

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98664

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

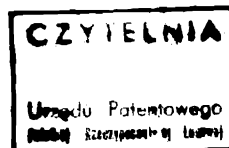
Zgłoszono: 04.03.76 (P. 187724)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.² C23G 1/08



Twórcy wynalazku: Alojzy Kłopotek, Władysław Mackiewicz, Barbara Paździor, Zofia Murygin, Danuta Polak, Kazimierz Szekli, Kazimierz Uhacz

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Środek do czyszczenia blach okrętowych i urządzeń przemysłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do czyszczenia blach okrętowych i urządzeń przemysłowych. Środek służy do usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych z blach i konstrukcji stalowych przed nałożeniem każdej warstwy ochronnej w postaci farb i lakierów, co zapewnia uzyskanie właściwej przyczepności, jednorodności oraz trwałości nakładanego filmu lakierniczego.

Dotychczas brak jest środków do usuwania zanieczyszczeń występujących na powierzchniach malarskich w czasie budowy i remontu statków oraz urządzeń przemysłowych, które charakteryzowałyby się jednocześnie bardzo dobrymi właściwościami myjącymi w stosunku do zabrudzeń organicznych i nieorganicznych, odpornością na twardą wodę, niską zdolnością pianotwórczą i niskim wskaźnikiem trwałości piany, 100%-wą biodegradacją, brakiem toksycznego działania dla ludzi, flory i fauny morskiej oraz rzecznej, brakiem drażniącego i uczulającego działania na błony śluzowe i skórę, brakiem niepożądanych działań ubocznych na tworzywa mytych powierzchni metalowych i lakierowanych, brakiem własności palnych i wybuchowych, dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz usuwalnością z mytych powierzchni przy pomocy wody. Znane środki do mycia i czyszczenia powierzchni metalowych oraz lakierowanych nie posiadają wielu z wymienionych zalet, a ponadto nie usuwają w sposób kompleksowy wszy-

2

skich zabrudzeń z tych powierzchni oraz nie zapewniają ochrony naturalnego środowiska.

Znane z polskiego opisu patentowego nr 54676 detergenty zmniejszają energię adhezji produktów termicznej pirolizy organicznych pochodnych węgla do powierzchni lakierowanych lub nielakierowanych tworzyw konstrukcyjnych, metalowych i niemetalowych. Sposób ten polega na tym, że frakcję smoly węglowej, wysokotemperaturowej zawierającej mono- i wielometylo-naftaleny oraz zawierającej lub niezawierającej zasady chinolinowe i fenolowe, w której co najmniej 90% składników wrze w temperaturze powyżej 225°C i której temperatura zaniku kryształów jest niższa od +10°C emulguje się ze środkiem powierzchniowo czynnym typu anionowego, kationowego, niejonowego lub z mieszaniną tych środków. Znana jest także pasta do czyszczenia powierzchni metalu zawierająca od 1 do 20% wagowych wodorotlenku sodowego, od 40 do 95% wagowych wody, od 0 do 5% wagowych węglanu sodowego, od 0 do 5% wagowych wodnego roztworu krzemianu sodowego o gęstości od 39 do 42°Bé oraz od 3 do 12% wagowych mączki drzewnej.

Piankę do czyszczenia powierzchni zanieczyszczonych olejami, smarami i tłuszczami w przemyśle stoczniowym, oraz czyszczenia sprzętu komunikacyjnego i budowlanego według polskiego opisu patentowego nr 70512 otrzymuje się w ten sposób, że do 100 części wagowych wody wprowadza

się przy ciągłym silnym mieszaniu na przemian 15 części wagowych kokosalu, 25 części wagowych benzyny lakowej, 2 części wagowe bentonitu a następnie po uzyskaniu jednolitej pianki, dodaje się 6 części wagowych dyspersji polioctanu winylu.

Celem wynalazku jest opracowanie środka czyszczącego, nie posiadającego wyżej wymienionych wad.

Środek, według wynalazku, zawiera 2—6% wagowych soli sodowych estrów kwasu siarkowego i alkoholi lojowych, 3—10% wagowych dodecylobenzenosulfonianu sodowego, 9—14% wagowych metakrzemianu sodowego, 18—22% wagowych węglanu sodowego, 40—52% wagowych trójpolifosforanu sodowego, 0,2—0,4% wagowych kompozycji zapachowej, a resztę stanowi woda, przy czym wzajemny stosunek wagowy soli sodowych estrów kwasu siarkowego i alkoholi lojowych do dodecylobenzenosulfonianu sodu wynosi od 1:3 do 2:3, a wzajemny stosunek wagowy metakrzemianu sodowego do węglanu sodowego i trójpolifosforanu sodowego wynosi od 1:2:5 do 3:5:13.

Środek otrzymuje się ogólnie znanymi metodami wytwarzania proszków piorących, myjących i czyszczących, jak metodą rozpyłową, napyłową lub przez mechaniczne wymieszanie składników. Dzięki prawidłowo dobranemu składowi recepturalnemu pod względem jakościowym i ilościowym środek charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami myjącymi w stosunku do kompleksowych zabrudzeń nieorganicznych i organicznych w postaci grafitu i sadzy, tlenków, węglików, wodorotlenków, siarczków, chlorków, fosforów i krzemków metali oraz kwasów organicznych, estrów kwasów tłuszczowych, węglowodorów wielko-cząsteczkowych, celulozy i innych zanieczyszczeń, występujących w naturalnych warunkach stoczniowych i przemysłowych. Jednocześnie środek według wynalazku wykazuje: brak toksycznego działania w stosunku do ludzi, fauny i flory wodnej, brak drażniącego i uczulającego działania na błonę śluzową skórę, brak własności palnych i wybuchowych, dobrą rozpuszczalność w wodzie, niską zdolność pianotwórczą i niski wskaźnik trwałości piany oraz prawie 100%-wą biodegradacją. Jego wodne roztwory o stężeniu mniejszym od 0,01% mogą być odprowadzane do miejskich urządzeń kanalizacyjnych i nie stanowią trwałego zagrożenia dla środowiska w odbornikach wodnych, na przykład w basenach wyposażeniowych stoczni.

Najlepsze efekty mycia uzyskuje się przy użyciu wodnych roztworów o stężeniu 1,4 — 1,6% w temperaturze 65—75°C, za pomocą znanych mechanicznych urządzeń myjących, wyposażonych w dysze okrągłe, lub płaskie o średnicy 3 mm i kącie nachylenia natrysku 20° do 90°. Im ciśnienie strumienia kąpieli myjącej jest wyższe, tym efekt mycia jest lepszy. Znane urządzenia myjące dają ciśnienie od 20 do 80 kg/cm².

Środek w postaci proszku, będący przedmiotem wynalazku, może być stosowany do czyszczenia powierzchni blach i konstrukcji stalowych malowanych i niemalowanych w przemyśle okrętowym oraz innych przemysłach przed procesem kolejnego nakładania na nie powłok z farb i lakierów.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I: Do mieszalnika wsypuje się 20 kg metakrzemianu sodowego, 40 kg węglanu sodowego i 100 kg trójpolifosforanu sodowego. Następnie miesza się dokładnie trzy sypkie składniki ze sobą przez 5—10 minut w temperaturze 15 do 40°C. Następnie do tak otrzymanej mieszanki składników sypkich dozuje się za pomocą urządzenia natryskowego lub rozpyłowego mieszaninę ciekłych składników powierzchniowo-czynnych o temperaturze 70—80°C składającą się z 4 kg soli sodowej estru kwasu siarkowego i alkoholi lojowych, oraz 12 kg dodecylobenzenosulfonianu sodu rozpuszczonych w 23,6 kg wody.

W czasie natryskiwania zawartość mieszadła miesza się celem uzyskania równomiernego rozprządzenia składników. Po wprowadzeniu substancji powierzchniowo-czynnych w temperaturze 15—30°C do otrzymanego w mieszadle proszku dozuje się za pomocą urządzenia natryskowego 0,4 kg kompozycji zapachowej. Po wymieszaniu proszek z mieszalnika transportuje się przenośnikiem pneumatycznym lub innym do zasobnika proszku, skąd podaje się do automatycznej pakowaczki. Proces wytwarzania środka według wynalazku może być prowadzony w sposób periodyczny lub ciągły. W ten sam sposób sporządza się środki, których skład recepturowy podaje tabela 1.

Tabela 1.

Lp.	Składnik środka	Zawartość składnika w %-tach w recepturze Nr.			
		I	II	III	IV
1.	Sole sodowe estrów kwasu siarkowego i alkoholi lojowych	2,0	2,5	6,0	2,6
2.	Dodecylobenzenosulfonian sodu	6,0	5,0	9,0	3,9
3.	Metakrzemian sodowy	10,0	11,0	9,0	12,0
4.	Węglan sodowy	20,0	22,0	18,0	20,0
5.	Trójpolifosforan sodowy	50,0	48,0	46,8	52,0
6.	Kompozycja zapachowa	0,2	0,4	0,2	0,3
7.	Woda	11,8	11,1	11,0	9,2

Przykład II: Środek do czyszczenia otrzymany według receptury I tabeli 1 poddano badaniom zdolności mycia w porównaniu ze znanym preparatem myjącym typu detergentowego, którego zdolność myjącą wyrażoną za pomocą zwilżania metodą wagową przyjęto za wzorcową czyli równą 100%. Jako zabrudzenie standarcowe zasto-

sowano kompozycję zawierającą 60 g olejów (30 g marinolu i 30 g superolu), 20 g towotolu i 20 g smaru grafitowego oraz 24 g sztucznego brudu, w skład którego wchodził czarny i żółty tlenek żelaza, sadza lampowa i zwykła, grafit, opilki żelaza, chlorek sodowy i węgiel aktywny. Standardowo brudzone płytki myto w standardowych warunkach środkiem wzorcowym i środkiem wg receptury Nr I z przykładu I. Zwilżalność płytek stalowych pokrytych powłokami malarskimi standardowo brudzonych i mytych za pomocą 1%-owych roztworów wodnych środka wg receptury Nr I w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem strumienia przed wylotem równym $3,42 \cdot 10^2$ kPa obliczano według wzoru:

$$x = \frac{a}{b} \times 100$$

gdzie:

x — względna zdolność myjąca badanego środka w procentach,

a — zwilżalność płytki wodą po umyciu roztworem badanego środka (w gramach),

b — zwilżalność płytki po umyciu roztworem środka wzorcowego (w gramach).

Wyniki badań względnej zdolności myjącej do czyszczenia blach okrętowych i urządzeń przemysłowych, otrzymanego według receptury Nr I z przykładu I przedstawia tabela 2.

Tabela 2.

Lp.	Rodzaj powłoki	Zdolność myjąca w %-tach środka Nr I z przykładu I
1.	Emalia ftalowa nadwodna	187
2.	Farba przeciwkorozyjna olejno-żywiczna do podwodnych części	111
3.	Farba przeciwkorozyjna winylowa	80
4.	Farba epoksydowo-cynkowa przeciwkorozyjna	136

Zawarte w tabeli 2 wyniki wskazują, że środek otrzymany wg wynalazku posiada lepszą zdolność myjącą niż znany środek wzorcowy.

Przykład III: Środek otrzymany według receptury Nr IV tabeli 1 poddano badaniom aplikacyjnym w stoczniach w porównaniu do eteru p-nonylofenyloвого glikołu ośmioetylenowego o wzorze $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_8-OH$; stosowanym między innymi do usuwania zanieczyszczeń z powłok w stoczniach produkcyjnych.

Badania przeprowadzono z 1,5%-owymi roztworami wodnymi obu środków w temperaturach 12 i

50°C i pod ciśnieniem $68,64 \cdot 10^2$ kPa przy pomocy urządzenia myjącego „Ipro-70-OE”. Myto ściany sekcji pomalowanej farbą epoksydowo-cynkową przeciwkorozyjną i pokrytej zabrudzeniami charakterystycznymi dla warunków panujących w stoczniach. Ocena stopnia umycia powierzchni przeprowadzono według następujących skali trójstopniowej:

1° — na powierzchni powłoki malarskiej po umyciu znajduje się lekko rozmyta warstwa zanieczyszczeń i ślady błonki olejowej,

2° — na powierzchni powłoki malarskiej po umyciu w niektórych miejscach mogą wystąpić ślady błonki olejowej, a czas zerwania filmu wodnego jest mniejszy lub równy 60 sekund,

3° — brak jakichkolwiek zanieczyszczeń na umytej powierzchni, a czas zerwania filmu wodnego jest większy od 60 sekund.

Uzyskane wyniki badań przedstawia tabela 3.

Tabela 3.

Lp.	Wyszczególnienie środka	Stopień umycia w temperaturze	
		12°C	50°C
1.	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_8-OH$	1°	2°
2.	Środek wg receptury Nr IV z przykładu I	2°	3°

W tabeli 3 widać, że środek będący przedmiotem wynalazku w temperaturze 50°C w pełni spełnia wymagania odnośnie czystości powierzchni przed malowaniem i jest znacznie skuteczniejszy od eteru p-nonylofenyloвого glikołu ośmioetylenowego w usuwaniu zabrudzeń z powierzchni malarskich drogą mycia.

Przykład IV: Przeprowadzono badania wpływu środka otrzymanego według receptury Nr IV z tabeli 1 i eteru p-nonylofenyloвого glikołu ośmioetylenowego na przyczepność międzywarstwową powłok nałożonych na testowo zabrudzoną i zmytą powłokę oraz odporność powłoki nałożonej na działanie wody morskiej po 400 dobach. Badania przeprowadzono w sposób porównawczy, stosując jako układ odniesienia zestawy malarskie nałożone zgodnie z instrukcją stosowania. Do badań użyto standardowe płytki stalowe.

Na płytki nakładano przy pomocy pędzla odpowiednią ilość warstw przewidzianą dla wytypowanych zestawów farb — zachowując odstępy między nakładaniem poszczególnych warstwiczasy aklimatyzacji zgodnie z instrukcjami stosowania dla badanych wyrobów malarskich. Uzyskane wyniki badań obrazuje tabela 4.

Tabela 4.

Badane zestawy			Przyczepność międzywarstwowa		Odporność na działanie wody morskiej	
Nr	Rodzaj farby	Ilość warstw	$C_9H_{10}-$ C_6H_4- $(OC_2H_4)_8$ $-OH$	Środek według receptury Nr IV	$C_9H_{10}-$ C_6H_4- $(OC_2H_4)_8$ $-OH$	Środek według receptury Nr IV
1.	Farba epoksydowo-cynkowa przeciwkorozyjna Farba przeciwkorozyjna olejno-żywiczna	1	bez	bez	10%	bez
		3	zmian	zmian	korozji	zmian
2.	Farba epoksydowo-cynkowa przeciwkorozyjna Farba przeciwkorozyjna bitumiczna	1	bez	bez	5%	bez
		3	zmian	zmian	korozji	zmian
3.	Farba epoksydowo-cynkowa przeciwkorozyjna Farba przeciwkorozyjna bitumiczno-epoksydowa.	1	bez	bez	bez	bez
		2	zmian	zmian	zmian	zmian
4.	Farba epoksydowo-cynkowa przeciwkorozyjna Farba przeciwkorozyjna chloro-kauczukowa	1	bez	bez	10%	bez
		2	zmian	zmian	korozji	zmian

Uzyskane wyniki badań wskazują, że środek będący przedmiotem wynalazku nie działa ujemnie na powłoki malarskie i jest znacznie lepszy od

Tabela 5.

Wyszczególnienie rodzaju badań	Wyniki badań środka Nr IV	
	miano	liczba
pH 1%-wego roztworu	—	11,2
pH 0,01%-wego roztworu	—	7,6
Zawartość substancji powierzchniowo-czynnej	%	6,5
Zasadowość 1%-wego roztworu do pH = 7	$\frac{mval}{dcm^3}$	28,4
ChZT roztworu 1%-we	$\frac{mg O_2}{dcm^3}$	1074
BZT ₅ 1%-wego roztworu	—	90
Biodegradacja SPA po 10-dobowej inkubacji 0,01% roztworu środka z dodatkiem ścieków zawierających pożywkę mineralną	%	96,8

stosowanego dotychczas w stocznich eteru p-nonylofenyloвого glikolu ośmioetylenowego.

Przykład V: Środek otrzymany według receptury IV z tabeli 1 poddano wielostronnym badaniom w zakresie jego wpływu na procesy zanieczyszczenia i samooczyszczania się wód — z punktu widzenia ochrony naturalnego środowiska. Uzyskane wyniki badań chemicznych i biochemicznych zawiera tabela 5.

Analiza krzywych BZT nie wykazała ujemnego wpływu środka w granicach stężeń do 0,04%. Środek spełnia wymogi w zakresie ochrony fauny i flory wód powierzchniowych, a jego stężenie w odborniku (np. basenie wyposażeniowym) poniżej 0,01% nie stanowi trwałego zagrożenia dla środowiska.

Zastrzeżenie patentowe

Środek do czyszczenia blach okrętowych i urządzeń przemysłowych, **znamienny tym**, że zawiera 2—6 procent wagowych soli sodowych estrów kwasu siarkowego i alkoholi łojowych, 3—10 procent wagowych dodecylobenzenosulfonianu sodowego, 18—22 procent wagowych węglanu sodowego, 40—52 procent wagowych trójpolifosforanu sodowego, 0,2—0,4 procent wagowych kompozycji zapachowej, przy czym wzajemny stosunek wagowy soli sodowych estrów kwasu siarkowego i alkoholi łojowych do dodecylobenzenosulfonianu sodowego wynosi od 1:3 do 2:3, a wzajemny stosunek wagowy metakrzemianu sodowego do węglanu sodowego i trójpolifosforanu sodowego wynosi od 1:2:5 do 3:5:13.