

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29252.

Kl.

Chemische Fabrik R. Baumheier Kom.-Ges., Oschatz-Zschöllau.

229, 5/08
C 09 d 5/08

Sposób wytwarzania farb powłokowych.

Zgłoszono 14 października 1935 r.

Udzielono 10 września 1940 r.

Pierwszeństwo: 19 stycznia 1935 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania farb powłokowych, zabezpieczających od nagryzania oraz służących do powstrzymywania przebiegu procesu nagryzania materiałów takich, jak kamienie, beton, drewno, metale i ich stopy, oraz pokrywających je warstw pod działaniem gazów, jak powietrza, tlenu itd., oraz pod działaniem cieczy i ich par takich, jak woda, alkohol, benzyna itd., a także pod działaniem roztworów zawierających składniki nagryzające.

Wynalazek niniejszy dotyczy zwłaszcza takich środków zabezpieczających, które stosuje się w postaci powłok i których dodaje się do spoiwa powłoki.

Te powłoki ochronne są szczególnie odpowiednie do zapobiegania nagryzaniu me-

tali i ich stopów, a zwłaszcza żeliwa, stali i metali grupy żelazowców, jak niklu, kobaltu i chromu. Wskutek nagryzania pod działaniem powietrza i wody ulegają zniszczeniu bardzo wielkie ilości tych materiałów. W przypadku żeliwa i stali mówi się o rdzewieniu. Jako podstawę do wytwarzania powłok ochronnych lub jako środek wiążący stosuje się np. asfalt, smołę, maź, żywicę naturalną, żywicę sztuczną, lakiery, pokosty lub gumę itd. Jak wiadomo jednakże z doświadczenia, powłoka, wytworzona z tych materiałów, po pewnym czasie ulega porysowaniu, obłuznia się odsłaniając coraz głębiej położone części powierzchni. Z tego powodu proponowano do spoiwa, służącego do wytwarzania takich powłok, dodawanie materia-

łów zapobiegających nagryzaniu, które by przeciwdziałały niszczeniu powierzchni, zwłaszcza odsłoniętej, a więc ewentualnie przy powstawaniu rys w powłoce. Takie materiały ochronne muszą być oczywiście dostosowane do rodzaju materiału zabezpieczanego.

Zabezpieczenie metali i stopów metalowych osiągnąć przy tym przeważnie za pomocą jednego z niżej wymienionych sposobów. Powierzchni powlekanej nadaje się pasywność, albo też na powierzchni tej wytwarza się ochronną warstwę tlenkową lub siarczkową. Nagryzanie bardzo często rozpoczyna się wskutek tego, że na powierzchni materiału albo umieszczonych na nich powłokach ochronnych lub dekoracyjnych osiedlają się grzyby, algi, bakterie i inne organizmy niższe; zwłaszcza zaś dotyczy to powłok podwodnych części okrętowych oraz powłok podwodnych części budowli. Jeśli zapobiec takiemu osiedlaniu się żywych organizmów niższych na materiałach albo zniszczyć te organizmy niższe, to usuwa się jednocześnie przyczynę działania niszczącego dane materiały.

Jeśli wyżej podane sposoby ochrony przed nagryzaniem porówna się pod względem zastosowania ich do poszczególnych metali, to wiadomo, że w zastosowaniu np. do ochrony żeliwa lub stali odpowiednie są takie materiały ochronne, które mogą nadać wodzie odczyn zasadowy, jak zasady żrące, węglany potasowców, amoniak i aminy organiczne. W środowisku zasadowym żelazo zachowuje się, jak metal szlachetniejszy, a więc odporniej niż w środowisku obojętnym lub kwaśnym, to znaczy, że w środowisku zasadowym ma się do czynienia jak gdyby z trudniej nagryzalną odmianą żelaza. Podobnie dzieje się z ochroną metali grupy żelazowców, jak niklem, kobaltem i chromem. Natomiast do ochrony miedzi i stopów zawierających miedź środki ochronne o odczy-

nie zasadowym są przeważnie mało użyteczne i raczej należy w tym celu zastosować obojętne środki ochronne albo też przetworzyć powierzchnię za pomocą odpowiedniej obróbki w warstwę tlenkową, podtlenkową albo siarczkową. Aluminium oraz jego stopy ochrania się najlepiej za pomocą warstwy tlenku glinowego, tak samo kadm i cynk — za pomocą warstwy tlenku, wytworzonej przez powierzchniowe utlenienie, dobrą zaś ochronę srebra stanowi powłoka tlenku, siarczku lub chlorku srebrowego; ołów jest dobrze chroniony za pomocą warstwy węglanu ołowiu.

Zaobserwowano już także, że węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz ich pochodne o odczynie obojętnym wykazują dobre działanie ochronne. Zwłaszcza do wytwarzania powłok okrętowych stosowano już jako środek powłokowy takie związki, które wskutek swych szczególnych właściwości toksycznych mogą osłabić działanie niższych gatunków ze świata zwierzęcego i roślinnego.

Jak już wyjaśniono, związki takie rozpuszczano w farbách powłokowych, a te — w postaci powłoki — miały zapobiegać nagryzaniu. Skutek tego rodzaju zabiegu jednakże był niezadowolający. Przede wszystkim roztwory takie wykazywały tę wadę, iż materiał rozpuszczony w nich wywierał szkodliwy wpływ na właściwości powłoki albo środka wiążącego, czy to wskutek zmiany jego właściwości fizycznych (a więc np. zmiękczał powłokę, powodował jej zbytnią twardość, kruchość), czy też powodując inne jej zachowanie się chemiczne, a poza tym wpływał niekorzystnie na wytwarzanie się błonki. Czasami powłoka taka stawała się nawet porowatą. W przypadku zaś stosowania dodatków zasadowych żywica ulega zmydleniu, a wskutek powstawania przy tym mydła — mniej lub bardziej higroskopijnego — powłoki takie pęcznieją w wodzie lub nasią-

kają wilgocią zawartą w atmosferze, a tym samym przepuszczają wodę, tak iż nie tylko nie hamują nagryzania, lecz nawet je przyspieszają. Ponadto okazało się, że w celu dobrej ochrony materiału należy do wytwarzania powłoki stosować dość duże ilości środków ochronnych, zdolność zaś rozpuszczania się takiego środka w powłoce albo w środku wiążącym jest stosunkowo mała.

Wadom powyższym w bardzo dużym stopniu zapobiega wynalazek niniejszy, który polega na tym, że środki ochronne w postaci gazów, par albo substancji łatwo gazujących się lub ulatniających, rozpuszcza się nie w środku wiążącym, lecz w specjalnie dodanym podłożu (adsorbencie). Podłoże takie może być zupełnie nierozpuszczalne w środku wiążącym, lecz może tworzyć z nim zawiesinę.

Materiały o dużej powierzchni mogą adsorbować na niej lub rozpuszczać znaczne ilości gazów albo par. Przy tym często wydzielają się znaczne ilości ciepła, natomiast wydzielanie rozpuszczonego lub pochłoniętego materiału z podłoża stanowi proces endotermiczny. Takie podłoża obciążone materiałami ochronnymi stanowią więc zbiornik zapasowy, z którego przez bardzo długi czas wydzielą się równomiernie środek ochronny w ilości dostatecznej do zapobiegania nagryzaniu.

Jako podłoże o dużej powierzchni — stosuje się np. węgiel, węgiel drzewny oraz węgiel aktywowany, koks, żel kwasu krzemowego, krzemiany, np. permutyt, ziemię folarską, ziemię okrzemkową; tlenki, np. strącony tlenek glinu, tlenki żelaza; tlenki ołowiu, np. glejte ołowianą i miedzi; żuźle, np. żuźel z węgla brunatnego; tlenek cynku, siarczki bezpostaciowe lub mikrokryształiczne, np. siarczki ołowiu lub kadmu, fosforany albo krzemiany bezpostaciowe, np. krzemian glinu.

W tych materiałach chłonnych rozpuszczane są lub adsorbowane np. następu-

jące materiały ochronne, które w celu jaśniejszego przedstawienia przedmiotu wynalazku zebrano w następujące grupy.

1) Materiały ochronne, które w obecności wody lub organicznych związków wodorotlenowych reagują zasadowo: amoniak, aminy, np. metyloamina, propyloamina, etylenodwuamina, piperidyna, benzyloamina, metyloanilina, pirydyna, etanoloamina.

2) Materiały ochronne o odczynie obojętnym lub słabo kwaśnym, np. dwutlenek węgla, wodór, tlen, ozon, siarkowodór, etan, propan, heksan, etylen, acetylen, eter dwuetylowy, benzyna, chlorek metylenu, chloroform, estry alkylowe, np. azotany i azotyny alkylowe, fluorki, siarczki.

3) Materiały ochronne o silnych właściwościach toksycznych, np. tlenek węgla, chloronitrometan, chlorowcocyjan, kwas cyjanowodorowy, bromoaceton, chloroacetofenon, łatwo lotne związki metaloorganiczne, np. czteroetylek ołowiu, nikotyna, chinolina i inne zasady trzeciorzędowe, jak również ich trujące połączenia z metalami ciężkimi, dające się strącić na podłożu, które dzięki swej dużej powierzchni może zaadsorbować i zatrzymać takie związki. Z metali ciężkich stosuje się np. rtęć, miedź, srebro, tal lub ołów w połączeniu z kwasami organicznymi lub nieorganicznymi, organiczne pochodne antymonu, arsenowodoru i fosforowodoru, chlorowcopodstawione siarczki dwualkylowe.

Zamiast jednego podłoża, na dużej powierzchni którego gromadzi się środek ochronny, można również stosować ich kilka, a także obciążać je więcej niż jednym z ciał lotnych. Poza tym można gazy albo pary utrzymywać na podłożu przez traktowanie ich solami metali.

Oczywiście do farby powłokowej można dodawać jeszcze innych środków hamujących nagryzanie, rozpuszczonych lub zawieszonych w środku wiążącym, z których żaden nie stanowi materiału o dużej po-

wierzchni, to jest dobrego adsorbentu, lub też nie jest obciążony materiałami ochronnymi według wynalazku niniejszego albo nie daje się obciążyć takimi materiałami. Środkami takimi są przede wszystkim metale, już proponowane w celu ochrony przed nagryzaniem (ołów, glin, miedź, cynk, sproszkowane żelazo itd.), metaloidy (węgiel itd.), tlenki metali (tlenki ołowiu, żelaza, miedzi, tlenek cynku itd.), siarczki metali (litopony), chromiany (chromian ołowiu), azotyny, inne zabarwione lub niezabarwione pigmenty nieorganiczne, jak biel ołowiana i tlenek chromu, a także środki wydzielające gaz lub pary ochronne, jak siarczki, związki metaloamoniakalne i podobne.

Jako środki wiążące można wymienić asfalt, smołę, maź, oleje schnące, pokosty, lakiery (również z estrów i eterów celulozy), żywice naturalne, żywice sztuczne, roztwory gumy, żelatynę, kazeinę i środki wiążące w postaci emulsji. Te środki wiążące mogą zawierać zwykłe środki przyspieszające wysychanie, np. żywiczian kobaltu, oleinian manganu - ołowiowy, żywiczian manganu itd., albo mogą również zawierać zwykłe rozcieńczalniki obojętne, jak olej terpentynowy, benzynę lakierową itd. Szczególnie cenne wyniki osiąga się przy użyciu pokostów obojętnych, zwłaszcza pokostów obojętnych z oleju lnianego albo pokostów o małej liczbie kwasowej.

Zaznaczono już, że środek ochronny musi być dostosowany do materiału obrabianego i do celu użytkowego, ewentualnie również do materiału powłokowego i wiążącego.

Przykład I. 460 części wagowych pokostu zadaje się 135 częściami wagowymi węgla aktywowanego w postaci sproszkowanej, zawierającego 6% zaadsorbowanego bezwodnego amoniaku gazowego. Następnie dodaje się 296 części wagowych minii i 115 części wagowych sproszkowanego ołowiu. Farba zasycha bardzo do-

brze i doskonale chroni żeliwo, stal, nikiel i chrom. Potraktowane nią żeliwo nabiera takiej pasywności, iż po wprowadzeniu do rozcieńczonego roztworu nadtlenu wodoru odszczepia zaledwie ślady tlenu.

Blachy stalowe powleczone farbą, wytworzoną według przykładu I i zawierającą pokost obojętny, proszek ołowiany, mińnię oraz węgiel aktywny, obciążony amoniakiem. Płytki te zawieszono w wieży chłodniczej w elektrowni; wieża ta bez przerwy była zraszana wodą o temperaturze 30°C, o twardości 160° (niemieckich), zawierającą w litrze 2000 mg związanego chloru, 565 mg związanego SO₃, 5000 — 6000 mg soli, 100 mg związanego kwasu azotowego i tyle tlenu, ile go mogła pochłonać. Po 4 tygodniach na blachach, nawet po usunięciu powłoki za pomocą alkoholowego roztworu wodorotlenku sodowego, nie stwierdzono najmniejszego śladu rdzy.

Przykład II. Farbę zabezpieczającą od nagryzania, nadającą się doskonale do ochrony żeliwa i stali, a także blachy pocynkowanej, wytwarza się z 410 części wagowych pokostu, 80 części wagowych węgla aktywnego, obciążonego w próżni parą eteru i zawierającego 16% tej pary, 210 części wagowych minii i 150 części wagowych sproszkowanego cynku.

Przykład III. Farbę zabezpieczającą od rdzy wytwarza się z 800 części wagowych pokostu z oleju lnianego, 250 części wagowych ziemi okrzemkowej, potraktowanej aż do nasycenia acetylenem, 600 części wagowych minii, 110 części wagowych pyłku ołowianego i 90 części wagowych sproszkowanego żelaza. Zamiast ziemi okrzemkowej można z dobrym wynikiem stosować również żel krzemionkowy.

Przykład IV. Farbę do powlekania okrętów wytwarza się z 400 części wagowych pokostu, zabezpieczającego od rdzewienia, którego podstawą jest olej lniany, 180 części wagowych minii, obciążonej pa-

rami pirydyny, którą przez zadanie sublimatem utrwalono jako związek addycyjny, 50 części wagowych żywiczynu kobaltowego, 60 części wagowych węgla drzewnego, obciążonego 2% par nitrobenzenu; 180 części wagowych pyłku miedzi, 100 części wagowych oleju terpentynowego.

Przykład V. Przeciwno nagryzaniu miedzi i jej stopów szczególnie odpowiednimi okazały się powłoki wytworzone z mieszaniny o składzie następującym: 600 części wagowych pokostu z oleju lnianego, 350 części wagowych błyszczaka żelaznego, 60 części wagowych węgla aktywnego, obciążonego siarkowodorem, 8 części wagowych żywiczynu manganu.

Przykład VI. 600 części wagowych smoły z węgla kamiennego miesza się z 120 częściami wagowymi sproszkowanego żelaza i 310 częściami wagowymi mieszaniny składającej się z równych części glinki koloidalnej i węgla aktywnego, które to materiały obciążono uprzednio dwutlenkiem węgla. Gdyby farba wskutek obecności smoły okazała się nieco za gęsta, rozcieńcza się ją przez dodanie rozcieńczalnika obojętnego, np. nafty albo benzyny, aż dożądanego stopnia smarności.

Można również węgiel sam stosować

jako pigment, przy czym węgiel ten obciąża się uprzednio fluorkiem krzemu, kwasem krzemofluorowodorowym albo krzemowodorem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania farb powłokowych, chroniących przed nagryzaniem wszelkiego rodzaju materiały i zawierających zwykle środki wiążące i pigmenty oraz znane środki przeciw nagryzaniu, znamienny tym, że środki przeciw nagryzaniu w stanie gazowym lub ciekłym osadza się na podłożu o dużej powierzchni adsorbcyjnej i w tej postaci dodaje do środków wiążących.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na podłożu o dużej powierzchni osadza się znane związki toksyczne.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że do farb powłokowych dodaje się ponadto innych znanych substancji zapobiegających nagryzaniu.

Chemische Fabrik
R. Baumheier Kom. - Ges.
Zastępca: inż. B. Müller,
rzecznik patentowy.