



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248 540

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 08 85
(21) PV 5935-85

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/26,

C 01 B 25/37

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 01 07 88

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Antikorozní pigment

Použití cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého jako pigmentu s inhibičními antikorozními účinky do nátěrových hmot. Pigment lze připravit technologicky nenáročným postupem a má dobré vlastnosti, které umožňují jeho snadnou aplikaci do nátěrových hmot. Koncentrace pigmentu v nátěrové hmotě, nutná k docílení jejich dostatečných antikorozních účinků, je poměrně nízká. Pigment je tepelně velmi stabilní a je proto vhodný i pro vysokoteplotní účely. Vynález je použitelný v pigmentářském průmyslu a v průmyslu nátěrových hmot.

Vynález se týká použití cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého jako antikoročního pigmentu.

Je známo, že některé fosforečné sloučeniny jsou schopny potlačovat u železných materiálů korozi kyslíkem ve vodném prostředí. Uvolňují totiž fosforečnanové ionty a ty reagují s ionty železa vzniklými korozi, váží je do nerozpustného fosforečnanu, jehož povlak potom zároveň pasivuje povrch kovu. Inhibiční účinky mohou vykazovat i některé kationty kovu z použitého fosforečnanu, např. ionty zinečnaté a vápenaté a známé je také využití manganatých iontů ke zvýšení inhibičních schopností fosforečnanu zinečnatého (Čs. autorské osvědčení č.184 170). V poslední době se rozšířilo použití jednoduchých fosforečnanů některých kovů, jako antikoročních pigmentů, s cílem nahradit pigmenty olovnaté. Nejrozšířenějším je jednoduchý fosforečnan zinečnatý - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - ev. s příměsemi dalších dvojmocných kovů (Ca, Mn), který však svými inhibičními účinky nedosahuje schopností nejlepších olovnatých pigmentů. Má také poměrně velký obsah zinečnaté složky, která je surovinově náročná a je přitom méně účinná než fosforečná. Výroba jednoduchých fosforečnanů navíc není technologicky jednoduchou operací, protože je třeba připravovat je ve formě určitých hydrátů s přesným obsahem krystalové vody, neboť to výrazně ovlivňuje konečné antikoroční vlastnosti produktu. Poměrně vysoké jsou také nároky na kvalitu výchozích surovin. Antikoroční pigmenty typu jednoduchých fosforečnanů jsou navíc částečně rozpustné ve vodných prostředích, což by mohlo při jejich širokém využití přinést

i nepříznivé hygienické a ekologické důsledky. Nutnost jejich použití ve formě přesně definovaných hydrátů, omezuje také teplotní oblast jejich aplikace, nedovoluje použití do nátěrových hmot pro vysokoteplotní účely a může komplikovat i operace závěrečných úprav pigmentu či jeho dispergaci. Také spotřeba těchto pigmentů do nátěrových hmot je k docílení dostatečných inhibičních účinků, poměrně vysoká. Dále je známo, že dobré inhibiční schopnosti mají také pigmenty založené na jiném typu fosforečnanů, tzv. fosforečnanová skla. Tato skla jsou vyšší lineární fosforečnany obsahující polymerní řetězovité fosforečnanové anionty a jako kationty potom např. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Při použití jako antikorozní pigmenty však mají rovněž některé nedostatky. Je to jednak technologická stránka jejich přípravy, kdy je třeba pracovat s agresivní taveninou a za použití vysokých teplot ($800-1300^\circ\text{C}$), z níž navíc fosforečná složka částečně těká. Dále jsou to problémy související s aplikací těchto fosforečnanových skel do nátěrových hmot. Kromě nároků na jejich mletí, kdy prakticky nelze dosáhnout povrchu částic odpovídajících spotřebám oleje běžným pigmentům, to je nepříznivá schopnost jejich navlhávání. Přitom dochází k hydrolytickému štěpení fosforečnanových řetězců a k jejich rozpadu až na jednotlivé fosforečnanové anionty. Vznikají tak dobře rozpustné dihydrogenfosforečnany, což je z hlediska požadavku na déleodobé inhibiční působení nátěrů nevýhodné. Tyto fosforečnany se navíc pak z nátěru snadno vymývají, čímž se nátěrový film rozrušuje a jeho účinek jako ochranného povlaku se výrazně snižuje.

Uvedené požadavky odstraňuje vynález použití cyklotetrafosforečnanu dimanganatého jako antikorozního pigmentu. Tato látka má příznivé základní pigmentové vlastnosti (hustota $3,32\text{ g/cm}^3$, měrný povrch $0,25\text{ m}^2/\text{g}$, spotřeba oleje $20,5\text{ g}$ lněného oleje na $100\text{ g c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) je prakticky bílá s 80 až 90 % odrazivostí v celé oblasti viditelného světla a snadno dispergovatelná do nátěrových hmot. Příprava cyklotetrafosforečnanu dimanganatého není oproti přípravě fosforečnanových skel energeticky ani technologicky náročná a

nevyžaduje přesné dodržení podmínek reakcí ani kvalitní suroviny, jako příprava jednoduchých fosforečnanů. Lze použít i různých manganových odpadů a méně kvalitní a zředěné kyseliny fosforečné. Produkt vzniká buď přímo v práškovité podobě, nebo jej lze snadno do této podoby převést při vlastní dispergaci v nátěrové hmotě. $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ obsahuje manganatou a fosforečnou složku v poměru 1:2, tj. příznivější ve prospěch účinnější fosforečné složky; inhibičními účinky se však uplatňuje i manganatá složka. Anionty v podobě tetrafosforečnanových cyklů, tvořených čtyřmi svázanými tetraedry (PO_4), jsou velmi stabilní a výrazně přispívají k dobrým pigmentovým a antikorozním vlastnostem této látky. Ta je pak stabilní až do teploty tání 960°C , takže je výhodná i pro vysokoteplotní použití a dále je jen obtížně a pozvolně rozpustná ve vodných prostředích. Při rozpouštění totiž nejprve dochází k obtížnému hydrolytickému štěpení tetrafosforečnanových cyklů a další rozpouštění je pak stupňovitým procesem. Fosforečnanové pasivující anionty i manganaté ionty s inhibičními účinky se tak uvolňují postupně a prakticky regulovaně podle míry korozního působení prostředí. Prvním, nejpomalejším stupněm je pozvolné uvolňování jedné poloviny fosforečnanových aniontů za přechodu zbytku na difosforečnan dimanganatý. Přechod původního cyklo-tetrafosforečnanu na difosforečnan tímto způsobem je topochemickým dějem, takže původní tvar částic pigmentu zůstává prakticky zachován. Nedochází tak v této fázi ke vzniku nežádoucích mikropórů v nátěrovém filmu, které by korozi napomáhaly. Dalšímu atakování zbylého difosforečnanu v nátěru molekulami vody dochází k druhému stupni rozpouštění pigmentu, kdy opět pozvolným procesem přechází difosforečnan na jednoduchý fosforečnan. Přitom se uvolňuje třetina fosforečnanových inhibujících aniontů. Jednoduchý fosforečnan manganatý pak dále působí rovněž inhibičně, uvolňováním jak fosforečnanových iontů, tak iontů manganatých.

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových a inhibičních vlastností cyklo-tetrafosforečnanu dimangana-

tého a jejich srovnání s vlastnostmi komerčního antikorozního pigmentu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého.

$c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ vykazuje příznivé hodnoty pH vodných výluhů i velmi dobré inhibiční schopnosti tohoto výluhu vůči ocelovému plechu. U ocelových plechů s nátěrem obsahujícím cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý byly zaznamenány nižší úbytky koroze při zkouškách v kondenzační komoře (ČSN 038311) a v komoře s parami kyseliny chlorovodíkové (ČSN 673094) než u plechů s nátěrem obsahujícím komerční jednoduchý fosforečnan zinečnatý. Velmi dobré výsledky poskytla nátěrová hmota obsahující $c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ také při klasifikační zkoušce pro nátěrové hmoty (ČSN 673004) i při povětrnostních zkouškách v atmosféře městské chemicko-průmyslové aglomerace.

Příklad 1

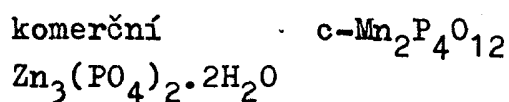
Byly srovnávány některé vlastnosti cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého a komerčního antikorozního pigmentu dihydrátu fosforečnanu zinečnatého a rovněž vlastnosti nátěrů připravených pomocí olejové nátěrové hmoty, která měla složení (hmot. %): 29 % lněného oleje, 43 % pigmentu železitě červeně, 10 % pigmentu zinkové běloby, 7 % mastku, 1 % sikativ (1 % oktanátu kobaltnatého v benzínu) a 10 % zkoušených pigmentů. V případě komerčního pigmentu bylo jeho množství v nátěrové hmotě zvýšeno tak, aby 10 hmot. % odpovídal fosforečnan bezvodý.

	komerční $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
spotřeba lněného oleje (g oleje/100 g pigmentu)	21,0	20,5
pH výluhu pigmentu	6,57	5,07
- 8 dní po vložení ocel.plechu	6,72	5,86
- 8 dní po vyjmutí ocel.plechu	6,21	5,52
pH výluhu nátěrů - po 1 dni	5,53	5,58
- po 8 dnech	5,57	5,56
inhibiční vlastnosti výluhu pigmentu		
- korozní úbytky oceli po 8 dnech		
ve výluhu	2,567 mg/g	1,234 mg/g

Příklad 2

248 540

Byly provedeny korozní zkoušky nátěrů, připravených s pomocí nátěrových hmot podle příkladu 1 na ocelovém plechu tloušťky 0,6 mm, válcovaném za studena (ČSN 673004), v kondenzační komoře po dobu 28 dnů (ČSN 038131) a v prostředí par kyseliny chlorovodíkové po dobu 8 dní (ČSN 673094).



korozní úbytky oceli v kondenzační komoře po 28 dnech	2,109 mg/g	1,038 mg/g
korozní úbytky oceli v komoře s parami kyseliny chlorovodíkové po 8 dnech	4,411 mg/g	3,615 mg/g

Příklad 3

Nátěry připravené z nátěrových hmot na ocelových destičkách podle příkladů 1 a 2 byly po dobu 1 roku vystaveny povětrnostním podmínkám městské chemicko-průmyslové aglomerace. Stanovené hmotnostní změny způsobené korozi (ČSN 038140) činily v případě nátěru s komerčním $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4,10 mg/g, kdežto v případě nátěru s $c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ jen 2,45 mg/g.

Příklad 4

Připravená nátěrová hmota, obsahující (hmot. %): 27 % lněného oleje, 46 % titanové běloby rutilového typu, 6 % mastku, 1 % sikativ a 20 % cyklo-tetrafosforečnanu dimangana-tého, nanesená na ocelovém plechu tloušťky 0,6 mm válcovaném za studena, byla hodnocena podle ČSN 673004. Zkouška A podle této normy (v kondenzační komoře) byla hodnocena 1 bodem, zkouška B (v roztoku chloridu sodného a peroxidu vodíku) 3 body a zkouška C (hmotnostní úbytky oceli ve vodné suspenzi nátěrového filmu) 2 body. Antikorozní - inhibiční schopnosti této nátěrové hmoty s $c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ jsou na základě použité normy hodnoceny jako výborné a lze je zařadit do klasifikační třídy 1 (ČSN 673004 Fe 1).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

248 540

Použití cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého jako antikoroziního pigmentu.