

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235485**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **408697**

(51) Int.Cl.

C09D 5/08 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **30.06.2014**

(54) **Sposób wytwarzania pigmentu antykorozyjnego, pigment antykorozyjny
i jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.01.2016 BUP 01/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

24.08.2020 WUP 12/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
ELEKTROTECHNIKI, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WOJCIECH SZYMAŃSKI, Wrocław, PL
AGNIESZKA HALAMA, Wrocław, PL
GRZEGORZ PAŚCIAK, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Regina Kozłowska

PL 235485 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pigmentu antykorozyjnego, pigment antykorozyjny i jego zastosowanie, w szczególności w organicznych powłokach ochronnych.

Drastyczne uwarunkowania względami ochrony środowiska i zdrowia spowodowały ograniczenie stosowania powszechnie do niedawna używanych w organicznych powłokach ochronnych chromianowych i ołowiowych pigmentów aktywnych, zaistniała potrzeba opracowania nowych, efektywnych w działaniu nietoksycznych pigmentów aktywnych dla farb antykorozyjnych. W artykule M. Zubielewicz i in.: *Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings*, *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 358–371, opisane są badania przeprowadzone w odniesieniu do mechanizmu zachowania pigmentów przeciwkorozyjnych toksycznych należących do grupy obejmującej fosforany i ferryty, a w publikacji R. Naderi i in.: *Investigation on the inhibition synergism of new generations of phosphate-based anticorrosion pigments*, *Dyes and Pigments* 105 (2014) 23–33, omówiona jest rola min. cynku, aluminium, molibdenu, ortofosforanu cynku, wapnia, strontu, ortofosforanu glinu, i innych związków na bazie fosforanów jako antykorozyjnych pigmentów w ochronie przed korozją stali miękkiej narażonych na działanie 3,5% chlorku sodu. Najszerzej obecnie stosowanym w powłokach organicznych pigmentem aktywnym jest ortofosforan cynku przeznaczony do antykorozyjnej ochrony stali. Nie jest on jednakże pigmentem uniwersalnym, a zawartość cynku w powłokach lakierowych jest ograniczana ze względu na jego szkodliwe oddziaływanie na wody gruntowe i organizmy morskie.

Pigment antykorozyjny bezpieczny dla środowiska znany z patentu USA nr US7828884 stanowi fosforan wapnia wytwarzany poprzez wypalanie mieszaniny związków wapnia i fosforu w stosunku molowym Ca/P od 0,50 do 1,00 w temperaturze od 180°C do 350°C.

Antykorozyjny pigment i sposób jego wytwarzania znane są z patentu USA nr US7438881. Sposób polega na tym, że w reakcji kwasu fosforowego z wodorotlenkiem glinu prowadzonej w temperaturze 120°C, otrzymuje się ortofosforan glinu, który po wytrąceniu wodą w postaci osadu filtruje się i suszy. Suchy ortofosforan glinu podgrzewa się do temperatury w zakresie od 500°C do 800°C. Następnie ortofosforan glinu rozdrabnia się w jednym etapie, do wielkości ziaren poniżej 30 µm. Pigment stanowi ortofosforan glinu zawierający bezpostaciowy ortofosforan glinu, rombowy ortofosforan glinu, lub mieszaninę rombowego ortofosforan glinu i amorficznego ortofosforanu glinu, lub mieszaninę rombowego, trójkątnego i amorficznego ortofosforanu glinu.

Aktywny wolny od metali ciężkich i nietoksyczny antykorozyjny pigment na bazie fosforanu, który jest szczególnie przyjazny dla środowiska znany z patentu USA nr US5665149, to mieszanina β-fosforanu trójwapniowego i trzeciorzędowy fosforan magnezu lub dihydrat fosforanu diwapnia. Pigment posiada dobrą zgodność z typowymi surowcami farb i ich dodatków.

Kompozycja hamująca korozję na powierzchni metalu znane z patentu USA nr US6503305 zawiera związki fosforu, składające się z kwasu fosforowego i metalu wybranego z grupy składającej się z metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych, metalu przejściowego lub metali oraz związku boru składającego się z kwasu borowego i wybranego z grupy składającej się z metalu alkalicznego, metali ziem alkalicznych lub metali przejściowych, uzyskana kompozycja zapewnia hamowanie korozji. Sposób wytwarzania nietoksycznego inhibitora korozji, obejmuje zmieszanie 30–60% wagowych wody i dodanie 10–20% wagowych węglanu baru, 10–20% wagowych kwasu fosforowego (75%), 5–15% wagowych wapnia i 10–20% wagowych kwasu borowego. Po czym mieszanie zawartości przez 10–15 minut do utworzenia wilgotnej zawiesiny oraz ucieranie mokrej zawiesiny w młynie przez 15–60 minut, suszenie, mielenie zawiesiny i odpylanie zawiesiny do uzyskania średniej wielkości cząstek od 1,0 µm do 2,0 µm stanowiącego suchy pigment.

Antykorozyjna kompozycja, pigmentaryzowana znana z opisu patentowego USA nr US5326389, charakteryzuje się tym, że zawiera hydroksy-8-chinoleinian cynku. Kompozycja może zawierać sproszkowaną mieszaninę pigmentów obejmującą kombinację 0,5–99,5% wagowych hydroksy-8-chinoleinianu cynku i 0,5–99,5% wagowych co najmniej jednego z następujących związków: fosforan cynku, fosforan żelaza, fosforan chromu, fosforan manganu, fosforan glinu, tlenek glinu, ferryt wapnia, ferryt cynku, ferryt magnezu, ferryt baru, żelazian ferrytowy, borokrzemian wapnia, borokrzemian baru, fosforokrzemian wapnia, fosforan baru, z pozostałością składającą się z pigmentów znane w tej dziedzinie. Kompozycja jest przydatna jako powłoka antykorozyjna, w szczególności do budowy statków i ochrony przemysłowych konstrukcji metalowych.

Kompozycja pigmentowa zapobiegająca korozji znana ze zgłoszenia międzynarodowego PCT nr WO9906492, charakteryzuje się tym, że zawiera biały pigment zapobiegający korozji i nieorganicz-

ny wymienniacz anionowy o ogólnym wzorze: $(3-4)[M_1]O-Al_2O_3-[M_2]X_{2/m}-nH_2O$, przy czym każdy z M_1 i M_2 oznacza przynajmniej Ca^{2+} lub Zn^{n+2} , X oznacza co najmniej jeden anion wybrany z grupy NO_2^- , NO_3^- i MoO_4^{2-} , m jest wartością anionu, a n wynosi 20 lub mniej.

Inhibitory korozji, sposoby ich wytwarzania i zawierające je powłoki ochronne znane z europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP0122781, zawierają tlenki metali i jony metali, które są odpowiednie do stosowania w powłokach ochronnych. Wodną zawiesinę aktywnego tlenku metalu np. krzemionkę poddaje się ciągłemu mieszanemu ze źródłem kationów hamujących korozję, np. wapniem, utrzymując temperaturę reakcji poniżej $15^\circ C$, a pH reakcji od 7 do 9. Wymieniany tlenek metalu jest następnie odzyskiwany, przemywany i suszony rozpyłowo.

Powłoki organiczne zawierające polianilinę i nieorganiczne pigmenty jako inhibitor korozji znane są z publikacji A. Kalendova et. al.: *Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, Progress in Organic Coating* 2008 vol. 62 nr s. 105–116. Polianilinę (PANI) zsyntetyzowano metodą chemicznej polimeryzacji oksydacyjnej w warunkach laboratoryjnych. Głównym celem było zbadanie właściwości powłok organicznych zawierających PANI i PANI w połączeniu z innymi pigmentami antykorozyjnymi. Zbadano właściwości adhezyjne, barierowe i antykorozyjne powłok zawierających PANI i wybrane aktywne chemicznie pigmenty, a także kombinację PANI z pyłem cynkowym. Jako spoiwo zastosowano żywicę epoksydową typu bisfenolu utwardzoną utwardzaczem opartym na poliaminie. W celu zbadania synergicznego działania PANI i pigmentu antykorozyjnego w powłokach epoksydowych, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ z kwaśnym wodnym ekstraktem, $Ca_3(BO_3)_2$ z zasadowym wodnym ekstraktem i $SrCrCO_4$ z neutralnym wodnym ekstraktem zostały przebadane. Porównanie wyników testów korozyjnych przeprowadzonych w atmosferze SO_2 i NaCl ujawniło, że kombinacja PANI + $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ zwiększyła skuteczność antykorozyjną powłok organicznych. Oba te pigmenty wykazują kwaśne pH wodnego ekstraktu, co może prowadzić do bardzo wysokiej skuteczności antykorozyjnej. Badanie całkowitej skuteczności antykorozyjnej powłok za pomocą kombinacji PANI + Zn-pył wykazało, że połączenie PANI ze stężeniem objętościowym (PVC) wynoszącym 5% i pyłem Zn (PVC/CPVC = 0,65) zapewnia wysoką skuteczność antykorozyjną.

Istota sposobu, według wynalazku, polega na tym, że reagenty tetrahydrat fosforanu cynku $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ w ilości 110,0 g, tetrahydrat heptamoliobdenianu amonu $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ w ilości 40,6 g – 70,0 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, kwas borowy H_3BO_3 w ilości 100,0 g oraz węglan sodu Na_2CO_3 w ilości 15,3 g – 50,1 g dokładnie miesza się i stapia w temperaturze od $1000^\circ C$ do $1100^\circ C$ w czasie od 0,5 h do 1 h do utworzenia fazy szklistej, po czym otrzymany stop zawierający tlenek cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 33,1 g – 57,1 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 8,9 g – 29,3 g, rozdrabnia się, korzystnie do rozmiaru ziaren poniżej 5 μm .

Istota pigmentu antykorozyjnego, według wynalazku, polega na tym, że jest rozdrobnionym stopem zawierającym tlenek cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 33,1 g – 57,1 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 8,9 g – 29,3 g, korzystnie do rozmiaru ziaren poniżej 5 μm .

Istotą wynalazku, jest również zastosowanie rozdrobnionego stopu, który składa się tlenku cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 33,1 g – 57,1 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 8,9 g – 29,3 g, otrzymanego zgodnie z zastrzeżeniem pierwszym, który dodaje się w ilości od 10,1 g do 52,6 g na 1000 g farby jako pigment aktywny zwiększający odporność korozyjną powłok wykonanych z farb epoksydowych rozpuszczalnikowych i wodorocieńczalnych, oraz poliwinylowych, akrylowych i alkidowych rozpuszczalnikowych i wodorocieńczalnych.

Pigment antykorozyjny, według wynalazku jest nietoksyczny i wysoce efektywny. Zastosowanie pigmentu w organicznych powłokach ochronnych charakteryzuje się dużą skutecznością działania inhibitującego na korozję stali w roztworach wodnych.

Przedmiot wynalazku objaśniono w przykładach wykonania i na rysunku, który przedstawia diagram Bodego powłok farby epoksydowej po 10-dniowej ekspozycji w 3 % roztworze NaCl.

Przykład 1

Wyjściowe reagenty zawierające tetrahydrat fosforanu cynku $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ w ilości 110,0 g, tetrahydrat heptamoliobdenianu amonu $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ w ilości 70,0 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g, kwas borowy H_3BO_3 w ilości 100,0 g oraz węglan sodu Na_2CO_3 w ilości 50,1 g dokładnie miesza się w młynku kulowym przez 6 h. Następnie mieszaninę stapia się w tyglu korundowym w piecu muflowym w temperaturze $1000^\circ C$ przez 0,5 h do utworzenia fazy szklistej. Otrzymany pig-

ment zawierający tlenek cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 57,1 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 29,3 g, rozdrabnia się w młynku cyrkonowym do rozmiaru ziaren poniżej $5\text{ }\mu\text{m}$.

Przykładowe składy ilości wagowych tlenków zawartych w pigmentie antykorozyjnym, otrzymanych z rozkładu użytych reagentów przedstawia tabela 1 i tabela 2.

P r z y k ł a d 2

Pigment antykorozyjny jest rozdrobnionym stopem zawierającym tlenek cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 51,0 g, tlenek wapnia CaO w ilości 36,2 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 29,3 g, którego rozmiar ziaren jest mniejszy od $5\text{ }\mu\text{m}$.

P r z y k ł a d 3

Pigment antykorozyjny jest rozdrobnionym stopem zawierającym tlenek cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 51,0 g, tlenek wapnia CaO w ilości 54,0 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 8,9 g, którego rozmiar ziaren jest mniejszy od $5\text{ }\mu\text{m}$.

P r z y k ł a d 4

Zastosowanie pigmentu antykorozyjnego w postaci rozdrobnionego stopu o ziarnach mniejszych od $5\text{ }\mu\text{m}$, który składa się tlenku cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenku fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenku molibdenu MoO_3 w ilości 51,0 g, tlenku wapnia CaO w ilości 36,2 g, tlenku boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenku sodu Na_2O w ilości 29,3 g, jako pigmentu aktywnego w ilości 10,1 g na 1000 g farby handlowej epoksydowej rozpuszczalnikowej. Farbę z pigmentem naniesiono na płytki testowe zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 1514:2006.

Tabela 1. Ilości wagowe reagentów i otrzymanych z nich tlenków dla przykładowych składów od 1 do 5.

Pigment	Tlenek	Reagent	1		2		3		4		5	
			Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]
ZnO	P ₂ O ₅	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	110,0	58,6	110,0	58,6	110,0	58,6	110,0	58,6	110,0	58,6
				34,1		34,1		34,1		34,1		34,1
MoO ₃		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	70,0	57,1	62,5	51,0	56,3	45,9	50,0	40,8	40,6	33,1
CaO		CaO	30,1	30,1	36,2	36,2	41,3	41,3	46,4	46,4	54,0	54,0
B ₂ O ₃		H ₃ BO ₃	100,0	56,3	100,0	56,3	100,0	56,3	100,0	56,3	100,0	56,3
Na ₂ O		Na ₂ CO ₃	50,1	29,3	50,1	29,3	50,1	29,3	50,1	29,3	50,1	29,3

Tabela 2. Ilości wagowe reagentów i otrzymanych z nich tlenków dla przykładowych składów od 6 do 10.

Pigment	Tlenek	Reagent	6		7		8		9		10	
			Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]	Masa reagenta [g]	Masa tlenku [g]
ZnO	P ₂ O ₅	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	110,0	58,6	110,0	58,6	110,0	58,6	110,0	58,6	110,0	58,6
				34,1		34,1		34,1		34,1		34,1
MoO ₃		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	70,0	57,1	70,0	57,1	70,0	57,1	70,0	57,1	70,0	57,1
CaO		CaO	32,6	32,6	35,2	35,2	37,7	37,7	40,3	40,3	42,8	42,8
B ₂ O ₃		H ₃ BO ₃	100,0	56,3	100,0	56,3	100,0	56,3	100,0	56,3	100,0	56,3
Na ₂ O		Na ₂ CO ₃	43,1	25,2	36,3	21,2	29,5	17,3	22,5	13,2	15,3	8,9

Przykład 4

Zastosowanie pigmentu antykorozyjnego wykonany jak w przykładzie drugim, w ilości 20,41 g emulgowano w 1000 g żywicy dwuskładnikowej farby epoksydowej nie zawierającej innych pigmentów aktywnych.

Przykład 5

Zastosowanie pigmentu antykorozyjnego jak w przykładzie czwartym z tą różnicą, że do 1000 g akrylowych farby handlowej dodaje się pigmentu aktywnego w ilości 52,6 g.

Pigment antykorozyjny aktywny według wynalazku, zwiększający odporność korozyjną powłok znajduje zastosowanie w farbách epoksydowych rozpuszczalnikowych i wodorozcieńczalnych, oraz poliwinylowych, akrylowych i alkidowych rozpuszczalnikowych i wodorozcieńczalnych.

Tabela 3. Wyniki badań odporności korozyjnej powłok w komorze solnej

Powłoka poliwinylowa	Ilość cykli dobowych					
	1,3	7	14	28	42	56
Farba handlowa	b.z.	Rdza na 5% powierzchni	Rdza na 15% pow. drobne pęcherze	Rdza na 25% pow. korozja rysy do 5 mm drobne pęcherze 20% pow.	Rdza na 30% pow. korozja rysy do 8 mm drobne pęcherze 3(S2)	Rdza na 40% pow. korozja rysy do 12 mm drobne pęcherze na 30% pow.
10,10 g pigmentu na 1000 g farby	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	Tylko korozja rysy do 2 mm	Tylko korozja rysy do 5 mm
20,41 g pigmentu na 1000 g farby	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	Tylko korozja rysy do 3 mm
30,90 g pigmentu na 1000 g farby	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	Tylko korozja rysy do 5 mm

Pigment aktywny wykonany jak w przykładzie drugim zastosowano w powłoce farby poliwinylowej, nie zawierającej innych pigmentów antykorozyjnych. Powłoki farb zawierających 10,1 g 20,41 g oraz 30,90 g pigmentu na 1000 g farby handlowej naniesiono na płytki testowe zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 1514:2006.

Grubość powłok wynosiła ok. 60 μm . Przyspieszone badania korozyjne w komorze solnej wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 9227:2012. Oceny stopnia destrukcji powłok dokonano zgodnie z normami serii PN-EN ISO 4628. Wyniki badań w komorze solnej, powłok farby poliwinylowej handlowej i modyfikowanej pigmentem w wyżej podanych ilościach pokazuje tabela 3.

Powłoki poliwinylowe z pigmentem według wynalazku, wykazują znacznie wyższą odporność korozyjną w porównaniu z powłoką farby handlowej, zawierającej jako pigment aktywny fosforan cynku w ilości ok. 111,10 g na 1000 g farby.

Próbki powłok uzyskanej farby oraz odpowiedniej farby handlowej wykonano zgodnie ze wskazaniami producenta oraz wymogami normy PN-EN ISO 1514:2006. Grubość naniesionych powłok wynosiła ok. 100 μm . Badaniom metodą spektroskopii impedancyjnej poddano powłoki farby handlowej – próbka 1, farby modyfikowanej pigmentem według przykładu 1 – próbka 2, powłokę farby handlowej uprzednio narażanej w komorze solnej w czasie 1000 h zgodnie z normą PN-EN ISO 9227:20012 – próbka 3, powłokę farby modyfikowanej pigmentem według przykładu drugiego, narażanej w komorze solnej w sposób analogiczny do powłoki farby handlowej – próbka 4. Wyniki badań próbek po 10-dniowej ekspozycji w 3% mas roztworze NaCl pokazano na rysunku. Wykonane metodą

spektroskopii impedancyjnej badania, wykazały zdecydowanie wyższą odporność korozyjną powłok farby epoksydowej zawierającej 2% mas dodatek pigmentu wykonanego według przykładu pierwszego próbki 2 i 4, w porównaniu do powłok farby handlowej próbki 1 i 3.

Wyniki badań potencjodynamicznych skuteczności inhibitującego działania pigmentu na korozję stali St3s w napowietrzonym czystym roztworze NaCl otrzymanym przez rozpuszczenie 3 g NaCl w 97 g H₂O, oraz w roztworze zawierającym 1,0 g pigmentu otrzymanego według przykładu pierwszego w 99 gramach roztworu NaCl, po 2 i 24 godzinach narażenia zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki badań potencjodynamicznych

Lp.	Roztwór NaCl	Czas badań [h]	Gęstość prądu [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Szybkość korozji [$\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$]	Skuteczność pigmentu [%]	B_k [mV/dec]	β_a [mV/dec]
1	Farba handlowa	2	3,31	0,034	-	-72,9	168
2	Farba handlowa	24	5,98	0,062	-	-112	179
3	1,0 gram pigmentu w 99 gramach roztworu	2	2,81	0,029	24,6	-106	114
4	1,0 gram pigmentu w 99 gramach roztworu	24	2,90	0,030	60,1	-108	105

Skuteczność działania pigmentu inhibitującego korozję stali wyliczono ze wzoru:

$$S_k = \frac{i_0 - i}{i_0} \cdot 100\%$$

Gdzie:

i_0 – prąd korozyjny w roztworze NaCl,

i – prąd korozyjny w roztworze NaCl z dodatkiem inhibitora (pigmentu wg przykładu 1),

β_k, β_a – nachylenia tafelowskie katodowe i anodowe.

Wykonane badania wykazały, że szybkość korozji stali St3s w napowietrzonym roztworze NaCl po dwóch godzinach wynosi 0,034 g/m²h, a po 24 godzinach 0,062 g/m²h. Po wprowadzeniu do 99 gram roztworu 1,0 g badanego pigmentu inhibitującego, stwierdzona korozja stali była praktycznie stała i wynosiła 0,029 g/m²h i 0,030 g/m²h odpowiednio po 2 i 24 godzinach badań. Wyznaczona skuteczność inhibitującego działania pigmentu wynosi 24,6% po 2 h i 60,1% po 24 h badań. Dodatek pigmentu aktywnego w ilości 1 g do 99 gram roztworu NaCl powoduje przesunięcie potencjału stali w stosowanym roztworze w kierunku dodatnim o 89 mV po 2 h badań i 74 mV po 24 h badań. Przesunięcie potencjału stali w kierunku dodatnim świadczy o pasywacji powierzchni i hamowaniu anodowej reakcji utleniania żelaza. Rezultaty uzyskanych wyników badań potencjodynamicznych wskazują na wysoką skuteczność inhibitującego działania zastosowanego pigmentu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentu antykorozyjnego, **znamienny tym**, że wyjściowe reagenty tetrahydrat fosforanu cynku $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w ilości 110,0 g, tetrahydrat heptamolibdenianu amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w ilości 40,6 g – 70,0 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, kwas borowy H_3BO_3 w ilości 100,0 g oraz węglan sodu Na_2CO_3 w ilości 15,3 g – 50,1 g dokładnie miesza się i stapia w temperaturze od 1000°C do 1100°C w czasie od 0,5 h do 1 h do utworzenia fazy szklistej, po czym otrzymany stop zawierający tlenek cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 33,1 g – 57,1 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 8,9 g – 29,3 g, rozdrabnia się, korzystnie do rozmiaru ziaren poniżej $5\ \mu\text{m}$.
2. Pigment antykorozyjny zawierający tlenki metali, **znamienny tym**, że jest rozdrobnionym stopem zawierającym tlenek cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 33,1 g – 57,1 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 8,9 g – 29,3 g, o rozmiarach ziaren korzystnie mniejszych od $5\ \mu\text{m}$.
3. Zastosowanie pigmentu antykorozyjnego w postaci rozdrobnionego stopu, który składa się tlenku cynku ZnO w ilości 58,6 g, tlenek fosforu P_2O_5 w ilości 34,1 g, tlenek molibdenu MoO_3 w ilości 33,1 g – 57,1 g, tlenek wapnia CaO w ilości 30,1 g – 54,0 g, tlenek boru B_2O_3 w ilości 56,3 g oraz tlenek sodu Na_2O w ilości 8,9 g – 29,3 g, otrzymanego zgodnie z zastrzeżeniem pierwszym, **znamiennie tym**, że rozdrobniony stop dodaje się w ilości od 10,1 g do 52,6 g na 1000 g farby jako pigment aktywny zwiększający odporność korozyjną powłok wykonanych z farb epoksydowych rozpuszczalnikowych i wodorozcieńczalnych, oraz poliwinylowych, akrylowych i alkidowych rozpuszczalnikowych i wodorozcieńczalnych.

Rysunek

