

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48202

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.IX.1962 (P 99 734)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.IV.1964

Kl. 22 g ^{5/10} ~~7702~~

MKP C 09 d ^{129, 5/10} ~~5/10~~

UKD

BIBLIOTEK

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku Wanda Kiewlicz, Warszawa (Polska), Jerzy
i Kiewlicz, Warszawa (Polska)
właściciele patentu:

Sposób wytwarzania środka antykorozyjnego do gruntowania stali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka antykorozyjnego do gruntowania stali, zwłaszcza konstrukcyjnych. Środek taki odznacza się możliwością wielostronnej adaptacji w zależności od stopnia i warunków agresywności otoczenia i stanowi zawieszinę pyłu cynkowego, uaktywnionego estrem kwasu hydroksystearowego i żywic syntetycznych rozpuszczonych w mieszaninie rozpuszczalników organicznych, przede wszystkim aromatycznych.

Skuteczność antykorozyjna powłok cynkowych na żelazie i stali jest uzasadniona wartością ujemnego potencjału cynku — 0,77 v w stosunku do elektrody wodorowej i — 0,43 v w stosunku do żelaza w szeregu napięciowym metali.

Znane są i szeroko stosowane metody ogniowego i galwanicznego nanoszenia cynkowych powłok ochronnych. Metody te są stale w istotny sposób ulepszone, mimo długiego czasu jaki upłynął od początku ich przemysłowego stosowania.

Najnowszym, bo wprowadzonym już po drugiej wojnie światowej, sposobem nanoszenia ochronnych powłok cynkowych na stal i żelazo jest tak zwane „cynkowanie na zimno” przy użyciu zawieszin pyłu cynkowego w roztworach rozmaitego rodzaju spoiw.

Sposób taki ciągle jeszcze wykazuje poważne braki, z których większość jest związana z takimi właściwościami pyłu cynkowego — w przypadku

2

zastosowania go jako pigmentu — jak stosunkowo wysoki opór elektryczny, wysoki ciężar usypowy i wysoka reaktywność.

Dotychczasowa praktyka wykazała, że środki antykorozyjne przygotowane przy użyciu pyłu cynkowego, muszą zawierać, aby dawać skuteczną ochronę antykorozyjną, a tym samym dostateczną różnicę potencjałów w stosunku do chronionego podłoża, wysoką ilość pigmentu, sięgającą do 96—97% w suchej powłoce, co z kolei rzutuje na właściwości mechaniczne tych powłok. Powłoki zawierające tak dużą ilość pigmentu w tak małej ilości spoiwa są z natury rzeczy nieelastyczne, kruche i źle przyczepne.

Dalszą poważną trudnością jest skłonność do osiadania ciężkiego pigmentu, jakim jest pył cynkowy, tworzący już po krótkim okresie magazynowania środka antykorozyjnego zbite i twarde osady denne, które redyspergować i rehomogenizować bez urządzeń fabrycznych prawie jest niemożliwe. Skraca to żywotność preparatów oraz ogranicza czas ich składowania nieomal tak, jak minii do około sześciu tygodni. Tak samo skraca żywotność preparatów destrukcyjny wpływ cynku na żywice syntetyczne, które stosuje się jako spoiwa. Wpływ ten idzie w dwóch kierunkach i albo prowadzi do degradacji żywicy, albo do polimeryzacji ze zjawiskiem wzrostu lepkości, aż do zupełnego zstalenia produktu mimo obecności rozpuszczalnika.

Wyżej wymienionym niedogodnościom usiłuje się zaradzić wprowadzając w skład tego typu preparatów, środki zmniejszające zdolność do osiadania, antyutleniające dla pigmentu i stabilizatory dla spoiwa.

Najczęściej stosowane dodatki to fosforan cynku dla poprawienia przewodności elektrycznej, tlenek cynku dla zagęszczenia środowiska, aminy dla wzrostu przyczepności do podłoża, talk dla zmniejszenia zdolności osiadania pigmentu i olej parafinowy dla nadania plastyczności powłoce.

Stwierdzono, że przy użyciu 0,3—0,4% estru kwasu hydroksystearowego rozpuszczonego w węglowodorach, zwłaszcza aromatycznych, których skład może być różny z tym, że zawartość pseudokumenu w tej mieszaninie nie powinna być znacznie różna od ilości około 15%, można uzyskać nie tylko dobrze stabilizowane zawiesiny pyłu cynkowego w roztworach żywic ale nadto można przeprowadzić aktywizację pyłu cynkowego pozwalającą na otrzymanie efektu pełnej ochrony antykorozyjnej przy znacznie niższej zawartości cynku niż 96—97% w suchej powłoce, przy jednoczesnym ograniczeniu lub wyeliminowaniu poprzednio stosowanych dodatków albo w całości albo w bardzo znacznej mierze.

Ester kwasu hydroksystearowego i alkoholu o liczbie atomów węgla w łańcuchu w granicach 2—6 daje z wyżej wymienioną mieszaniną węglowodorów roztwory o właściwościach analogicznych do układów tiksotropowych i w tym stanie rzeczy utrudnia osiadanie pyłu cynkowego, a w każdym razie uniemożliwia tworzenie się zbitych osadów i daje preparaty łatwe do wymieszania nawet po okresie składowania bliskim jednego roku.

Niezależnie od właściwości stabilizujących stwierdzono, że ester ten pozostając w stanie nie zmienionym w czasie składowania środka antykorozyjnego wytworzonego sposobem według wynalazku po naniesieniu preparatu na powierzchnię stali hydrolizuje w miarę upływu czasu, a więc w miarę narastania działania wilgoci i agresywnych składników atmosfery, dając ciekłą i mocną przyczepną inhibitującą warstwę hydroksystearianu żelaza na granicy zetknięcia powłoki z zabezpieczonym podłożem. Jednocześnie w powłoce ochronnej powstaje stabilizująca i uplastyczniająca dyspersja hydroksystearianu cynku. Powyższy efekt występuje szczególnie zadawalająco w stosunku do pyłu cynkowego poddanego procesowi „zmetalizowania”, polegającemu na mechanicznej obróbce w bębnie obrotowym w obecności estru kwasu hydroksystearowego.

Pył cynkowy ma strukturę steroidálną i w przeładze składa się z pokrytych warstwą tlenku kuleczek metalicznego cynku o średnicy 4—8 mikronów.

Na skutek tarcia wywołanego obracaniem, szczelna otoczka tlenku cynkowego dokoła każdej kuleczki pyłu ulega usunięciu z powierzchni. Stwierdzono, że powłoki uzyskane z zawiesin zawierających pył cynkowy pozbawiony tej otoczki, można powiedzieć „zmetalizowany pigment cynkowy” zawieszony w spoiwie już w koncentracji 83—85%, wykazują w stosunku do elektrody wodorowej po-

tencjały identyczne, jak poprzednio wykazywały powłoki o koncentracji pyłu cynkowego 96—97%.

Przeprowadzono pomiary wielkości potencjału różnych powłok naniesionych na płytki stalowe.

5 Badane próbki zanurzano do 3%-owego roztworu wodnego NaCl. Badania wykazały, że powłoki wytworzone z zawiesin pyłu cynkowego uaktywnionego sposobem według wynalazku mają w szerokim zakresie zawartości pyłu cynkowego, pozostającej w granicach 85—94% potencjał zbliżony do potencjału blaszek cynkowych badanych w analogicznych warunkach.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że zastosowanie uaktywnionego pigmentu w obecności kwasu hydroksystearowego pozwoliło jednocześnie wykorzystać 15 stabilizujące działanie powstającego w powłoce w miarę postępu hydrolizy estru hydroksystearianu cynkowego, w stosunku do spoiw z pełnym wyeliminowaniem degradującego działania pigmentu w stosunku do żywic. W znacznej mierze 20 wydaje się to być wynikiem wytworzenia otoczki z estru kwasu hydroksystearowego na pył cynkowy. Fakt ten ma znaczenie o tyle, że pozwala na stosowanie różnego rodzaju żywic, co uatrakcyjnia 25 w znacznej mierze środek według wynalazku pozwalając na otrzymanie odmian dostosowanych do warunków otoczenia i do stopnia agresji, a mianowicie: dodatek żywic fenolowych daje preparat odporny na przeciętne warunki atmosferycznego zagrożenia, dodatek żywic silikonowych pozwala na 30 uzyskanie powłok odpornych na temperatury do 300°C, dodatek polistyrenu pozwala na uzyskanie powłok bardziej odpornych na atmosferę przemysłową, specjalnie zanieczyszczoną połączeniami siarkowymi, dodatek żywic epoksydowych prowadzi do 35 uzyskania powłok piecowych lub schnących w warunkach normalnych i bardziej odpornych na działanie chemikaliów organicznych i na słabe kwasy.

Sposób przygotowania środka według wynalazku 40 jest następujący. Do wolno obracającego się bębna, w którym znajduje się pył cynkowy, najlepiej uprzednio zwilżony częścią mieszaniny rozpuszczalników organicznych, co znacznie wzmacnia tarcie i ułatwia zdarcie zewnętrznej warstewki tlenku cynkowego, wprowadza się 0,3—0,4% estru kwasu 45 hydroksystearowego rozpuszczonego w drugiej części mieszaniny rozpuszczalników przeznaczonych do przygotowania preparatu, w celu wytworzenia wokół kuleczek pyłu cynkowego, uaktywnionych 50 częściowo przez usunięcie izolującej otoczki tlenku cynkowego, z kolei otoczki z estru kwasu hydroksystearowego.

Przygotowanie preparatu antykorozyjnego wykonuje się w mieszadło najlepiej helikoidalnym. 55 Uaktywnioną masę pigmentu miesza się z odpowiednią ilością żywicy syntetycznej rozpuszczonej w trzeciej z kolei porcji rozpuszczalników przeznaczonych do przygotowania preparatu. Mieszanie prowadzi się do uzyskania jednorodności mieszaniny, której lepkość następnie koryguje się przez 60 dodanie czwartej i ostatniej porcji mieszaniny rozpuszczalników warunkowanej koniecznością dostosowania produktu do pory roku, w której ma być użytkowany.

65 Technologiczny, jakościowy i ilościowy przebieg operacji związanych ze sposobem wytwarzania

środka antykorozyjnego według wynalazku może mieć kilka wariantów, różniących się szczegółami, mogącymi wynikać z wielu powodów, a między innymi z lokalnych warunków na miejscu realizacji, zaprojektowanej wielkości jednej szarży produkcyjnej lub nawet z jakości uzyskanego pyłu cynkowego.

Przygotowanie mieszaniny rozpuszczalników i jej skład zależy od rodzaju wybranej żywicy i pory roku, do której środek antykorozyjny według wynalazku musi być dostosowany, tak jak powinien być dostosowany do rodzaju zagrożenia korozyjnego, któremu ma być przeciwstawiony.

Obecność pseudokumenu w mieszaninie rozpuszczalników ułatwia rozpuszczanie estru kwasu hydroksystearowego i z tego względu jest pożądana.

Suche powłoki uzyskane w wyniku zastosowania środka antykorozyjnego wytworzonego według wynalazku i przygotowanego według stosunków ilościowych podanych w przykładzie będą zawierały około 85% cynku metalicznego przy założeniu, że zawartość metalicznego cynku w pyłe cynkowym, określona na zasadzie zdolności redukcji żelaza trójwartościowego wynosiła 94%, co odpowiada średnim gatunkom pyłów cynkowych.

Przykład sposobu wytwarzania środka:

Pył cynkowy dostarczany z huty w bębnach blaszanych z blachy ocynkowanej zwilża się w tynce bębni mieszającą ksylenem z solwentnąftą w ilości 7,5 kg na każde 100 kg pyłu.

Osobno przygotowuje się roztwór 14 kg estru butylowego kwasu hydroksystearowego w 100 kg mieszaniny rozpuszczalników oraz roztwór 29 kg

polistyrenu i 9,5 kg fosforanu trójkroczu w dalszych 100 kg mieszaniny rozpuszczalników. Zwilżony pył cynkowy w ilości 72,5 kg ładuje się do bębna obrotowego, który wprowadza się w ruch.

Po upływie 6 — 8 godzin wprowadza się do tegoż bębna 2,5 kg roztworu estru kwasu hydroksystearowego i kontynuuje się obracanie bębna przez dalsze 2 godziny. Po upływie tego czasu przenosi się shomogenizowaną mieszaninę do mieszadła, najlepiej helikoidalnego, w którym znajduje się już 25 kg roztworu polistyrenu uzupełnionego plastifikatorem i miesza się do czasu uzyskania homogenicznego produktu, którego lepkość w zależności od warunków koryguje się ewentualnym dodatkiem dalszych ilości mieszaniny tychże rozpuszczalników.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środka antykorozyjnego przez zmieszanie żywicy, plastifikatora, pyłu cynkowego i rozpuszczalnika, znamieny tym, że stanowiący pigment antykorozyjny pył cynkowy poddaje się uaktywnieniu przez obracanie go w bębnie w obecności części rozpuszczalnika, stanowiącego zwłaszcza mieszaninę związków aromatycznych, przy czym dodaje się estru kwasu hydroksystearowego w ilości 0,3 — 0,4% w stosunku do masy wytwarzanego środka pod postacią roztworu w drugiej części rozpuszczalnika, a następnie do uaktywnionego pigmentu w ilości tak dobranej, żeby otrzymana powłoka zawierała 85 — 94% pyłu cynkowego dodaje się roztworu wybranej żywicy wraz z resztą rozpuszczalnika.