



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 85 03 25 (P. 252550)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 86 10 07

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31

Int. Cl.<sup>4</sup> C08L 61/10  
C08L 63/00



**Twórcy wynalazku:** Zbigniew Jedliński, Jerzy Majnusz, Zbigniew Uziel,  
Marian Maciejko, Wiesław Wróblewski, Jerzy Bradecki

**Uprawniony z patentu:** Zakłady Aparatury Chemicznej  
"Metalchem", Opole;  
Politechnika Śląska  
im. Wincentego Pstrawskiego,  
Gliwice (Polska)

### Termoutwardzalny środek powłokowy

Przedmiotem wynalazku jest termoutwardzalny środek powłokowy na bazie żywic epoksydowych i fenolowych przeznaczony szczególnie do pokrywania elementów aparatury chemicznej narażonych na działanie czynników chłodzonych i grzanych przy jednoczesnym występowaniu gradientu temperatury w powłokach oraz na działanie agresywnych mediów chemicznych.

Znane są składy wyrobów lakierowych wytwarzanych na bazie żywic epoksydowych i fenolowych. W zależności od przeznaczenia różnią się składem i proporcjami składników. Znane powłoki wytwarzane na bazie środków zawierających żywice epoksydowe i fenolowe obciążone gradientem temperatury i poddane działaniu pary wodnej w czasie od kilku do kilkunastu godzin ulegają spęcherzeniu, a w czasie dłuższego działania pary wodnej ulegają odpryskom, co w konsekwencji prowadzi do korozji podłoża metalowego aparatury. Podobne objawy występują podczas działania na takie powłoki agresywnych mediów chemicznych takich jak roztwory kwasów, zasad czy soli. Dlatego też znanych wyrobów lakierowych z samych żywic fenolowych i epoksydowych nie stosuje się do ochrony antykorozyjnej, szczególnie elementów aparatury chemicznej narażonej na działanie czynników chłodzonych lub grzanych przy jednoczesnym występowaniu gradientu temperatury. Do wyrobu tej aparatury stosuje się dotychczas głównie stale stopowe.

W znanych rozwiązaniach do ochrony antykorozyjnej stosowane są epoksydowe żywice dianowe o średnich masach cząsteczkowych powyżej 1000 i liczbie epoksydowej poniżej 0,2 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 gram żywic oraz żywice fenolowe /Z. Brojer, Z. Hertz, P. Penczek - Żywice epoksydowe WNT Warszawa, 1982 s.353/. Stosowanie do ochrony antykorozyjnej żywic epoksydowych dianowych o średniej masie cząsteczkowej powyżej 1000 i liczbie epoksydowej poniżej 0,2 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 gram żywicy w mieszaninie z żywicami fenolowo - formaldehydowymi daje według znanych monografii najlepsze

wyniki przy stosunku żywicy epoksydowej do żywicy fenolowej jak 70:30 do 80:20 /K. Weigel Epoxidharzlarcke Vissenschafhele Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1965 s. 232-234/. Dla poprawy własności użytkowych mieszanin żywic epoksydowych i fenolowych wprowadza się dodatki żywic poliwinylbutyralowych, stosuje mieszaniny dwu różnych żywic epoksydowych. Lakier taki znany jest z opisu patentowego PRL nr 80 718. Ten termoutwardzalny środek charakteryzuje się tym, że obok żywicy fenolowo - formaldehydowej zawiera dwie żywice epoksydowe: jedną o średniej masie cząsteczkowej około 3000 i zawartości 0,4-0,05 gramorównoważnika grup epoksydowych i drugą o średniej masie cząsteczkowej około 4000 i zawartości 0,025 - 0,04 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 g żywicy, a także żywicę poliwinylbutyralową, poliioctan winylu i polialkohol winylowy. Lakier zawiera: 40 - 60 części wagowych żywic epoksydowych, 15-25 części wagowych żywicy fenolowo - formaldehydowej i 20 - 40 części wagowych żywicy poliwinylbutyralowej w przeliczeniu na substancje nietłotne zawarte w lakierze. Lakier przeznaczony jest do powlekania głęboko tłoczonych puszek konserwowych. Nie nadaje się jednak do ochrony antykorozyjnej aparatów wymiany ciepła i innych elementów aparatury chemicznej narażonych na działanie czynników chłodzonych czy grzanych, ani też do ochrony antykorozyjnej elementów aparatury narażonych na działanie agresywnych mediów chemicznych.

Poprawę własności antykorozyjnych powłok odpornych na działanie wysokich temperatur, wilgoci i chemikaliów uzyskano w termoutwardzalnym środku powłokowym znanym z opisu patentowego PRL nr 815 558, w którego składzie w miejsce żywicy epoksydowej wprowadzono utleniony polimer dienowy lub kopolimer dienowy, używając go w przewodzie w stosunku do żywicy fenolowej. Środek ten zawiera: 10 - 50 części wagowych utlenionego polimeru dienowego lub kopolimeru dienowego o zawartości 8 - 22% tlenu, 5 - 20 części żywicy fenolowo - formaldehydowej opartej na eterach fenolowych o 5 - 100% molowych grup alkoksylowych i 2-6 atomach węgla, 0,1-6 części wagowych kwasu fosforowego, 0,1-8 części wagowych alifatycznych kwasów tłuszczowych o 8-24 atomach węgla i rozpuszczalnika jak również ewentualnie 1-5 części wagowych rozgałęzionego metylofenylopolisiloksanu o zawartości 0,5% grup OH i /albo zawartości 0,5-12% grup alkoksylowych i/albo 0,1-6 części wagowych eteru alkilofenylopoliglikolowego i 100-300 części wagowych pigmentów i wypełniaczy.

Znane są również termoutwardzalne powłoki przeciwkorozyjne, które tworzy kilka warstw o łącznej grubości do 250  $\mu\text{m}$  zawierające jako podstawowe składniki błonotwórcze żywice epoksydowe, fenolowe i silikonowe. W termoutwardzalnych środkach powłokowych obok składników błonotwórczych znajdują się wypełniacze mineralne, pigmenty, środki tiksotropujące, katalizatory, rozpuszczalniki. Znane środki powłokowe dają powłoki o małej odporności termicznej i chemicznej i nie nadają się do ochrony przeciwkorozyjnej aparatury wymiany ciepła, gdzie powłoka winna odznaczać się dużą odpornością chemiczną, podwyższoną odpornością termiczną i nie powinna ulegać zmianom pod wpływem gradientów temperatury.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu w termoutwardzalnym środku powłokowym na bazie żywic epoksydowych i fenolowo - formaldehydowych, przeznaczonym szczególnie do pokrywania elementów aparatury chemicznej: 4-18 części wag. żywicy epoksydowej o średniej masie cząsteczkowej poniżej 700 i liczbie epoksydowej powyżej 0,4 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 gram żywicy, 15-44 części wagowych rezolowej żywicy fenolowo - formaldehydowej, w której składnik fenolowy może być przy pierścieniu aromatycznym podstawiony 1-3 grupami o 1-8 atomach węgla, a żywica może być zeteryfikowana alkoholem o rodniku alkilowym zawierającym 1-8 atomów węgla, 15-30 części wagowych rozpuszczalników oraz ewentualnie 1-5 części wag. katalizatorów, do 5 części wag. środków poprawiających tworzenie się powłoki, 20-54 części wag. wypełniaczy i pigmentów. Korzystnie jest w środku według wynalazku jako katalizatory stosować roztwór soli morfolinowej kwasu p-toulenosulfonowego, estry alkilowe kwasu fosforowego, kwas fosforowy.

Jako substancje poprawiające tworzenie się powłoki korzystnie jest stosować: żywice lub oleje silikonowe, żywice melaminowe, poliwinylbutyralowe. Powłoka może być pozbawiona pigmentów lub pigmentowana.

Jako pigmenty i wypełniacze korzystnie można stosować czerwień żelazową, zieleń chromową, biele tytanowe, grafit, pyły metali, węglík krzemu, mikrotalk, mączkę kwarcową, kaolin i inne znane wypełniacze czy pigmenty.

Środek według wynalazku nadaje się do pokrywania przeciwkorozyjnego elementów aparatury wymiany ciepła, reaktorów chemicznych, zbiorników, rurociągów, pomp, armatury przemysłowej wszędzie tam, gdzie powłoka winna posiadać dużą odporność chemiczną, podwyższoną odporność termiczną. Powłoka otrzymana ze środka wg wynalazku stanowi warstwę utrudniającą dyfuzję szczególnie pary wodnej i jonów, utrudnia gromadzenie się osadów na powierzchni powłoki, posiada odpowiednie własności mechaniczno - cieplne konieczne dla prawidłowego współdziałania z powierzchniami innymi elementów aparatury, w których zachodzi wymiana ciepła.

Korzystne własności środka według wynalazku uzyskano nieoczekiwanie dzięki zastosowaniu w jego składzie żywicy epoksydowej o masie cząsteczkowej poniżej 700 i liczbie epoksydowej powyżej 0,4 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 gram żywicy w określonej proporcji z fenolowo - formaldehydową żywicą, której składnik fenolowy przy pierścieniu aromatycznym musi być podstawiony 1-3 grupami alkilowymi o 1-8 atomach węgla, a żywica może być również zeteryfikowana alkoholem zawierającym 1-8 atomów węgla.

Środek według wynalazku naniesiony na czystą odtłuszczoną powierzchnię metalową poddany termicznemu utwardzeniu w temperaturze 430 - 500 K tworzy powłokę szczególnie odporną na działanie czynników chłodzonych i grzanych przy jednoczesnym występowaniu gradientu temperatury w powłokach. Uzyskane ze środka powłoki są odporne na działanie pary wodnej i wody w temperaturze 373K w warunkach spadającego w kierunkach podłoża gradientu temperaturowego wykazuje odporność 1000 - 5000 godzin. Powłoka zachowuje pełną zdolność ochronną podczas 15 miesięcznego działania stężonego roztworu amoniaku, 40% ługu sodowego, 20% kwasu solnego, 38% kwasu siarkowego w temperaturach otoczenia.

Dzięki zastosowaniu środka według wynalazku do otrzymywania powłok elementy aparatury chemicznej można wytwarzać ze zwykłej stali węglowej w miejsce dotychczas stosowanych stali kwasoodpornych.

Przykład I. 15 części wagowych dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,42 i masie cząsteczkowej powyżej 700 rozpuszcza się w podwyższonej temperaturze w 23 częściach wagowych metyloetyloketonu, dodaje 37 części wagowe /22 części wagowe 100% żywicy/ 60% etanolowego roztworu żywicy formaldehydowej z III-rzędowego butylofenolu, eteryfikowanej etanolem, ogrzewa do wrzenia i utrzymuje przez 30 minut. Po ochłodzeniu dodaje się 15 części wagowe czerwieni żelazowej; 10 części wagowych mikrotalku i dysperguje korzystnie w młynie kulowym. Uzyskuje się 100 części wagowych środka powłokowego, który naniesiony na oczyszczony i odtłuszczony rurkowy wymiennik ciepła po wysuszeniu i utwardzeniu finalnym w temperaturze 473K w czasie 30 minut daje powłoki odporne na działanie wody i pary wodnej w temperaturze 373K w warunkach spadającego w kierunku podłoża gradientu temperaturowego w czasie 3500 godzin. Po upływie tego czasu powłoka nie zmieniła istotnie swego wyglądu, nie straciła własności ochronnych.

Dla porównania sporządzono powłoki z farb wykonanych w oparciu o dostępne przemysłowo wytwarzane spoiwo epoksydowo - fenolowe pigmentowe zalecanymi pigmentami i wypełniaczami, w których składzie znajdują się żywice epoksydowe o liczbie epoksydowej mniejszej niż 0,2 i średniej masie cząsteczkowej większej niż 1000. Powłoki te poddano działaniu wody i pary wodnej w tych samych warunkach co powłoki uzyskane ze środka wg przykładu. Wykazały one odporność rzędu kilkuset godzin, po tym czasie w wodzie stwierdzono jony żelaza, powłoka uległa istotnym zmianom, powstały na niej odpryski i zarysowania.

Przykład II. Środkiem otrzymanym w analogiczny sposób jak w przykładzie I składającym się z 12 części wagowych dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,44 i masie cząsteczkowej ponad 700, 17 części wagowych metyloetyloketonu, 31 części wagowych /19 części 100% żywicy/ izopropanolowego roztworu żywicy krezolowo-formaldehydowej eteryfikowanej izopropanolem, 2 części wagowe /1 część 100% żywicy/ 50% toluenowego roztworu żywicy metylofenylosilikonowej zawierającej 1% grup hydroksylowych, 24 części wagowe zieleni chromowej, 14 części wagowych mączki kwarcowej pokryto przez polewanie oczyszczoną uprzednio nagrzewnicę odparowywacza. Wysuszona i utwardzona powłoka wykazała całkowitą odporność na wodę i parę wodną w temperaturze 373K w czasie 4000 godzin.

Przykład III.4 części wagowe aminoepoksydowej żywicy o liczbie epoksydowej 0,80 val/100 gram i masie cząsteczkowej <700 rozpuszczono w 15 częściach metyloketonu, dodano 38 części wagowych /18 cz. 100% żywicy/ ksylenowego roztworu żywicy ksylenowo - formaldehydowej eteryfikowanej heksanolem, 1 część wagową /0,5 cz. 100% żywicy/ 50% toluenowego roztworu żywicy metylofenylosilikonowej zawierającej 1% grup etoksylowych, 20 części wagowych zieleni chromowej i 22 części wagowe szpatu ciężkiego, całość wymieszano i zdyspergowano. Uzyskano 100 części wagowe środka powłokowego, którym pokryto odpowiednio oczyszczony zatężacz solanki, powłokę po wysuszeniu utwardzano finalnie w temperaturze 493K w czasie 15 minut. Zatężacz po 5000 godzinach pracy nie wykazał korozji podłoża metalowego.

Przykład IV.16 części wagowe dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,48 val/100 gram i masie cząsteczkowej poniżej 700 rozpuszczono w mieszaninie 16 części wagowych butanolu i 10 części wagowych toluenu, dodano 23 części wagowe /13 cz. 100% żywicy/ butanolowego roztworu żywicy 3,4,5,-trimetylofenolowo - formaldehydowej, 3 części wagowe 30% roztworu poli/winylobutyralu/ w butanolu, 22 części wagowe bieli tytanowej i 22 części wagowe kaolinu mieszano i dyspergowano. Uzyskanym środkiem pokryto wewnątrz zbiornika do zagęszczenia soków owocowych, po wysuszeniu powłokę utwardzono finalnie w temperaturze 473K w czasie 20 minut. Powłoka chroniąca zbiornik po 8 jednomiesięcznych okresach przechowywania soków owocowych, przedzielanych myciem zbiornika parą wodną o temperaturze około 373 K, nie wykazała zmian, a w soku nie stwierdzono analitycznie ani organoleptycznie jakichkolwiek substancji pochodzących z powłoki.

Przykład V.10 części wag. niskolepkiej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,56 val/100 g i masie cząsteczkowej poniżej 700 oraz 15 części wag. stałej żywicy oktylofenyloformaldehydowej rozpuszczono w temperaturze nie przekraczającej 310 K w 30 częściach wag. ksylenu, schłodzono i dodano 24 części wag. czerwieni żelazowej, 10 części wag. grafitu, 1 część wag. 20% butanolowego roztworu kwasu fosforowego, całość wymieszano i zdyspergowano otrzymując 100 części wag. środka powłokowego. Uzyskanym środkiem pokryto od strony wody pitnej wymiennik domowej instalacji wody ciepłej, wysuszono i utwardzono finalnie. Wymiennik po roku eksploatacji wykazywał nadal prawidłową wymianę ciepła, nie stwierdzono na nim spadku ciśnienia wody. Podobny wymiennik ciepła nie zabezpieczony powłoką ochronną po pracy wykazywał istotne zmiany ciśnienia wody i pogorszenie wymiany ciepła.

Przykład VI.18 części wag. binaftolowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,42 val/100 g i masie cząsteczkowej poniżej 700 rozpuszczono w mieszaninie 11 części wag. toluenu, dodano 30 części wag. /15cz. 100% żywicy/ butanolowego roztworu etylofenylo-formaldehydowej żywicy eteryfikowanej butanolem oraz 5 części wag. 50% roztworu melaminowo-formaldehydowej żywicy ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 30 min. Po ochłodzeniu dodano 5 części wag. 50% roztworu fosforanu tributylowego w butanolu, 15 części wag. krzemu i 5 części wag. pyłu glinowego, wymieszano i uzyskano 100 części wag. środka powłokowego. Uzyskanym środkiem pokryto wewnętrzną powierzchnię rury przeznaczonej do transportu gorących roztworów solanki, zbiorniki do przechowywania: stężonego amoniaku, 40% ługu sodowego, 20% kwasu solnego po 15 miesięcznych okresach użytkowania zbiorników i rury nie stwierdzono zmian powłoki.

Przykład VII.18 części wagowych żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,40 val/100 g i masie cząsteczkowej poniżej 700 rozpuszczono: w 10 częściach wagowych metyloizobutyloketonu, 10 częściach wagowych octanu etyloglikolu i 10 częściach wagowych eteru monoetyloвого glikolu etylenowego, dodano 44 części wagowe /22 części 100% żywicy/ izobutanolowego roztworu żywicy krezolowo-formaldehydowej eteryfikowanej izobutanolem i 5 części wagowych 30% butanolowego roztworu poli/winylobutyralu/ i mieszano w temperaturze około 300K przez 30 minut. Po ochłodzeniu dodano 5 części wagowych 30% roztworu soli morfolinowej kwasu p-toluenosulfonowego w etanolu. Otrzymano 100 części wagowe środka powłokowego. Uzyskanym środkiem pokryto od strony wody rzecznej wymiennik ciepła chłodzący produkty naftowe o

temperaturze 400-500 K, wysuszono i utwardzono otrzymaną powłokę. Zabezpieczony wymiennik nie wykazywał spadku wymiany ciepła ani ciśnienia wody rzecznej po 1 roku eksploatacji, podczas gdy podobny nie pokryty powłoką zarasta osadami wapniowo - glonowymi, koroduje.

W przykładach od I do VII stosowano żywice epoksydowe o średniej masie cząsteczkowej poniżej 700.

### Zastrzeżenie patentowe

Termoutwardzalny środek powłokowy zawierający w swym składzie żywicę epoksydową, rezolową żywicę fenolowo - formaldehydową, rozpuszczalniki, ewentualnie pigmenty, wypełniacze, katalizatory, środki poprawiające tworzenie się powłoki, **znamienny tym, że składa się z:** 4-18 części wagowych żywicy epoksydowej o średniej masie cząsteczkowej poniżej 700 i liczbie epoksydowej powyżej 0,4 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 gram żywicy, 15-44 części wagowych rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej, w której składnik fenolowy może być przy pierścieniu aromatycznym podstawiony 1-3 grupami alkilowymi o 1 do 8 atomów węgla, a żywica może być ewentualnie zeteryfikowana alkoholem o rodniku alkilowym zawierającym od 1 do 8 atomów węgla, 15 - 30 części wagowych rozpuszczalników oraz ewentualnie 1-5 części wagowych katalizatorów, do 5 części wagowych środków poprawiających tworzenie się powłoki, 20 - 54 części wagowych wypełniaczy i pigmentów.