenglykolmonoetylérom na obsah pevných látok 65% hmotn. Živica má aminové číslo 91 mg hydroxidu draselného /g a hydroxylové číslo 265 mg hydroxidu draselného /g, vzťahujúc na pevné látky.

#### Základ živice B2

2g azobisisobutyronitrilu sa ohrevom rozpustí v 40 g izopropanolu. K čerstvému roztoku sa pri poklese teploty na cca 84°C pridá rovnomerne počas dvoch hodín zmes monomérov, pozostávajúcich z 20 g glycidylmetakrylátu, 20 g hydroxyetylmetakrylátu, 20 g metylmetakrylátu a 40 g 2-etylhexylakrylátu čerstvo rozpustených v 2 g azobisisobutyronitrilu. Reakčná zmes sa ďalšie tri hodiny za poklesu teploty mieša. Nakoniec sa k reakčnej hmote rýchlo pridá pri teplote 85 °C homogénny roztok 16 g diizopropanolaminu v 20 g etylenglykolmonobutyléru, usadenina sa ešte 2 hodiny pri teplote 90 °C mieša a produkt sa následne zriedi pri teplote 90 °C 13 g etylenglykolmonoetylmonoeetyléru a pri teplote 40 °C acetónom.

Živica má obsah pevných látok 57 % hmotn., aminové číslo 58 mg hydroxidu draselného/g a hydroxylové číslo 250 mg hydroxidu draselného/g, vzťahujúc na pevné látky.

#### Základ živice B3

570 g epoxidovej živice na báze bisfenolu A s epoxidovým ekvivalentom 190 a 317 g metoxypropanolu sa ohreje na 60 °C, počas dvoch hodín sa pridá zmes pozostávajúca zo 116 g etylhexylaminu a 163 g polymérneho amínu a reaguje na hodnotu MEQ až 2,06. Nakoniec sa pridá 1330 g 75 percentného roztoku epoxidovej živice na báze bisfenolu s epoxidovým ekvivalentom 475 v metoxypropanole. Ďalej sa pri teplote 60 °C počas jednej hodiny pridá roztok 189 g dietanolaminu v 176 g metoxypropanolu a nechá sa reagovať až na hodnotu MEQ 1,57. Po ďalšom pridaní roztoku 78 g dietylaminopropylaminu v 54 g metoxypropanole a počas jednej hodiny sa pri teplote 60 °C zreaguje až na hodnotu MEQ 1,46. Teplota sa zvýši na 90 °C a konečne počas ďalšej hodiny na 120 °C. Po dosiahnutí stanovenej viskozity sa zriedi metoxypropanolom na obsah pevných látok 65 % hmotn. Produkt má aminové číslo 117 mg hydroxidu draselného/g a hydroxylové číslo 323 mg hydroxidu draselného/g, vzťahujúc na pevné látky.

Polymérny amín sa vyrobí reakciou 1 mol dietyléntriáminu s 3,1 mol 2-etylhexylglycidyléru a 0,5 mol epoxidovej živice na báze bisfenolu A s epoxidovým ekvivalentom

190 v 80 percentnom roztoku metoxypropanolu. Produkt má viskozitu podľa DIN 53211 pri teplote 20 °C, 100 g živice a 30 g metoxypropanolu 60 až 80 s.

### Zosieťovací komponent VK 1

V reakčnej nádobe, ktorá je vybavená zariadením vhodným na azeotropný postup a klobúčkovou kolónou na oddelenie alkoholových komponentov vznikajúcich pri parciálnej esterifikácii, sa k zmesi zo 160 g (1 mol) dietylésteru kyseliny malónovej, 0,34 g (0,004 mol) piperidínu a 0,22 g (0,004 mol) 85 percentnej kyseliny mravečnej pridá v dávkach pri teplote 80 °C 29,7 g (0,9 mol) 91 percentného paraformaldehydu, pričom pri použití exotermnej reakcie sa neprekročí teplota 95 °C. Reakčná zmes sa pri 95 °C mieša, až sa paraformaldehyd celkom rozpustí. Teplota sa oddelením vody zvýši počas dvoch hodín na 110 °C. Po dosiahnutí teploty 110 °C sa benzínom s destilačným rozsahom 80 °C až 120 °C oddestiluje ako vedľajší produkt spravidla 9 g vody. Tento vedľajší produkt sa na záver oddeľí vo vákuu.

Po pridaní 22,8 g (0,3 mol) propylénglykolu-1,2 sa usadenina ohreje až na teplotu počiatku destilácie, to znamená na 140 °C až 150 °C. Pri zvyšujúcej sa teplote sa oddestiluje 27 dielov (0,6) mol etanolu. Produkt získaný po 30 min. pri teplote 120 °C má obsah pevných látok cca 92 % hmotn., hydroxidové číslo pod 5 mg hydroxidu draselného/ g, číslo hraničnej viskozity cca 5,2 ml/g (20°C, dimetylformamid) a index lomu 1,4670.

### Zosieťovací komponent VK 2

Reakčný produkt 134 g (1 mol) trimetylolpropánu s 851 g (2,8 mol) toluylendiizokyanátu čiastočne blokovaného 2-etylhexanolom v 70 percentnom roztoku dietylenglykoldimetyléru.

### Zosieťovací komponent VK 3

Ku 134 g (1 mol) trimetylolpropánu sa pridá 160 g (1 mol) dietylésteru kyseliny malónovej a ohreje sa na teplotu počiatku destilácie, to znamená na cca 140 °C až 150 °C. Pri vzrastajúcej teplote až na 180 °C sa oddestiluje 46 g (1 mol) etanolu. Po ukončenej reakcii sa zriedi 128 g dietylenglykoldimetyléru a ochladí sa na 60 °C. Nakoniec sa počas 4 hodín pridá 264 g (1 mol) reakčného produktu z 1 molu toluylendiizokyanátu a 1 molu etylenglykolmonoeetyléru a reaguje pri 60°C na obsah NCO pod 0,02 miliekvivalentov na gram skúšky.

Získaný produkt má po 30 minútach, pri 120 °C obsah pevných látok 80 ± 2% hmotn., viskozitu podľa metódy GARDNER – HOLD (10 g produktu a 2 g dietylenglykoldimetyléru) K a index lomu 1,4960.

### Pastovitá živica P1

(podľa príkladu 2 podľa AT-PS 380 264)

V reakčnej nádrži vybavenej miešačkou, teplomerom, prídavnou nálievkou, vodným odlučovačom a spätným chladičom, zreaguje 320 dielov epoxidovej živice na základe polypropylénglykolu pri 75 °C až 80 °C so 134 dielmi masťného amínu a 52 dielmi dietylaminopropylaminu až na nulovú hodnotu epoxidu. Po pridaní 30 dielov 91 percentného paraformaldehydu sa benzínom s destilačným rozsahom 80 °C až 120 °C azeotropne oddeľí 19 dielov reakčnej vody. Vedľajší produkt sa oddestiluje vo vákuu.

## Pastovitá živica P2

(podľa príkladu 1 z EP 0107098 B1)

302 dielov reakčného produktu, vzniknutého reakciou 286 dielov dimerizovanej mastnej kyseliny so 127 dielmi dimetylaminopropylaminu a 209 dielov 2-butoxyetanolu počas cca 2 hodín pri teplote 135 °C až 140 °C a s odstránením prebytočného amínu vo vákuu, sa ohreje vo vhodnej reakčnej nádobe na teplotu 50 °C. Po prídavku 90 dielov 88 percentnej kyseliny mliečnej sa počas cca 15 minút udržuje teplota 55 °C až 65 °C. Tento postup sa po prídavku 72 dielov deionizovanej vody opakuje. Nakoniec sa pridá 128 dielov butylglycidyléteru. Usadenina sa ešte dve hodiny udržuje na teplote 75 °C až 85 °C. Reakčný produkt obsahuje cca 62 % hmotn. tuhých látok.

## Výroba zlúčenín bizmutu

## a) mravčan bizmutu:

466 dielov (1 mol) oxidu bizmutu,  
379 dielov (7 mol) 85 percentného roztoku kyseliny mravečnej vo vode,

1126 dielov vody,

## b) octan bizmutu:

466 dielov (1 mol) oxidu bizmutu,  
420 dielov (7 mol) kyseliny octovej,

1332 dielov vody,

## c) mliečnan bizmutu:

466 dielov (1 mol) oxidu bizmutu,  
901 dielov (7 mol) 70 % roztoku kyseliny mliečnej vo vode

## d) dimetylpropionát bizmutu:

466 dielov (1 mol) oxidu bizmutu,  
938 dielov (7 mol) kyseliny dimetylpropionovej

2154 dielov vody,

## e) salicylát bizmutu:

466 dielov (1 mol) oxidu bizmutu,  
966 dielov (7 mol) kyseliny salicylovej,

2135 dielov vody.

Deionizovaná voda a kyselina sa ohrejú na 70 °C. Za miešania sa v dávkach pridáva obvyklý oxid bizmutičitý. Po ďalších 6 hodinách miešania pri teplote 70 °C sa usadenina ochladí na cca 20 °C.

## Príklady 1 až 13

## Výroba a skúšanie katalytických lakových systémov

Príklady 1 až 9 a 11 až 13 (tabuľka 1) obsahujú kombinácie spojív s rôznymi soľami bizmutu. V príklade 10 je na porovnanie uvedený zodpovedajúci olovený katalyzátor (oktoat olova) podľa stavu techniky.

Komponenty spojiva sa pri 60 °C zmiešajú v pomere 70 dielov základu živice a 30 dielov zosieťovacieho komponentu, vzťahujúc na tuhé substancie. Nakoniec sa pridá kyselina, pričom bolo pokusne stanovené množstvo potrebné ako neutralizačný prostriedok na dosiahnutie výbornej rozpustnosti vo vode. Vykoná sa ohrev na 70 °C a počas 2 hodín sa v dávkach za miešania pridáva zlúčenina bizmutu. Nakoniec sa ešte 6 hodín pri teplote 60 °C až 70 °C mieša a zriedi sa metoxypropanolom na 65 % hmotn. pevných látok.

V príkladoch 1, prípadne 6 sa pridávajú kombinácie spojív obvyklého oxidu bizmutu, prípadne hydroxidu bizmutu neutralizovaných kyselinou mliečnou miesto laktátu bizmutu.

Na preskúšanie požadovaného homogénneho a stabilného rozdelenia sa produkty ďalej zriedia metoxypropano-

lom na 50% hmotn. pevných látok. Po 24 hodinách sa posudzuje vytvorenie sedimentu.

Pomocou produktov podľa príkladu 1 až 13 sa vyrobí obvyklým postupom vhodným formovaním 100 dielov spojiva, 39,5 dielov oxidu titánu, 0,5 dielov farebných sádzi pigmentačnej látky s 18 % hmotn. pevnej fázy. Z týchto lakov sa na zinkovaný, fosfátovaný plech katodicky separuje film s hrúbkou suchého filmu  $20 \pm 2 \mu\text{m}$  a vypaľuje sa 20 minút pri teplotách 160 °C, 170 °C a 180 °C.

Pri skúšaní odolnosti vypaľovacieho filmu proti acetónu sa na lakový film položí chumáč vaty nasýtený acetónom a stanoví sa čas, po ktorom sa môže film poškodiť pri škrabaní nechtom.

Skúška rázovej pevnosti filmu sa vykoná podľa Erichsen.

Odolnosť filmu proti korózii sa stanoví testom v soľnej hmle.

Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 2.

Tabuľka 1

| por. č. | Základ živice | hľadisko | kyselina         | kovová zlúčenina         | obsah kovu v % hmot. 1) | zlučiteľnosť po 24 hodinách |
|---------|---------------|----------|------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1.      | B 3           | VK 3     | kyselina mliečna | oxid bizmutu             | 1,5                     | v poriadku                  |
| 2.      | B 3           | VK 2     | kyselina mliečna | mliečnan bizmutu         | 1,5                     | v poriadku                  |
| 3.      | B 1           | VK 2     | kyselina octová  | octan bizmutu            | 1,5                     | sediment                    |
| 4.      | B 3           | VK 3     | kyselina octová  | mravčan bizmutu          | 1,5                     | sediment                    |
| 5.      | B 3           | VK 3     | kyselina mliečna | dimetylpropionát bizmutu | 1,5                     | v poriadku                  |
| 6.      | B 2           | VK 2     | kyselina mliečna | hydroxid bizmutu         | 1,5                     | v poriadku                  |
| 7.      | B 3           | VK 3     | kyselina mliečna | salicylát bizmutu        | 1,5                     | sediment                    |
| 8.      | B 1           | VK 1     | kyselina mliečna | dimetylpropionát bizmutu | 1,5                     | v poriadku                  |
| 9.      | B 1           | VK 2     | kyselina mliečna | mliečnan bizmutu         | 1,5                     | v poriadku                  |
| 10.     | B 1           | VK 1     | kyselina mravčia | oktoat olova             | 1,5                     | v poriadku                  |
| 11.     | B 3           | VK 2     | kyselina mliečna | mliečnan bizmutu         | 0,15                    | v poriadku                  |
| 12.     | B 1           | VK 2     | kyselina mliečna | mliečnan bizmutu         | 3,0                     | v poriadku                  |
| 13.     | B 1           | VK 1     | kyselina mliečna | dimetylpropionát bizmutu | 5,0                     | v poriadku                  |

1) vzťahujúci sa na obsah pevných látok v celom spojive laku

Tabuľka 2

| por. č. | test acetónom (sekunda) |        |        | rázová húževnatosť (libra) |        |        | test voľnou hmotou (hodiny) |        |        |
|---------|-------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|-----------------------------|--------|--------|
|         | 160 °C                  | 170 °C | 180 °C | 160 °C                     | 170 °C | 180 °C | 160 °C                      | 170 °C | 180 °C |
| 1.      | 20                      | 80     | 150    | 5                          | 40     | 80     | 500                         | 1000   | 1000   |
| 2.      | 60                      | 180    | 180    | 10                         | 80     | 80     | 800                         | 1000   | 1000   |
| 3.      | 1                       | 1      | 10     | 5                          | 5      | 10     | 300                         | 300    | 300    |
| 4.      | 5                       | 5      | 10     | 5                          | 5      | 20     | 300                         | 300    | 300    |
| 5.      | 50                      | 180    | 180    | 10                         | 80     | 80     | 800                         | 1000   | 1000   |
| 6.      | 10                      | 60     | 160    | 5                          | 30     | 80     | 800                         | 1000   | 1000   |
| 7.      | 1                       | 1      | 10     | 5                          | 5      | 5      | 300                         | 300    | 300    |
| 8.      | 20                      | 60     | 180    | 80                         | 80     | 80     | 500                         | 1000   | 1000   |
| 9.      | 120                     | 180    | 180    | 80                         | 80     | 80     | 800                         | 1000   | 1000   |
| 10.     | 50                      | 120    | 180    | 5                          | 60     | 80     | 500                         | 1000   | 1000   |
| 11.     | 5                       | 5      | 60     | 5                          | 5      | 80     | 300                         | 500    | 1000   |
| 12.     | 160                     | 180    | 180    | 80                         | 80     | 80     | 1000                        | 1000   | 1000   |
| 13.     | 180                     | 180    | 180    | 80                         | 80     | 80     | 1000                        | 1000   | 1000   |

## Príklady 14 až 17

Výroba a skúšanie katalytických systémov lakov pri použití katalytických pastovitých živíc.

## Výroba roztoku spojiva

Pri teplote 60 °C sa zmieša 70 dielov základu živice B1 a 30 dielov zosieťovacích komponentov VK 2 (vzťahujúci sa na pevné látky). Po neutralizácii 45 mmol kyseliny mliečnej na 100 g pevných súčastí spojiva sa riedi deionizovanou vodou na 15 percentný obsah pevných látok.

## Príklad 14

275 dielov pastovitej živice P 1 sa zmieša na miešačke počas 30 minút pri teplote cca 50 °C s 22,7 dielmi kyseliny mliečnej a 56 dielmi oxidu bizmutu a jednu hodinu sa trie v perlovom mlyne. Obsah bizmutu, vzťahujúceho sa k obsahu pevných látok v pastovitej živici P1, je 18,0 % hmotn.

Následne sa zmes zriedi 1552 dielmi vody. Po pridaní 16 dielov farebných sadzí a 1584 dielov oxidu titánu sa zmes ešte 1 hodinu trie v perlovom mlyne. 636 dielov tejto pigmentovej pasty sa disperguje do 4364 dielov opísaného roztoku spojiva. Pigmentovaný lak obsahuje cca 18 % hmotn. pevných látok. Obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok výsledného spojiva laku je 1,4 % hmotn.

## Príklad 15

Pri teplote 45 °C sa zmieša počas 30 minút na miešačke 458 dielov pastovitej živice s 231 dielmi dimetylolpropionátu bizmutu s obsahom kovu 12 % hmotn. Obsah bizmutu vzťahujúci sa na obsah pevných látok v pastovitej živici P2 je 10 % hmotn.

Potom sa zmes zriedi 1193 dielmi vody. Po pridaní 16 dielov farebných sadzí a 1601 dielov oxidu titánu sa zmes ešte 30 minút mieša v miešačke a jednu hodinu sa trie v perlovom mlyne. 636 dielov tejto pigmentovej pasty sa disperguje v 4364 dieloch opísaného roztoku spojiva. Pigmentovaný lak obsahuje 18 % hmotn. pevných látok. Obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok v spojive laku je 25 % hmotn.

## Príklad 16

Pri teplote 50 °C sa v miešačke počas 30 minút mieša 275 dielov pastovitej živice P1 so 60,0 dielmi kyseliny mliečnej a 77 dielov oxidu bizmutu a jednu hodinu sa trie v perlovom mlyne. Obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok pastovitej živice P1 je 25 % hmotn.

Následne sa zmes zriedi 1537 dielmi vody. Po pridaní 16 dielov farebných sadzí a 1584 dielov oxidu titánu sa zmes ešte jednu hodinu trie na perlovom mlyne. 636 dielov tejto pigmentovej pasty sa disperguje v 4364 dieloch opísaného roztoku spojiva. Pigmentovaný lak obsahuje cca 18 % hmotn. pevných látok. Obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok spojiva laku je 1,4 % hmotn. bizmutu.

## Príklad 17

Pri teplote 45 °C sa počas 30 minút mieša v miešačke 458 dielov pastovitej živice s 12 dielmi dimetylolpropionátu bizmutu s obsahom kovu 12 %. Obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok v pastovitej živici P2 je 0,5 % hmotn.

Potom sa zmes riedi 1193 dielmi vody. Po pridaní 16 dielov farebných sadzí a 1601 dielov oxidu titánu sa zmes ešte 30 minút mieša v miešačke a jednu hodinu sa trie v perlovom mlyne. 636 dielov tejto pigmentovej pasty sa disperguje v 4364 dieloch opísaného roztoku spojiva. Pigmentovaný lak obsahuje 18 % hmotn. pevných látok. Ob-

sah bizmutu vzťahujúci sa na obsah pevných látok v konečnom spojive laku je 0,15 % hmotn.

Technické skúšanie laku sa vykonávalo rovnakým postupom ako v príklade 1 až 13. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 3.

Tabuľka 3

| prí-<br>c. | acetónový test (sekunda) |        |        | rázová pevnosť (libra) |        |        | test soľnou hmlou (hodiny) |        |        |
|------------|--------------------------|--------|--------|------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
|            | 160 °C                   | 170 °C | 180 °C | 160 °C                 | 170 °C | 180 °C | 160 °C                     | 170 °C | 180 °C |
| 14.        | 30                       | 150    | >180   | 5                      | 60     | >80    | 300                        | 1000   | >1000  |
| 15.        | 50                       | >180   | >180   | 20                     | >80    | >80    | 500                        | >1000  | >1000  |
| 16.        | 120                      | >130   | >180   | 60                     | >80    | >80    | 1000                       | >1000  | >1000  |
| 17.        | 5                        | 20     | 150    | 5                      | 5      | >80    | 300                        | 500    | 1000   |

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalytické kationové spojivo laku, po protonizácii riediteľné vodou, zosieťované esterifikáciou a/alebo amidáciou, a/alebo uretanizáciou, a/alebo reakciou stabilných dvojitych väzieb, na vytvorenie katodicky separovaných lakov na elektrické nanášanie, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že obsahuje soli bizmutu alifatických hydroxykarboxylových kyselín.

2. Spojivo podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že soľou bizmutu alifatickej hydroxykarboxylovej kyseliny je soľ bizmutu kyseliny mliečnej a/alebo kyseliny dimetylolpropionovej, pričom obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok v spojive laku, je 0,1 až 5,0 % hmotn., výhodne 0,5 až 3,0 % hmotn.

3. Spojivo podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že soľou bizmutu alifatickej kyseliny hydroxykarboxylovej je na použitie ako pastovitá živica soľ bizmutu kyseliny mliečnej a/alebo kyseliny dimetylolpropionovej, pričom obsah bizmutu, vzťahujúci sa na obsah pevných látok v spojive laku, je 0,5 až 25 % hmotn., výhodne 1,5 až 20 % hmotn.

4. Spôsob výroby spojiva laku podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa pred pridaním vody soľ bizmutu pridáva pri teplote 60 °C až 80 °C v dávkach k protonizovanému roztoku spojiva a usadenina sa následne za miešania pri teplote 60°C až 100 °C, výhodne 60 °C až 70 °C viac než jednu hodinu, výhodne 4 až 8 hodín, homogenizuje.

5. Spôsob výroby spojiva laku podľa nároku 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa soľ bizmutu v spojive laku použiteľnom ako pastovitá živica homogenizuje miešaním pri teplote 30 °C až 60 °C počas 15 až 60 minút a následne sa počas 0,5 až 1,5 hodín homogenizuje, prípadne za prítomnosti pigmentu.

6. Spôsob výroby spojiva laku podľa nárokov 4 a 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa pri použití kyseliny mliečnej alebo kyseliny dimetylpropionovej na neutralizáciu spojiva laku homogenizuje celkom alebo čiastočne zodpovedajúce množstvo oxidu bizmutu alebo hydroxidu bizmutu, pričom sa tvorí soľ bizmutu kyseliny mliečnej alebo kyseliny dimetylpropionovej.