



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.07.1967 (P. 121702)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1974

Kl. 22f,1/64

MKF C09c 1/64

Twórcy wynalazku: Miklos Namska, Mihaly Schütz, Ferenz Kentra

Uprawniony z patentu: Chemolimpex Magyar Vegyiáru Külkereskedelmi
Vallalat, Budapest (Węgry)

Sposób wytwarzania zdolnych do dyspersji w wodzie pigmentowych past glinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zdolnych do dyspersji w wodzie pigmentowych past glinowych, trwałych i reaktywnych. Pasty te stosowane są zwłaszcza w procesach chemicznych prowadzonych w środowiskach wodnych i związanych z wydzielaniem wodoru. Do wytwarzania gazobetonu, albo podobnych zapraw gąbczastych lub pianek z tworzyw sztucznych pożądane jest, aby powierzchnia ziaren glinu była zwilżana dobrze i szybko. Właściwość ta stanowi zasadniczy warunek również we wszystkich innych dziedzinach, w których wykorzystuje się reakcje glinu z reagentami o odczynie kwaśnym albo alkalicznym. Jednocześnie należy mieć na uwadze możliwość trwałego i niepołączonego z utlenianiem się przechowywania pigmentu glinowego.

W znanych sposobach pastę wytwarza się przez mielenie składników w obecności organicznych rozpuszczalników, na przykład benzyny lakowej albo kwasu stearynowego, następnie miesza się te składniki z emulgatorem o odczynie alkalicznym lub obojętnym. Emulgator o odczynie alkalicznym służy do zemulgowania organicznego rozpuszczalnika w wodzie podczas stosowania produktu oraz do zmydlenia kwasu tłuszczowego otaczającego ziarna i do usunięcia tego kwasu z powierzchni metalu.

Wadą otrzymanej tym sposobem pigmentowej pasty glinowej, ze względu na obecność emulgatorów o odczynie alkalicznym, które łatwo reagują z glinem, jest to, że nie nadaje się do przechowywania.

2

Podczas przechowywania w produkcie zachodzi reakcja połączona z wydzielaniem gazu, który niszczy produkt. Natomiast emulgatory o odczynie obojętnym mogą, w czasie stosowania pigmentowej pasty glinowej, tylko powoli usuwać warstewkę kwasu tłuszczowego, otaczającą ziarna i w ten sposób hamują zapoczątkowanie reakcji prowadzącej do wydzielania gazu.

Inny znany sposób wytwarzania pigmentowej pasty glinowej polega na tym, że pigment glinowy miele się w środowisku wodnym, a następnie dysperguje się za pomocą odpowiednich emulgatorów w środowisku wodnym. W celu ochrony powierzchni metalu przed szkodliwymi wpływami wody w czasie przechowywania stosuje się dodatek inhibitorów.

Wadą tego sposobu jest to, że inhibitory, na przykład fosforany, borany, pochodne cukru itp., obniżają reaktywność ziaren glinu nie tylko w czasie przechowywania, lecz również podczas stosowania produktu. Tym samym utrudniają szybkie zainicjowanie reakcji glinu z pozostałymi reagentami.

Ponadto znany jest sposób wytwarzania suchego pigmentu glinowego w postaci proszku. W tym celu stosuje się dwie metody. Pierwsza z nich polega na mieleniu glinu na sucho w obecności kwasu tłuszczowego. Druga zaś na mieleniu pasty w obecności rozpuszczalnika, a następnie suszeniu.

Jednak w pierwszej metodzie tego sposobu, proces mielenia połączony jest z niebezpieczeństwem

pożaru i wybuchu na skutek piroforycznych właściwości pigmentu glinowego w postaci proszku. Ponadto produkt końcowy ulega zdyspersgowaniu w wodzie dopiero po usunięciu kwasu tłuszczowego w próżni. Jednakże proces ten również może prowadzić do eksplozji proszku.

W drugiej metodzie znanego sposobu konieczne jest usunięcie kwasu tłuszczowego przed użyciem pigmentu glinowego w postaci proszku, otrzymanego przez suszenie pasty, co stanowi niebezpieczną operację. Proszek glinowy zwłaszcza w nieobecności kwasu tłuszczowego ulega powolnemu utlenieniu podczas przechowywania, dzięki czemu stale obniża się w nim zawartość aktywnego metalu.

Z powodu wyżej wymienionych wad, pigmentowe pasty glinowe nie znajdują zastosowania do wytwarzania gazobetonu. W tym celu stosuje się natomiast suche pigmenty glinowe, których wytwarzanie i przechowywanie jest jednak połączone z innymi wyżej wymienionymi wadami.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania zdolnych do dyspersji w wodzie, trwałych pigmentowych past glinowych o zwiększonej reaktywności.

Sposób wytwarzania zdolnych do dyspersji w wodzie, pigmentowych past glinowych na drodze mielenia glinu w organicznym rozpuszczalniku według wynalazku polega na tym, że glin miele się w obecności sulfonowanych kwasów tłuszczowych lub alkoholi alifatycznych, sulfonianów alkilowych lub arylowych, sulfonianów alkanowych, zawierających rodniki estrowe, eterowe lub amidowe, jak również produktów kondensacji wyżej wymienionych substancji z tlenkiem etylenu lub propylenem, przy czym substancje, w obecności których miele się glin, stosuje się w ilości wynoszącej najwyżej 3 proc. w stosunku do substancji wyjściowej. Nadmiar stosowanych substancji wymywa się rozpuszczalnikiem organicznym, a otrzymaną masę zadaje się rozpuszczalnikiem w oleju obojętnym środkiem powierzchniowo-czynnym w ilości 1–6 proc. w stosunku do wymienionej masy.

Jako rozpuszczalnik w oleju niejonowy środek powierzchniowo-czynny stosuje się polieter alkilofenolu i alkoholu tłuszczowego wraz z zestryfikowanymi glikolem etylenu lub glikolem propylenem kwasami tłuszczowymi otrzymanymi z amidów pochodnych alkiloamin, lub też produkty kondensacji wymienionych grup substancji z tlenkiem etylenu lub propylenem.

W celu wytworzenia pasty masę pigmentową uprzednio potraktowaną środkiem zwilżającym o odczynie kwaśnym, przemywa się i traktuje emulgatorami niejonowymi o odczynie obojętnym albo ich mieszaninami, np. polisterem alkilofenolu i alkoholem alifatycznym kwasem tłuszczowym zestryfikowanym glikolem etylenowym albo glikolem propylenowym, amide pochodnym alkiloamin albo produktami kondensacji wymienionych związków z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenem. Jako emulgatory niejonowe, stosuje się emulgatory obniżające napięcie powierzchniowe wody w temp. 20°C co najmniej do wartości 30 dyn/cm.

Stwierdzono, że anionowe czynniki zwilżające, zawierające wolne grupy kwasowe, tworzą sole z metalicznym glinem na świeżo utworzonych

reaktywnych powierzchniach ziaren, powstałych podczas mielenia w środowisku rozpuszczalników organicznych oraz że otrzymane w ten sposób sole glinowe posiadają doskonałe właściwości zwilżające. Jeżeli mielenie glinu, służącego jako materiał wyjściowy, prowadzi się w typowym środowisku rozpuszczalników organicznych w obecności anionowo czynnego środka zwilżającego, zawierającego wolne grupy kwasowe, które stosuje się w nadmiarze, wówczas na skutek zachodzącej reakcji, na powierzchni ziaren glinu wytwarza się monolekularna warstewka powierzchniowa związku chemicznego. Wytworzona warstewka zapobiega utlenianiu powierzchni glinu podczas przechowywania i jednocześnie zapobiega obniżeniu jego aktywności, oraz podwyższa reaktywność produktu wytwarzanego sposobem według wynalazku. Dzięki temu pigmentowe pasty glinowe wytworzone sposobem według wynalazku można stosować w takich dziedzinach przemysłowych, w których pasty i proszki z pigmentów glinowych wytwarzane znanymi sposobami były nieprzydatne z powodu wyżej wymienionych wad.

Produkt wytworzony sposobem według wynalazku posiada liczne zalety techniczne i ekonomiczne w porównaniu z pigmentem glinowym w postaci proszku, wytworzonego na drodze suchego mielenia w obecności kwasu tłuszczowego. Spośród tych zalet na szczególną uwagę zasługują te, że można wyeliminować niebezpieczeństwo eksplozji przy wytwarzaniu i stosowaniu pasty z pigmentu glinowego. Pomija się bowiem proces usuwania kwasu tłuszczowego stwarzającego niebezpieczeństwo pożaru i eksplozji, który jest konieczny w przypadku stosowania suchych pigmentów glinowych w postaci proszków wytwarzanych sposobami znanymi, ze względu na podwyższenie reaktywności produktu. Ziarna pigmentowej pasty glinowej, wytworzonej sposobem według wynalazku oraz ewentualnie otrzymanego z niej proszku nie ulegają utlenieniu w czasie przechowywania, w związku z czym unika się strat zawartości aktywnego metalu. Pasta, wytwarzana sposobem według wynalazku, posiada ciężar objętościowy 1,4 g/cm³. Jej transport i posługiwanie się nią jest prostsze i łatwiejsze w porównaniu ze znanymi suchymi pigmentami o znacznie mniejszym ciężarze objętościowym (na przykład 0,15 g/cm³).

Pasta, wytworzona sposobem według wynalazku, posiada zalety również z punktu widzenia technologii jej stosowania. Mianowicie ulega zdyspersgowaniu w środowisku wodnym za pomocą mieszania ręcznego. Otrzymana w ten sposób, zawiesina glinu jest trwała w dowolnych rozcieńczeniach. Powierzchniowo czynna warstewka utworzona na powierzchni ziaren metalu w produkcie zapewnia szybkie zwilżenie powierzchni metalu oraz szybkie zapoczątkowanie reakcji. Szybkość wydzielania gazu podczas stosowania produktu można dowolnie regulować za pomocą wartości pH środowiska wodnego oraz za pomocą temperatury.

W sposobie według wynalazku, jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się najkorzystniej benzynę laktową, jednak można stosować również inne rozpuszczalniki organiczne, na przykład związki aromatyczne, estry, eter, ketony albo alkohole. Glin

stosowany jako substancja wyjściowa rozdrabnia się w młynie kulowym o znanej konstrukcji. Masę glinową otrzymaną po zakończeniu mielenia ewentualnie rozcieńcza się rozpuszczalnikiem stosowanym do mielenia, zawieszinę usuwa się z młyna, po czym — po przemyciu rozpuszczalnikiem organicznym ilość organicznego rozpuszczalnika względnie suchej substancji reguluje się za pomocą prasy filtracyjnej albo wirówki. Otrzymany filtrat można zawracać do ponownego wykorzystania w procesie produkcyjnym. Z otrzymanej masy w postaci placzka można wytwarzać proszek, przy czym nie dodaje się substancji powierzchniowo czynnej, lecz zawarty w nim rozpuszczalnik oddestylowuje się w typowym urządzeniu do destylacji próżniowej.

Sposób według wynalazku objaśniają bliżej poniższe przykłady.

Przykład I. Mieszaninę zawierającą 100 kg grubo mielonej folii glinowej, 100 kg benzyny lakowej, 2 kg produktu reakcji tlenu etylenu z kwasem sulfonowym otrzymanym z alkoholu alifatycznego miele się w ciągu 8 godzin w młynie kulowym. Otrzymaną masę rozcieńcza się za pomocą 200 kg benzyny lakowej i z kolei przesącza się na prasie filtracyjnej aż do uzyskania 80 proc. zawartości suchej substancji. Otrzymany w ten sposób plasek filtracyjny poddaje się następnie dalszej przeróbce.

W celu wytworzenia pasty 100 kg placzka filtracyjnego, 19 kg benzyny lakowej i 4 kg eteru izotrójdekanołopoliglikolowego miesza się razem z typowym mieszalniku w ciągu 30 minut, otrzymując gotową pastę. Ewentualnie z placzka filtracyjnego wytwarza się proszek. W celu otrzymania proszku plasek filtracyjny zawierający około 80 proc. suchej substancji, destyluje się w suszarce płytowej pod próżnią, po czym chłodzi i przesiewa przez sito o oczkach 250.

Przykład II. Mieszaninę zawierającą 100 kg proszku glinowego, 100 kg ksylenu i 2 kg kwasu dodecylobenzenosulfonowego poddaje się przeróbce w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I. Pastę wytwarza się ze 100 kg placzka filtracyjnego, 17 kg ksylenu, 6 kg obojętnego estru po-

liglikolowego. Z placzka filtracyjnego ewentualnie otrzymuje się produkt w postaci proszku, postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I.

Przykład III. Z mieszaniny złożonej ze 100 kg grubo mielonej folii glinowej, 100 kg benzyny lakowej i 2 kg sulfoniātu alkiloakrylowego wytwarza się plasek filtracyjny i w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, otrzymuje się gotową pastę, ze 100 kg placzka filtracyjnego, 10 kg benzyny lakowej i 4 kg eteru alkilofenolopoliglikolowego. Plasek filtracyjny ewentualnie przerabia się na proszek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zdolnych do dyspersji w wodzie, pigmentowych past glinowych na drodze mielenia glinu w organicznym rozpuszczalniku, **znamienny tym**, że glin miele się w obecności sulfonowanych kwasów tłuszczowych lub alkoholi alifatycznych, sulfonianów alkilowych lub arylowych, sulfonianów alkanowych, zawierających rodniki estrowe, eterowe lub amidowe, jak również produktów kondensacji wyżej wymienionych substancji z tlenkiem etylenu lub propylenu, przy czym substancje w obecności których miele się glin stosuje się w ilości wynoszącej najwyżej 3 proc. w stosunku do substancji wyjściowej, po czym nadmiar stosowanych substancji wymywa się rozpuszczalnikiem organicznym, a otrzymaną masę zadaje się rozpuszczalnikiem w oleju obojętnym środkiem powierzchniowo-czynnym w ilości 1-6 proc. w stosunku do wymienionej masy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalny w oleju, niejowym środek powierzchniowo-czynny stosuje się polieter alkilofenolu i alkoholu tłuszczowego wraz z zestryfikowanymi glikolem etylenu lub glikolem propylenu kwasami tłuszczowymi, otrzymanymi z amidów pochodnych alkiloamin, lub też produkty kondensacji wymienionych substancji z tlenkiem etylenu lub propylenu, jak również produkty uzyskane na drodze kondensacji wymienionych substancji.