



C09d 3/48

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33535

22g, 3/48
Kl. ~~22g, 7/02~~

E. I. Du Pont de Nemours and Co.

(Wilmington, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób otrzymywania powłok ochronnych na przedmiotach metalowych

Zgłoszono 27 listopada 1946 r.
Udzielono 4 października 1948 r.

Pierwszeństwo: 4 grudnia 1942 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania ochronnej powłoki na przedmiotach metalowych, zwłaszcza wewnętrznej powłoki metalowych zbiorników do żywności. Ochronne powłoki zbiorników do przechowywania materiałów wilgotnych wykonywa się zwykle z żywicy i (lub) schnących olejów, ewentualnie z dodatkiem innych materiałów, stosowanych do powłok zbiorników metalowych cynowanych. Te powłoki chronią jasną powierzchnię naczyń cynowanych oraz środki żywności przed wzajemnym oddziaływaniem chemicznym, lecz takie powłoki nie są wystarczające, gdy stosuje się je na ciemnej blaszce stalowej z powodu ich małego stopnia przywierania oraz niedostatecznej nieprzepuszczalności i giętkości.

Wymagania stawiane powłokom ochronnym zbiorników, wykonanych z ciemnej blachy stalowej i służących do przechowywania materiałów wilgotnych, są bardzo duże. Taka powłoka musi bardzo dobrze przywierać po ogrzaniu zbiornika w wyższej temperaturze, np. przy ogrzewaniu zawartości zbiornika z wodą i środkami żywności w ciągu 2 godzin w temperaturze 121°C. Ponadto taka powłoka musi być niedopuszczalna, ponieważ stal łatwo reaguje z wodą i kwaśnymi środkami żywności. Powłoka taka musi również posiadać wysoką temperaturę mięknięcia, gdyż w przeciwnym przypadku mogłaby zmęknąć podczas przeprowadzonych zabiegów i stałaby się przepuszczalną. Powłoka ochronna musi być odporna na tworzenie

się rys, powstających przy silnych uderzeniach, oraz musi być wystarczająco elastyczna. Z innych właściwości powłoki wymagana jest odporność na działanie olejów eterycznych, brak zapachu i smaku oraz ładny wygląd.

Stałe polimery etylenowe opisane bardziej szczegółowo w dalszym ciągu opisu posiadają niektóre właściwości, które czynią je szczególnie nadającymi się do wykonywania takich powłok ochronnych. Na przykład takie polimery posiadają potrzebną giętkość i nadają się do rozciągania na zimno. Z metalu pokrytego powłoką takich polimerów można wykonywać puszki za pomocą zabiegów fałdowania, gięcia i głębokiego wytlaczania. Jednakże, gdy polimery etylenowe stosuje się do pokrywania ciemnej blachy stalowej w temperaturze spiekania stosowanej dotychczas, to jest poniżej 200°C w ciągu 10 — 15 minut, to takie powłoki nie wykazują požądanej odporności na tworzenie się rys i požądanego stopnia przywierania do metalu. Również ze względu na ich niską temperaturę mięknienia (105 — 110°C) stają się one przepuszczalne w wyżej wspomnianej temperaturze roboczej.

Polimery etylenowe stosowane do wykonywania powłoki według wynalazku są polimerami stałymi, otrzymywanymi w znany sposób przy stosowaniu ciepła i ciśnienia z samego etylenu lub mieszaniny etylenu i innego dającego się polimeryzować składnika, zawierającego co najmniej jedno nienasycone wiązanie. Takie polimery mogą być otrzymane przez ogrzewanie etylenu lub wymienionej wyżej mieszaniny pod ciśnieniem około 500 atm, najlepiej zaś około 1000 atm w temperaturze 100°—400°C, najlepiej zaś w temperaturze 150°—250°C, jak zostało opisane w brytyjskich patentach nr nr 471 590 i 497 643. Inny sposób otrzymywania polimerów etylenowych polega na ogrzewaniu samego etylenu lub mieszaniny jego z innym dającym

się polimeryzować składnikiem w obecności wody i katalizatora w temperaturze 40°—350°C i przy ciśnieniu 3 atm. Polimery samego etylenu są zwykle ciałami stałymi, stanowią połączenie zasadniczo $(CH_2)_x$ i wykazują budowę krystaliczną przy analizie promieniami X. Fizyczne właściwości polimerów etylenowych zmieniają się zależnie od składu chemicznego polimerów i rodzaju organicznego składnika spolimeryzowanego razem z etylenem.

Powłokę według wynalazku wykonywa się z polimerów etylenowych w postaci cienkiej błonki o grubości mniejszej niż jeden milimetr, przy czym po nałożeniu tej powłoki na daną powierzchnię metalową ogrzewa się tę powierzchnię, aż błonka stanie się nierozpuszczalna w rozpuszczalniku substancji wyjściowych przed polimeryzacją. Ogrzewanie skutecznia się w temperaturze około 200°C w obecności powietrza lub jakiegokolwiek innego gazu, zawierającego tlen. Czas ogrzewania jest zależny od stosowanej temperatury, rodzaju pokrywanej powierzchni, rodzaju stosowanego polimeru oraz rodzaju i grubości powłoki wykonywanej.

Stwierdzono, że gdy polimery etylenowe ogrzewa się w postaci cienkiej błonki w wyżej opisanych warunkach, to osiąga się taką nierozpuszczalność, twardość i nieprzepuszczalność błonki, jakiej nie da się uzyskać przez ogrzewanie tych polimerów w postaci masywnego kawałka lub grubszej warstewki. Przypuszczalnie te właściwości cienkiej błonki polimerów etylenowych, poddanych obróbce termicznej uzyskuje się wskutek przenikania tlenu przez cienką błonkę powłoki z polimerów do metalu i tworzenia się tlenków metalu, przy czym te tlenki lub tlen działają jako katalizatory podczas procesu utwardzania.

Jakkolwiek powłokę z polimerów etylenowych można zastosować na powierzchniach różnych metali, np. miedzi, glinu,

ocynowanej blachy, cynku mosiądku, to jednak według wynalazku jest najbardziej korzystne stosowanie takiej powłoki na powierzchniach z blachy żelaznej lub stalowej, ponieważ w tym przypadku wyżej wspomniane działanie katalityczne występuje silniej. Bezbarwna powłoka z polimerów etylenowych, stosowana na ciemnej blasze stalowej i spiekana w normalnych warunkach, to znaczy w ciągu 5 minut w temperaturze 250°C lub też w ciągu około 30 minut w temperaturze poniżej 200°C, uzyskuje złotożółtą barwę oraz bardzo dobrą odporność na powstawanie rys, doskonałe właściwości przywierania i mięknięcia. Powłoka według wynalazku nie rozpuszcza się i nawet nie pęcznieje pod działaniem gorących roztworów.

Sposób według wynalazku jest objaśniony przy pomocy kilku przykładów, w których części składowe mieszanin zostały podane w stosunku wagowym.

Przykład 1. Arkusz ciemnej, na zimno walcowanej blachy stalowej bejcowano rozcieńczonym kwasem siarkowym, następnie dobrze wypłukano wodą i wysuszono. 10 części polimerów etylenowych o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 10000 rozpuszczono w 90 częściach gorącego ksylenu i w tym roztworze zanurzano pokrywając powierzchnię metalową. Ciężar otrzymanej w ten sposób powłoki wynosił w przybliżeniu 1,2 mg na 1 cm². Następnie poddano tę powłokę spiekaniu w ciągu 4,5 minut w temperaturze 250°C. Uzyskano powłokę bardzo dobrze przywierającą nawet po dłuższym nasycaniu jej wodą. O jej doskonałej elastyczności świadczy fakt, że przy wykonywaniu pokrywki pudełka z blachy zaopatrzonej w tę powłokę, nie zauważono żadnych uszkodzeń powłoki nawet po zanurzeniu jej w roztworze siarczanu miedzi lub po ogrzewaniu jej w sosie pomidorowym w ciągu dwóch godzin pod ciśnieniem 15 atm. O doskonałej nieprzepuszczalności takiej powłoki świadczy fakt, że przy ogrzewa-

niu wspomnianej pokrywki w odwarze fasolowym nie stwierdzono jakiegokolwiek zanieczyszczenia jej siarczkiem. Powłoka posiadała złotożółtą barwę, była odporna na tworzenie się rys i nie rozpuszczała się we wrzącym ksylenie. Taka powłoka jest odporna na działanie czynników atmosferycznych, podobnie jak powłoka cynowa, lecz znacznie przewyższa ją pod względem odporności na rdzewienie.

Przykład 2. 10 części polimerów etylenowych o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 25000 rozpuszczono w 90 częściach gorącego ksylenu, po czym roztwór silnie mieszano, ochładzając go stopniowo do temperatury pokojowej. Rozproszone w ten sposób polimery etylenowe rozwalcowano na ocynowanej blasze żelaznej i otrzymano powłokę o ciężarze 0,8 mg. na 1 cm². Powłokę poddano spiekaniu w ciągu 8 minut w temperaturze 250°C. Uzyskano brunatnożółtą, dobrze przywierającą, elastyczną powłokę. Zaopatrzona w taką powłokę blacha nadawała się do wykonania z niej w zwykły sposób puszek do żywności lub napojów.

Przykład 3. Ciemna blacha stalowa fosforowana, znana w przemyśle pod nazwą Bonderite K, została zaopatrzona w powłokę z mieszaniny polimerów etylenu i octanu winylowego, w stosunku molowym etylenu do octanu 8:1. Ciężar tej powłoki wynosił 0,8 mg na 1 cm². Powłokę tę poddano spiekaniu w ciągu 10 minut w temperaturze 250°C. Uzyskano brunatnożółtą, elastyczną, dobrze przywierającą, odporną na tworzenie się rys, nierozpuszczalną powłokę. Blacha pokryta powłoką nadawała się do wykonania z niej w zwykły sposób puszek do żywności i napojów.

Przykład 4. Przygotowaną, jak w przykładzie 2, zawieszinę w ksylenie polimerów etylenowych, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym około 10000 rozprowadzono na arkuszu aluminiowym, uzyskując powłokę o ciężarze 0,8 mg na 1 cm². Następnie poddano tę powłokę spiekaniu w ciągu

10 minut w temperaturze 250°C. Uzyskana powłoka była elastyczna, dobrze przywierająca i odporna na tworzenie się rys.

Przykład 5. Drut miedziany przeciągnięto przez ciecz z polimerów etylenowych, posiadających ciężar cząsteczkowy około 10000, i usunięto nadmiar cieczy. Następnie ten drut poddano spiekaniu w ciągu 10 minut w temperaturze 260°C. Uzyskano powłokę bardzo dobrze przywierającą, elastyczną, odporną na działanie wody i olejów i posiadającą doskonałe właściwości elektryczne.

Rozpuszczalnikami nadającymi się w zastosowaniu do polimerów etylenowych są: ksylen, toluen, tróichloroetylen i czterochloroetylen. Ponieważ polimery etylenowe nie są wystarczająco rozpuszczalne w rozpuszczalnikach w temperaturze poniżej 70°C, przeto jest rzeczą korzystną stosowanie tych roztworów ogrzanych do temperatury nieco wyższej niż 70°C.

Jak wspomniano wyżej, określenie polimery etylenowe obejmuje nie tylko produkty uzyskane przez polimeryzację samego etylenu, lecz również etylenu i innego związku chemicznego zdolnego do polimeryzacji, np. tlenku węgla, aldehydu mrówkowego, eteru winylowego, ketonu estru lub innego związku winylowego, jak eteru metylowowinylowego, ketonu metylowo- lub etylowowinylowego, octanu winylowego, chlorku winylowego, chlorooctanu winylowego, estru dwumetylowego, kwasu 2-propenylofosfonowego, *N*-winyloftalimidu, tioloctanu winylowego, stylobenu, propylenu, butylenu, kwasu akrylowego i metakrylowego oraz ich pochodnych, jak estry, amidy, imidy; kwasu maleinowego i jego estrów oraz kwasu itakonowego i jego estrów.

Produkty hydrolizy, jak zhydrolizowane polimery, otrzymane z etylenu oraz z octanu winylowego, mogą być również stosowane do wykonywania powłoki według wynalazku. Można również stosować mieszaniny powyższych polimerów etylenu i

innych składników, jak woski, wysoko-wrzące ciecze organiczne i naturalne lub syntetyczne materiały polimeryczne.

Powłoki z polimerów na powierzchni metalowej można wykonać w dowolny znany sposób, np. przez zanurzenie, rozwałcowywanie, spryskiwanie roztworem lub rozpościeranie ciętkłych polimerów za pomocą dyszy lub szczotki. Polimery mogą być stosowane również w postaci arkusza, poddanego uprzednio zabiegowi spiekania. W razie potrzeby przedmiot zaopatrywany w powłokę oczyszcza się uprzednio przez odtłuszczenie, wytrawienie, szlifowanie lub w inny sposób.

Czas ogrzewania powłoki zależy od temperatury, od rodzaju pokrywanej powierzchni metalowej, od rodzaju stosowanych polimerów i od rodzaju wykonywanej powłoki. Do wykonania powłok o grubości 0,5 mm z polimerów etylenowych o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 15000 na odtlenionej, ciemnej blasze stalowej stosuje się czas ogrzewania spiekającego 4,5 minut w temperaturze 250°C, 12 minut — w temperaturze 225°C, 30 minut — w temperaturze 210°C. Do wykonania powłok o grubości 0,5 mm z polimerów etylenowych w temperaturze 250°C wystarczy czas spiekania 4,5 minut do uzyskania nierozpuszczalnych powłok na ciemnej blasze stalowej, czas spiekania 8 minut — do powłok na blasze ocynowanej oraz czas spiekania 10 minut — do powłok na powierzchni niklowej, aluminiowej, miedzianej i do powłok na fosforowanej ciemnej blasze stalowej, znanej w handlu pod nazwą Bonderite K. Polimery etylenu dają nieprzepuszczalne powłoki na ciemnej blasze stalowej przy spiekaniu w temperaturze 250°C w ciągu 4,5 minut, natomiast wykonanie powłoki o tej samej grubości z mieszaniny polimeru etylenu i estru dwumetylowego kwasu 2-propenylofosfonowego o stosunku molowym 42:1 wymaga spiekania w ciągu 10 minut w temperaturze 250°C. Czas spiekania przy danej tem-

peraturze zależy również od żądanych właściwości powłoki wykonywanej. Przy dłuższym spiekaniu powłoka staje się twardsza i bardziej nieprzepuszczalna, lecz zmniejsza się jej elastyczność. Jest rzeczą możliwą uzyskanie zadowolającej przemiany polimerów etylenowych na postać nierozpuszczalną przez zastosowanie błyskawicznego spiekania powłoki, to znaczy przez wystawienie jej na działanie ciepła w bardzo wysokiej temperaturze w ciągu krótkiego okresu czasu. Przy pokrywaniu powłoką sztywnych przedmiotów wskazane jest stosowanie dłuższego czasu spiekania powłoki, niż przy pokrywaniu nią blachy metalowej, przeznaczonej do wykonania z niej zbiornika.

Jest również rzeczą możliwą uzyskanie nierozpuszczalnych, twardych ochronnych powłok z polimerów etylenowych przy stosowaniu niższej temperatury spiekania przez dodanie do materiału powłoki procentowo niedużej ilości soli metali, np. żelazowych soli kwasów linolowych, kobaltowych soli kwasów naftenowych oraz ołowionych i magnezowych soli kwasów żywicznych. Sole żelazowe kwasów linolowych okazały się szczególnie skuteczne przy uzyskiwaniu twardych powłok z polimerów etylenowych.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się powłoki ochronne o dużym stopniu przywierania, dużej odporności na tworzenie się rys, nieprzepuszczalności, elastycz-

ności, nierozpuszczalności i o wysokiej temperaturze mięknienia. Powłoki takie nadają się zwłaszcza w zastosowaniu do zbiorników metalowych do przechowywania materiałów wilgotnych lub jako izolacja elektryczna drutów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania powłok ochronnych na przedmiotach metalowych, znamienny tym, że powierzchnię metalową pokrywa się błonką o grubości nie przekraczającej jednego milimetra, z polimerów samego etylenu lub mieszaniny etylenu z nienasyconym związkiem chemicznym zdolnym do tworzenia polimerów i poddaje się pokrytą powierzchnię metalową ogrzewaniu spiekającemu tak długo, aż błonka ta stanie się nierozpuszczalna w rozpuszczalniku substancyj wyjściowych przed polimeryzacją.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że spiekanie powłoki przeprowadza się w obecności powietrza w temperaturze ponad 200°C.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako pokrywana powierzchnię metalową stosuje się blachę żelazną lub stalową.

E. I. Du Pont de Nemours and Co.

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy