



# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 45759

Kl. 22 g, 7/01

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin\*) ✓ C 09 d, 5/14

Berlin — Adlershof, Niemiecka Republika Demokratyczna

### Sposób wytwarzania środka powłokowego antyfouling do przedmiotów stykających się z wodą

Patent trwa od dnia 7 października 1959 r.

Pierwszeństwo: 9 października 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wiadomo, że przez dodatki organicznych i nieorganicznych substancji do najróżniejszych środków wiążących i pigmentów można uzyskać przy powlekanii działanie antyfouling.

Działanie antyfouling wywołują takie dodatki, jak związki rtęci, miedzi, a więc substancje, których stosowanie w wyższych stężeniach już ze względów gospodarczych jest niewskazane. Wymienione substancje trujące wprowadza się w niewielkiej ilości do pigmentu, przy czym powłoka traci właściwości antyfouling, z chwilą kiedy substancja trująca zostaje rozpuszczona.

Wynalazek ma na celu znalezienie substancji dających się technicznie zastosować, które posiadają równocześnie właściwości antyfouling i właściwości pigmentu. W tym przypadku działanie antyfouling utrzymuje się tak długo, jak

długo obecny jest pigment, a tym samym powłoka.

Stwierdzono, że tlenek cynku po wstępnej termicznej obróbce wykazuje wyraźnie działanie antyfouling obok jego przydatności jako pigmentu.

Wstępnej obróbki dokonuje się przez prażenie w elektrycznym piecu muflowym w temperaturze od 100–800°C, w obecności powietrza. Czas trwania prażenia zależy od wysokości temperatury, przy czym jako warunki optymalne uważa się wyżarzanie przez jedną godzinę w temperaturze 650°C. Niższe temperatury, np. 100°C, wymagają przedłużenia czasu do dwóch godzin. Prażenie tlenku cynku w wyższych temperaturach, np. 1000°C przez 2 godziny wykazało dużo gorsze wyniki, niż te, które otrzymano w tym samym czasie prażenia w temperaturze 650–700°C. Jako produkt wyjściowy należy stosować tlenek cynku bardzo czysty, w szczególności nie może on zawierać żelaza.

\*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Hans A. Rath sack.

Przez wyżarzanie wytwarza się w ZnO siatka stechiometryczna, przy czym nadmiar cynku, znajdujący się zawsze w produktach handlowych, zostaje utleniony. Tylko taka wyrównana siatka ZnO jest w stanie absorbować bogatą w energię część światła i przenieść jako energię elektronową na środek wiążący. Dopiero wtedy powłoka zostaje rozłożona w cienkiej warstwie i ZnO zostaje uwolniony od swej powłoki środka wiążącego. ZnO może reagować z jonami wody morskiej i wytwarzać rozpuszczalne jony cynku zatruwające narost. Cała reakcja jest procesem fotochemicznym, w którym przeszkadzają zanieczyszczenia takie jak żelazo i nadmiar cynku, gdyż te elementy wychwytyją wzbudzone elektrony i przerywają reakcję, wywołując działanie antyfouling. Dlatego też powłoki, w których jako pigmentu użyto zanieczyszczonego ZnO albo handlowego ZnO z nadmiarem metalu, obrastają po krótkim czasie.

Działanie antyfouling różnych związków cynku badano przez wyłożenie na okres wielu miesięcy płyt żelaznych i pali drewnianych zaopatrzonych w powłokę, której pigment składał się ze związków cynku oraz handlowych środków wiążących. Przedmioty powleczone tymi powłokami umieszczono w położeniu równoległym i prostopadłym na różnych głębokościach wody bogatej w zarodki różnego rodzaju wodorostów, porostów, poczwerek cyprysowych Balanus improvisus, Bryozon, przy czym okazało się, że najsilniejsze działanie antyfouling spośród badanych związków wykazał tlenek cynku.

Przy zastosowaniu jako pigmentów dla powłok podwodnych tlenku cynku obrabianego sposobem według wynalazku okazuje się, że porost algami w obserwowanym okresie około 8 miesięcy można całkowicie zahamować, podczas gdy porost zwierzęcy zostaje silnie ograniczony.

Powłoki wytwarzane sposobem według wynalazku mogą być stosowane jako podwodne powłoki, np. do okrętów, doków, znaków morskich, stałych budowli stykających się z wodą rzeczną lub morską, przy czym podłoże powłoki może być dowolne np. z drewna lub metalu.

Przykład I. (Badanie testowe, powłoka bez działania trującego).

Warunki doświadczenia:

materiał płyty: żelazo  
 środek wiążący: substancje wytworzone z polichloru winylu, żywicy sztucznej albo naturalnej

rodzaj pigmentu: tlenek żelaza  
 wstępna obróbka pigmentu: — — — — —  
 działanie wody: wolne przebywanie w wodzie; Bałtyk  
 głębokość wody: 1 m  
 pozycja płyt: pozioma  
 czas działania wody: 8 miesięcy (kwiecień — listopad)

Wyniki: Rodzaj porostu      Natężenie Działanie porostu      antyfouling

|      |                                                                      |       |
|------|----------------------------------------------------------------------|-------|
| Algi | bardzo silne<br>algi zielone<br>i czerwone o<br>długości do<br>0,5 m | ----- |
|------|----------------------------------------------------------------------|-------|

|                      |                                    |       |
|----------------------|------------------------------------|-------|
| Zyjatka<br>zwierzęce | ospa morska:<br>25/dm <sup>2</sup> | ----- |
|----------------------|------------------------------------|-------|

Przykład II.      Warunki doświadczenia:

• materiał płyty: żelazo  
 środek wiążący: substancje wytworzone z polichloru winylu, żywicy sztucznej lub naturalnej

rodzaj pigmentu: tlenek cynku  
 wstępna obróbka pigmentu: prażenie: 1000°C, 1 godzina  
 działanie wody: wolne przebywanie w wodzie; Bałtyk  
 pozycja płyt: pozioma

czas działania wody: 8 miesięcy (kwiecień — listopad)

Wynik: Rodzaj porostu      Natężenie Działanie porostu      antyfouling

|      |                                                                              |          |
|------|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Algi | Mikroskopij-<br>nie algi bru-<br>natne i czer-<br>wone, brak<br>wielkich alg | Istnieje |
|------|------------------------------------------------------------------------------|----------|

|                      |                                   |          |
|----------------------|-----------------------------------|----------|
| Zyjatka<br>zwierzęce | Ospa morska:<br>3/dm <sup>2</sup> | Istnieje |
|----------------------|-----------------------------------|----------|

Przykład III.

Warunki doświadczenia:

materiał płyty: żelazo  
 środek wiążący: substancje wytworzone z polichloru winylu żywicy sztucznej lub naturalnej

rodzaj pigmentu: tlenek cynku  
 wstępna obróbka pigmentu: prażenie: 650°C  
 1 godzina

|                       |                       |              |
|-----------------------|-----------------------|--------------|
| działanie wody:       | wolne przebywanie     |              |
|                       | w wodzie; Bałtyk      |              |
| głębokość wody:       | 1 m                   |              |
| pozycja płyt:         | pozioma               |              |
| czas działania        |                       |              |
| wody:                 | 8 miesięcy            |              |
|                       | (kwiecień — listopad) |              |
| Wynik: Rodzaj porostu | Natężenie             | Działanie    |
|                       | porostu               | antyfouling  |
| Algi                  | -----                 | Bardzo silne |
| Zyjątka               | Dwie marne            | Bardzo       |
| zwierzęce             | ospy morskie          | silne,       |
|                       | dające się            |              |
|                       | usunąć przy           |              |
|                       | lekkim ciśnie-        |              |
|                       | niu                   |              |

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środka powłokowego anty-fouling do przedmiotów stykających się z wodą, znamienny tym, że handlowy tlenek cynku o wysokiej czystości, w szczególności wolny od metali ciężkich, praży się w temperaturze 100—800°C w ciągu do 2 godzin i miesza w znany sposób ze środkami wiążącymi.

Deutsche Akademie  
der Wissenschaften zu Berlin

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy