

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.X.1966 (P 116 760)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.VI.1970

Kl. 22 g, ~~5/08~~ 5/08

MKP C 09 d 5/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: doc. dr Ludwik Chromy, mgr inż. Edward
Śmieszek, mgr inż. Jerzy PolaczyWłaściciel patentu: Instytut Badawczo-Projektowy Przemysłu Farb i La-
kierów, Gliwice (Polska)

Farba antykorozyjna

1

Przedmiotem wynalazku jest farba antykorozyjna zawierająca obok znanych pigmentów, wypełniaczy, substancji błonotwórczych, plastyfikatorów i środków pomocniczych, syntetyczny produkt stanowiący mieszaninę fosforanów zawierającą fluor.

Farby antykorozyjne zawierają w swej części pigmentowej pigmenty wykazujące działanie pasywujące podłoże metalowe. Do takich pigmentów należą minia ołowiana, niektóre pigmenty chromianowe, fosforanowe, pyły metaliczne, np. cynkowy i inne.

Spośród pigmentów fosforanowych największe zastosowanie znalazły dotychczas: fosforan cynku, fosforan wapnia i fosforan chromu. Do wytwarzania farb antykorozyjnych, proponowano również, np. w opisie patentowym NRD nr 757618 zastosowanie fosforanów dobrze rozpuszczalnych w wodzie, które osadza się na substancjach o dużej powierzchni właściwej, np. węgla aktywnym, żelu krzemionkowym lub krzemianach.

W opisie patentowym austriackim nr 198398 proponowano zastosowanie niewielkich dodatków fosforanów metali alkalicznych, w obecności amin do produkcji past cynkowych. Zadaniem związków fosforanowych w tym przypadku jest przedłużenie katodowego działania pasywującego pyłu cynkowego przez reakcję podwójnej wymiany z jonami cynku z utworzeniem trudno rozpuszczalnego fosforanu cynku. Znane jest również z opisu

2

patentowego NRD nr 57055 wprowadzanie w skład farb gruntowych przeznaczonych do pokrywania stali, którą następnie poddaje się spawaniu, nieorganicznych lub organicznych związków fluoru, których zadaniem jest wiązanie wodoru wydzielającego się w procesie spawania.

Wymienione związki fosforanowe wykazują dobre działanie pasywujące, muszą jednak być wprowadzane w skład farby w postaci jednorodnych, czystych związków chemicznych, gdyż niektóre rozpuszczalne w wodzie zanieczyszczenia pochodzące z procesu produkcyjnego, szczególnie chlorki, obniżają pasywujące działanie fosforanów. Ze względów ekonomicznych ogranicza to ich zakres stosowania. Dlatego też znajdują one przeważnie zastosowanie w specjalnych farbach gruntowych. Z tych samych powodów w skład takich farb wprowadza się duże ilości nieaktywnych pod względem antykorozyjnym wypełniaczy, np. talku, kredy, szpatu, kaolinu, dolomitu itp. lub pigmentów nie wykazujących działania pasywującego np. czerwień żelazową, biel cynkową, biel tytanową. Ponieważ każdy z wypełniaczy i nieaktywnych pigmentów posiada różną odporność na działanie czynników korozyjnych, przy wytwarzaniu farb antykorozyjnych należy bardzo starannie dobierać ich stosunki ilościowe.

Farby zawierające pigmenty fosforanowe rozpuszczalne w wodzie wykazują wiele wad. Posia-

dają one dobre własności antykorozyjne tylko w atmosferze o małej wilgotności, gdyż wilgoć dyfundująca do powłoki rozpuszcza pigment, który zostaje wypłukany z powłoki, co prowadzi do jej szybkiej destrukcji. Osadzanie takich pigmentów na substancjach o dużej powierzchni właściwej ma na celu opóźnianie procesu ich wymywania. Jest to dodatkowa kłopotliwa pod względem technicznym operacja stwarzająca również trudności w czasie dyspersgowania farby.

Organiczne lub nieorganiczne związki fluoru wprowadzane w skład specjalnych farb, jak to proponuje się w opisie patentowym NRD 57055 nie wykazują działania pasywującego. Mają one na celu wiązanie wodoru wydzielającego się w czasie spawania, dlatego muszą być też wprowadzane w stosunkowo dużej ilości. W przypadku ich rozkładu, np. pod wpływem wilgoci, wysokiej temperatury itp., wolne jony fluorkowe, podobnie jak chlorkowe mogą nawet wpływać destrukcyjnie na powłokę. Ma to mniejsze znaczenie w przypadku farby według opisu patentowego NRD 57055, gdyż po spawaniu powierzchnię pokrywa się następnymi warstwami innych farb, jednak sposób ten nie znajduje zastosowania w przypadku farb antykorozyjnych przeznaczonych do ogólnego stosowania.

Celem wynalazku jest opracowanie tańszej niż dotychczas znane farby antykorozyjne, głównie ogólnego stosowania, charakteryzującej się dobrym i długotrwałym działaniem pasywującym, również w atmosferze o dużej wilgotności.

W tym celu w skład takich farb obok małej ilości znanych pigmentów pasywujących korzystne jest wprowadzenie związku stanowiącego substancję pośrednią między pigmentem pasywującym a wypełniaczem, to znaczy związku wykazującego działanie pasywujące i równocześnie takiego, który ze względów ekonomicznych można wprowadzać w dużej ilości w skład mieszanki pigmentowej.

Stwierdzono nieoczekiwane, że wymienione wymagania spełnia syntetyczny produkt stanowiący mieszaninę różnych fosforanów, który dotychczas był stosowany do celów nawozowych i paszowych. Otrzymuje się go przez rozpuszczenie apatytu w kwasie azotowym, defluoryzację węglanem sodu, usuwanie jonów wapnia przez krystalizację oraz wytrącanie jonem siarczanowym. Po przefiltrowaniu wytrąca się mieszaninę fosforanów, suszy i rozdrabnia. Związek ten zawiera fosfor w postaci różnych soli, głównie wapnia, z przewagą kwaśnego fosforanu wapnia. Całkowita ilość fosforanów w przeliczeniu na P_2O_5 wynosi 30 do 40%, przeciętnie wynosi 33–35%. Jest to ilość mniejsza niż znajdująca się w znanych czystych pigmentach fosforanowych. Produkt ten zawiera jeszcze niewielkie ilości fluorków (przeciętnie do 0,4%) i azotanów (przeciętnie do 0,5%).

Badając własności antykorozyjne powłok lakierowych zawierających ten produkt nieoczekiwane stwierdzono, że posiadają one dobre własności pasywujące. Wzajemne współdziałanie jonów fosforanowych i fluorków i ewentualnie azotanów nie jest jeszcze teoretycznie wyjaśnione.

Można jednak przypuszczać, że ponieważ fluorki występują w niewielkiej ilości, mogą one tworzyć związki kompleksowe z jonami fosforanowymi, które wpływają na proces pasywacji i ewentualnie na regulowanie rozpuszczalności pigmentu fosforanowego w powłoce. Te nieoczekiwane działanie omawianego produktu w antykorozyjnych powłokach lakierowych umożliwia jego zastosowanie w szerokim asortymencie lakierowych wyrobów przeciwrzdewnych, tym bardziej, że dalszą nieoczekiwaną własnością farb jest brak negatywnego wpływu związku fosforanowego na własności mechaniczne powłok np. na kruchość.

Farba według wynalazku stanowi zawieszinę syntetycznego produktu — mieszaniny fosforanów o zawartości fosforu 30 do 40% w przeliczeniu na P_2O_5 , zawierającej ponadto w swym składzie fluorki w ilości nie większej niż 0,5%, z ewentualnym dodatkiem innych znanych pigmentów pasywujących, niepasywujących i wypełniaczy, w roztworach dowolnych substancji błonotwórczych. z ewentualnym dodatkiem plastifikatorów i środków pomocniczych. Zawartość omawianego produktu może wynosić w zależności od rodzaju farby 5 do 90% a najkorzystniej 10 do 50% w stosunku do zawartości pigmentów i wypełniaczy.

Stwierdzono, że farby zawierające od 5% omawianego produktu bez dodatku innych pigmentów pasywujących po naniesieniu na podłoże metalowe wykazują już działanie pasywujące. W farbach, w których stosuje się dodatek innych pigmentów pasywujących, produkt ten zwiększa ich zdolność pasywacji.

Możliwość wytwarzania farb z większym dodatkiem tego produktu pozwala na częściowe wyeliminowanie z ich składu nieaktywnych pod względem pasywacji pigmentów, np. czerwieni żelazowej lub wypełniaczy, np. talku, kredy itp. oraz zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie drogich pigmentów pasywujących. Ponieważ produkt ten posiada jasną barwę (od białej do kremowej), przez zastosowanie mieszanin innych pigmentów barwiących można otrzymać farby o różnych barwach. Powłoki z farb według wynalazku mogą być eksploatowane w atmosferze o dużej wilgotności, przy czym nie zachodzi wymywanie mieszaniny fosforanów z powłoki. Ponieważ opisany produkt może być wprowadzany w skład farby w postaci niemodyfikowanej i nieoczyszczonej, stwarza to dodatni efekt ekonomiczny wytwarzania i stosowania farb według wynalazku.

Przykład I. 50 kg syntetycznego produktu stanowiącego mieszaninę fosforanów z przewagą kwaśnego fosforanu wapnia, o zawartości fosforanów w przeliczeniu na P_2O_5 34% i zawartości 0,25% fluorków oraz 0,4% azotanów (Tarnofos), 6 kg czerwieni żelazowej, 3 kg bieli cynkowej, dysperguje się na maszynie trójwalcowej w 30 kg żywicy ftalowej w postaci 50%-owego roztworu w ksylenie i benzynie lakowej, przy czym stosunek ilości ksyleny do benzyny wynosi 1:4. Po dwukrotnym utarciu produkt przenosi się do egalizatora, gdzie dodaje się 0,9 kg oleinianu ołowiu i 0,6 kg oleinianu manganu oraz 8,5 kg benzyny lakowej.

Przykład II. 7 kg syntetycznego produktu określonego w Przykładzie I, 10 kg chromianu barowo-potasowego, 5 kg żółci chromowej, 5 kg szpatu ciężkiego i 3 kg miki dysperguje się w młynie perłowym w 60 kg plastyfikowanego 20%-owego roztworu chlorokauczuku w ksylenie. Stosunek chlorokauczuku do plastyfikatora to jest chlorowanej parafiny wynosi 7:3. Po utarciu do farby dodaje się 10 kg ksylenu.

Przykład III. 25 kg syntetycznego produktu określonego w Przykładzie I, 10 kg czerwieni żelazowej, 45 kg minii ołowianej dysperguje się na maszynie trójwalcowej w 14 kg oleju lnianego. Po dwukrotnym utarciu do farby dodaje się 0,6 kg 60%-owego roztworu żywiczynu ołowiu w

benzynie lakowej oraz 0,4 kg 40%-owego roztworu żywiczynu manganu w benzynie lakowej.

Zastrzeżenie patentowe

- 5 Farba antykorozyjna złożona z pigmentów pasywujących i/lub niepasywujących, wypełniaczy lub ich mieszanin i substancji błonotwórczych oraz środków pomocniczych i rozpuszczalników, **znamienna tym**, że 5 do 90% najkorzystniej 10 do
- 10 50% mieszaniny pigmentów i wypełniaczy wchodzących w jej skład stanowi syntetyczny produkt zawierający 30 do 40% w przeliczeniu na P_2O_5 trudno rozpuszczalnych w wodzie fosforanów i nie
- 15 więcej niż 0,5% fluorków w przeliczeniu na fluor.