



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

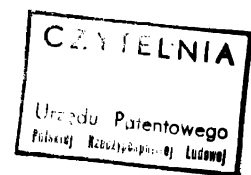
Int. Cl.³ C08J 5/00
B01J 19/02

Zgłoszono: 17.11.78 (P. 211050)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 08.10.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1983



Twórcy wynalazku: Tadeusz Śnieżek, Bronisław Dąbrowski, Jerzy Krynicki,
Gustaw Pilch, Andrzej Rapacz, Konstanty Petrykowski,
Zdzisław Maciejewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi „Legnica”,
Legnica (Polska)

Sposób wytwarzania antykorozyjnej wykładziny z elastomeru poliuretanowego w wannach elektrolitycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania antykorozyjnej wykładziny z elastomeru poliuretanowego w wannach elektrolitycznych, zabezpieczającą betonową lub z innego materiału ceramicznego wannę przed korozją gorącego elektrolitu a równocześnie eliminującą straty prądowe.

Znane są sposoby wytwarzania antykorozyjnych wykładzin do wanień przez nanoszenie na ich powierzchnię odpowiednich materiałów takich jak na przykład kitu kwasoodpornego a następnie wykładanie ich blachą z ołowiu utwardzonego antymonem, odporną na kwas siarkowy znajdujący się w elektrolicie. Ze względu na dość dobrą przewodność elektryczną blachy ołowianej istnieje niebezpieczeństwo powstawania zwarć a ponadto powstają duże straty prądowe, z tego też względu nie można szczelnie łączyć ze sobą wykładzin sąsiednich wanień, co powoduje przedostawanie się elektrolitu pod blachę i korozję betonu. Ze względu na przewodność elektryczną blachy należy dbać o dokładne wymiary elektrod, odstępy między ich krawędziami a powierzchnią blachy ołowianej i ostrożne manewrowanie elektrodami przy ich wymianie. Ponadto ołów przechodząc do elektrolitu zanieczyszcza miedź katodową. Dla uniknięcia tych niedogodności czyniono próby zamiany ołowiu gumą kwasoodporną co jest możliwe jedynie przy bardzo małych wannach, oraz tworzywami sztucznymi na przykład polichlorkiem winylowym, który ze względu na małą odporność temperaturową i inne wady nie przyjął się w większej skali. Polipropylen, polietylen i kopolimer akrylonitrylobutadienostyrenowy, zalecany jest przez firmę brytyjską BCR jako materiał do wykładania wanień. Były też próby zastosowania do wykładania wanień żywicy poliestrowej zbrojonej włóknem szklanym.

W znanych metodach stosowania tworzyw sztucznych do zabezpieczania wanień elektrolitycznych antykorozyjne wykładziny wytwarzano w ten sposób, że z prefabrykowanych płyt tłoczono żądane kształtki, względnie spawano obudowę wanny elektrolitycznej z elementów wytworzonych w przemyśle tworzyw sztucznych. W wielu wypadkach przy spawaniu wielkich elementów, pod wpływem temperatury następowały naprężenia doprowadzające do zniszczenia zabezpieczenia, bądź tłoczone na gorąco wielkogabarytowe kształtki wymagały specjalnego hartowania, względnie wygrzewania w wielkich komorach. Natomiast w narożach, w tym przypadku, powstawały zbyt cienkie wykładziny zabezpieczające beton.

Ogólną wadą znanych metod wytwarzania antykorozyjnych wykładzin z tworzyw sztucznych jest to, że elementy tworzywowe nie są związane z betonem wanny i każde najmniejsze uszkodzenie wykładziny umożliwia przedostanie się elektrolitu między wykładziną a beton wanny i natychmiastową korozję betonu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania antykorozyjnej wykładziny odpornej na działanie elektrolitu zawierającego 20% kwas siarkowy obok siarczanu miedzi, o dobrych własnościach fizykochemicznych w temperaturze do 353 K, nie przewodzącą prądu, odporną na uszkodzenia lub przebicia przez opadające elementy elektrod, o dobrym wydłużeniu przy zerwaniu, tworzącą zwartą całość z betonowym podłożem wanny, odporną na naprężenia wywołane zmianami temperatury oraz w wypadku uszkodzenia łatwą w naprawie.

Niespodziewanie stwierdzono, że wykładzinę z elastomeru poliuretanowego o żądanych własnościach można uzyskać przez reakcję stabilizowanego i trwałego podczas przechowywania prepolimeru, uzyskanego przez reakcję aromatycznych dwuizocyjanianów z wysokocząsteczkowymi, korzystnie z rozgałęzionymi polioli, odwodnionymi i zakwaszonymi do pH 4,5–6,5 przy pomocy bezwodnych kwasów mineralnych, chlorków kwasowych, tlenochlorków, takich jak: kwas siarkowy, kwasy chlorowcowodorowe, trójkwas fosforu, tlenochlorek fosforu, chlorek tionylu, chlorek siarczyny — zawierającego wolne grupy izocyjanianowe w ilości 15–75%, korzystnie 25–45% w przeliczeniu na wolny toluilenodwuiizocyjanian, ze składnikiem polioliowym otrzymanym przez zmieszanie liniowego polieteru na bazie dianu A (4,4'-dihydroksydwufenylopropan) i tlenków alkilenowych o liczbie hydroksylowej 100 mg KOH/g — 500 mg KOH/g, korzystnie 150 mg KOH/g — 300 mg KOH/g. Składnik polioliowy zawiera też 0,01–5% wagowych, korzystnie 0,1–2% wagowych aktywatora reakcji oraz katalizatorów cyno lub ołowioorganicznych, korzystnie tiocynoorganicznych, użytych w ilości 0,01–1 g na 100 g polieteru. Zadaniem aktywatora jest wiązanie jonów wodorowych stabilizujących prepolimer i umożliwienie prawidłowego działania katalizatorów metaloorganicznych i powstanie jakościowo dobrego elastomeru.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dobrym aktywatorem jest żywica dwuepoksydowa lub wielopaksydowa wbudowująca się następnie w elastomer i/lub sześciometylenocząteraminy, która po rozłożeniu i spełnieniu podstawowej funkcji, sieciuje pierścienie aryłowe. Do wytworzonej masy dodaje się rozdrobnionych materiałów kwasoodpornych, korzystnie takich jak mączka kwarcowa, bazaltowa, korund, szkło mielone, azbest w ilości 10–150% wagowych, korzystnie 50–100% wagowych w stosunku do użytych substancji organicznych elastomeru. Wypełniacze lepiej jest dodawać po zmieszaniu składnika polioliowego z prepolimerem, ponieważ dodane do polioliu sedymentują i wymagają dobrego wymieszania przed użyciem. Składnik polioliowy miesza się z prepolimerem w takich stosunkach, aby na jedną grupę hydroksylową przypadała jedna grupa izocyjanianowa $\pm 5\%$. Po wymieszaniu obu składników i dodaniu wypełniaczy, jednorodną masą nanosi się pędzlem, szpachlą lub natryskiem na suchą powierzchnię zabezpieczanej wanny, uzyskując powłokę o grubości do 4 mm. Po 3–25 minutach powłoka zestala się i operację powtarza się do uzyskania elastomeru poliuretanowego 6–15 mm, korzystnie 8–12 mm grubość 6–8 mm na bokach wanny i 8–12 na dnie wanny. W celu zabezpieczenia dna wanny przed przebiciem opadających elementów elektrod, między dwie warstwy elastomeru poliuretanowego, głównie na dnie układa się obok siebie płytki, korzystnie z ołowiu, kwasoodpornych metali, szkła, porcelany, polipropylenu, polietylenu lub maty szklanej i zalewa się następną warstwą elastomeru poliuretanowego. Płytki wzmacniające układa się obok siebie w odstępach 5–6 mm a ich wymiary powinny wynosić 2–4 dm² i grubość 5–10 mm.

Wytworzona sposobem według wynalazku wykładzina (po 24 godzinach) posiada następujące własności fizykochemiczne: wytrzymałość na rozrywanie powyżej 3000 KN/m², wytrzymałość na rozdzielanie powyżej 5000 KN/m², wydłużenie względne przy rozrywaniu powyżej 50%, dobrą odporność na elektrolit zawierający 20% kwas siarkowy, roztwór siarczanu miedzi i innych metali ciężkich, w temperaturze do 353 K.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do pojemnika 750 ml zaopatrzonego w mieszadło szybkoobrotowe, wprowadza się 100 g składnika polioliowego otrzymanego z dianu A i tlenku etylenu o liczbie hydroksylowej 277 mg KOH/g, oczyszczonego i odwodnionego poniżej 0,1% wagowych wilgoci, zawierającego 0,1 g katalizatora tiocynoorganicznego — Ergoterm BTGO (butylotiocynoglikol) oraz aktywatora 0,2 g sześciometylenocząteraminy i całość miesza się przez 1–2 minuty i następnie wprowadza się 145 g stabilizowanego prepolimeru zawierającego wolne grupy izocyjanianowe w ilości 30% w przeliczeniu na wolny toluilenodwuiizocyjanian, otrzymany przez wstępną poliaddycję toluilenodwuiizocyjanianu zawierającego 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6 z polieterem otrzymanym z gliceryny, tlenku propylenowego a następnie łańcuch zakończono 10% wagową ilością tlenku etylenu i uzyskano polieter o liczbie hydroksylowej 55 mg KOH/g, rozgałęziony i z końcowymi grupami hydroksylowymi I — rzędownymi. Polieter ten oczyszczono, odwodniono i zakwaszono bezwodnym kwasem siarkowym do uzyskania pH 5. Proces wstępnej poliaddycji prowadzono wkraplając w temperaturze 310–325 K polieter do dwuizocyjanianu, do uzyskania prepolimeru o 30% wolnych grup izocyjanianowych w przeliczeniu na toluilenodwuiizocyjanian. Po wymieszaniu składnika polioliowego z prepolimerem dodaje się 100 g suchej mączki kwarcowej, 100 g mielonego szkła, miesza 1 minutę i uzyskaną masę nanosi pędzlem na suche podłoże wanny. Po 20–25 minutach przy temperaturze otoczenia 300 K, uzyskuje się zestalony

elastomer poliuretanowy dobrze związany z podłożem wanny i łatwo wiążący się z następnymi warstwami elastomeru, dając powierzchnię bezstykowo zabezpieczoną, która po 24 godzinach posiada wytrzymałość na rozrywanie powyżej 7500 KN/m^2 , wytrzymałość na rozdzielanie 3500 KN/m^2 , wydłużenie względne powyżej 50%, wydłużenie trwałe po rozerwaniu poniżej 4% i twardość w skali Shorea 95° .

Przykład II. Do mieszalnika jak w przykładzie I wprowadza się 200 g polieteru uzyskanego z dianu A i tlenku propylenowego, którego łańcuchy zakończono tlenkiem etylenowym, o liczbie hydroksylowej 250 mg KOH/g, 0,3 g katalizatora Ergotermu BTGO i 0,1 g octanu ołowiu, 5 g żywicy dwuepoksydowej uzyskanej z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym, 0,1 g sześciometylenoczteroaminy, mieszając wprowadza się 200 g prepolimeru zawierającego 40% wolnych grup izocyjanianowych w przeliczeniu na toluilenodwuiizocyjanian a uzyskanego przez wprowadzenie do mieszaniny 100 g toluilenodwuiizocyjanianu (zawierającego 80% izomeru 2,4) i 50 g 4,4'-dwufenylometanodwuiizocyjanianu, polieteru powstałego z gliceryny i tlenku propylenowego o liczbie hydroksylowej 60 mg KOH/g, następnie oczyszczonego oraz odwodnionego do 0,1% wagowego wilgoci i zakwaszonego do pH 5,8 przy pomocy tlenochloru fosforu i chloru tionylu. Po zmieszaniu składnika polioliowego i prepolimeru, wprowadza się 100 g mączki kwarcowej, 100 g korundu i 100 g pyłu azbestowego, miesza 2 minuty i nanosi szpachlą lub pędzlem na suchą powierzchnię wanny, układając na warstwie elastomeru dobrze przyklepionej do podłoża płytki wzmacniające: ceramiczne, tworzywowe lub z kwasoodpornych metali a następnie przykrywa te płytki tą samą masą. Uzyskana powłoka zabezpieczająca posiada analogiczne własności jak w przykładzie I.

Przykład III. Surowce ciekłe przygotowane jak w przykładzie II miesza się z mniejszą ilością materiałów sypkich (mączki kwarcowej 200 g) i taką masą natryskuje suchą powierzchnię wanny elektrolitycznej przy pomocy aparatu hydrodynamicznego, zabezpieczając też zewnętrzną stronę wanny warstwą 0,2–0,3 mm. Natryskując masę aparatem, uzyskuje się gładką powierzchnię bez por i tym samym warstwa zabezpieczająca elastomeru może posiadać zaledwie 3–4 mm grubości. Własności fizykochemiczne powłoki są nieco lepsze w porównaniu z przykładem II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania antykorozyjnej wykładziny z elastomeru poliuretanowego w wannach elektrolitycznych odporną na kwas siarkowy i warunki eksploatacyjne elektrolizera w zakresie do 353 K przez zabezpieczenie materiału ceramicznego lub betonowego przy pomocy wykładziny z tego tworzywa. **znamienny tym**, że stabilizowany prepolimer — uzyskany przez reakcję aromatycznych dwuiizocyjanianów z wysokocząsteczkowymi, korzystnie z rozgałęzionymi polioli, odwodnionymi i zakwaszonymi do pH 4,5–6,5 przy pomocy bezwodnych kwasów mineralnych, chlorków kwasowych, tlenochlorków, takich jak: kwas siarkowy, kwasy chlorowcowodorowe, trój- i pięciochlorek fosforu, tlenochlorek fosforu, chlorek tionylu, chlorek siarczyny — zawierający wolne grupy izocyjanianowe w ilości 15–75%, korzystnie 25–45% w przeliczeniu na wolny toluilenodwuiizocyjanian, poddaje się reakcji ze składnikiem polioliowym otrzymanym przez zmieszanie liniowego polieteru na bazie dianu A (4,4'-dihydroksydwufenylopropan) i tlenków alkenowych o liczbie hydroksylowej 100 mg KOH/g — 500 mg KOH/g, korzystnie 150 mg KOH/g — 300 mg KOH/g, z aktywatorem reakcji która jest sześciometylenoczteroamina i/lub związek zawierający dwie grupy lub więcej grup epoksydowych, użytych w ilości 0,01–5% wagowych, korzystnie 0,1–2% wagowych, z katalizatorem cyno- lub ołowioorganicznym, korzystnie tiocynoorganicznym użytym w ilości 0,01–1 g na 100 g polieteru, uważając ażeby w mieszaninie na jedną grupę hydroksylową przypadała jedna grupa izocyjanianowa $\pm 5\%$ a po uzyskaniu jednorodnej masy dodaje się kwasoodporny wypełniacz w ilości 10–150% wagowych, korzystnie 50–100% wagowych w przeliczeniu na sumę związków organicznych a następnie otrzymany produkt nanosi się na suche podłoże wanny elektrolitycznej znanymi metodami jak natrysk, powlekanie, malowanie pędzlem i pozostawia do zestalenia w ciągu 3–25 minut w zależności od ilości katalizatora, temperatury otoczenia, jakości użytych surowców, po czym powstałą wykładzinę, korzystnie wzmacnia się innymi materiałami odpornymi na uszkodzenia mechaniczne a zabieg powlekania wykładziny powtarza się do uzyskania elastomeru poliuretanowego o grubości 6–15 mm, korzystnie 8–12 mm.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wypełniaczy kwasoodpornych używa się rozdrobnionego kwarcu, bazaltu, korundu, szkła, azbestu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wytworzoną wykładzinę wzmacnia się przez zalanie w elastomerze poliuretanowym płytek z ołowiu, kwasoodpornych metali, szkła, porcelany, polipropylenu, polietylenu, maty szklanej.