



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256138

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08,
C 01 B 25/40,
C 01 G 3/00

(22) Přihlášeno 01 04 86

(21) PV 2288-86.I

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Antikorozi pigment

Řešení se týká použití cyklo-tetra-
fosforečnanu dimědnatého jako antikorozi-
ního pigmentu. $\text{c-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ má velmi dobré
antikoroziční inhibiční účinky při poměrně
nízké koncentraci pigmentu v nátěrové
hmotě či jiném pojivu. Je také termicky
i chemicky stabilní látkou, což dovoluje
její použití i pro vysokoteplotní účely.
Řešení se může uplatnit v pigmentářské
technologii a v průmyslu nátěrových hmot.

Vynález se týká použití cyklo-tetrafosforečnanu dimědnatého jako antikoroziního pigmentu.

K neúčinnějším a do nedávné doby nejpoužívanějším antikoroziním pigmentům patří především pigmenty na základě sloučenin olova a na základě sloučenin chromu se zinkem. Vzhledem k hygienicko-ekologickým problémům, které jejich použití přináší je snahou nahradit je jinými sloučeninami. Je známa schopnost inhibičně-antikoroziního působení fosforečnanů některých kovů. Ty zejména u železných materiálů potlačují korozi kyslíkem ve vlhkém, vodném prostředí, neboť jejich fosforečnanové anionty váží korozi uvolněné ionty železa, do nerozpustného fosforečnanu. Ten pak svým povlakem zároveň anodicky pasivuje povrch kovu. Přitom se mohou příznivě projevit i kationty kovu z použitého fosforečnanu. V posledních letech se proto rozšířilo použití jednoduchých fosforečnanů některých kovů jako antikoroziních pigmentů. Používán je jednoduchý fosforečnan zinečnatý ve formě dihydrátu - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dále fosforečnan zinečnato-vápenatý $\text{CaZn}_2(\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fosforečnan chromitý $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a také fosforečnany některých kovů alkalických zemin.

Tyto sloučeniny však mají poměrně vysoký obsah složky kovu, která je ve většině používaných případů surovinově náročná a je přitom méně účinná než fosforečná. Navíc je třeba používat jednoduché fosforečnany ve formě přesně definovaných hydrátů, od čehož výrazně závisí jejich antikoroziní účinky. Výroba těchto pigmentů je potom z tohoto důvodu technologicky poměrně náročnou operací. Obsah krystalové vody navíc výrazně omezuje teplotní oblast jejich použití, resp. použití nátěrových hmot je obsahujících a nedovoluje jejich aplikaci pro vyšší teplotní účely; může také komplikovat i případné závěrečné mechanicko-tepelné operace jejich pigmentářských úprav, resp. dispergaci do nátěrové hmoty. Přitom mají tyto sloučeniny také poměrně vysoké nároky na kvalitu výchozích surovin k jejich přípravě a navíc je třeba tyto pigmenty aplikovat do nátěrových hmot k docílení dostatečných antikoroziních účinků v poměrně vysokých koncentracích.

K použití jako antikoroziní pigmenty jsou také navrhována tzv. polyfosforečnanová skla - vyšší lineární kondenzované fosforečnany. Obsahují makroanionty v podobě polymerního fosforečnanového řetězce a jako kationty nejčastěji alkalické kovy (Na, K), kovy alkalických zemin (Ca, Mg) a také některé další kovy - Zn, Cd, Al, Fe. Tato skla však mají rovněž některé nedostatky. Jsou poměrně rozpustná a v práškové pigmentové podobě mají sklon k navlhávání. Postupně tak bez uvolňování fosforečných aniontů přecházejí na jednoduché fosforečnany odpovídající, velmi dobře rozpustný, dihydrogenfosforečnanům. To je z hlediska požadavku na dlouhodobé antiokoroziní působení nátěru nevýhodné, neboť nátěrový film se tím rozrušuje a stává se propustným pro plynná a kapalná média způsobující korozi podkladového materiálu. Tato vyšší rozpustnost může také opět v případě některých skel (Zn, Cd) vést při jejich širokém použití k hygienicko-ekologickým problémům. Termická stabilita těchto skel je sice vyšší než je stabilita zmíněných hydratovaných jednoduchých fosforečnanů, ale je také omezena a sice teplotami jejich rekrystalizace, kdy ztrácí svůj původní sklovitý charakter. Příprava polyfosforečných skel a jejich úprava do práškové pigmentové podoby je navíc technologicky, energeticky a konstrukčně náročnou operací.

V první fázi přípravy je třeba získat je v podobě taveniny za vysokých teplot 800 až 1300 °C, která je silně agresivní a navíc při těchto teplotách již také značně těká, což ještě zvyšuje již tak vysoké konstrukční nároky na výrobní zařízení. Obtížnou operací je pak i chlazení této taveniny a mletí vzniklého sklovitého produktu, kdy se i při intenzivním mletí nedosáhne částic s povrchem odpovídajícím spotřebám oleje běžných pigmentů.

Z poslední doby je známo také navrhované použití cyklotetrafosforečnanů některých dvoj- a trojmocných kovů jako antikoroziních pigmentů. Jedná se o $\text{c-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. AO 245 071), $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. AO 248 540), $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. AO 247 844), $\text{c-Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. AO 253 192) a $\text{c-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. AO 253 098), které odstraňují většinu nedostatků uvedených výše pro jednoduché fosforečnany a polyfosforečná skla. Všechny tyto cyklo-tetrafosforečnany mají vysokou stabilitu, z níž vyplývá jejich velmi pozvolná a dlouhodobá rozpustnost. To je při většině jejich použití pro antikoroziní účely výhodné, zejména z hlediska dlouhodobého působení.

V některých případech použití, do vlhkých a více agresivních prostředí může být naopak výhodnější poněkud vyšší rozpustnost pigmentu a tím i rychlejší uvolňování fosforečnanových inhibujících iontů. Z navrhovaných cyklo-tetrafosforečnanů uvedených výše je poněkud více rozpustný $\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, což je v některých případech navíc výhodné i tím, že se tak z něho uvolňují i vápenaté ionty, které zvyšují alkalitu prostředí. Příprava cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého je však náročnější na dodržování podmínek nutných k získání čistého produktu s dostatečnou výtežností.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález spočívající v použití cyklo-tetrafosforečnanu dimědnatého jako antikoročního pigmentu $\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ má pro toto použití příznivé základní pigmentové vlastnosti- hustotu, měrný povrch a spotřebu oleje, je prakticky bílý a snadno dispergovatelný do nátěrových hmot. Příprava této látky není tak technologicky náročným procesem vyžadujícím kvalitní výchozí suroviny jako příprava jednoduchých fosforečnanů a není tak energeticky a konstrukčně náročná jako příprava polyfosforečných skel. Lze přitom využít i odpadních sloučenin mědi a méně kvalitní (extrakční) zředěné kyseliny fosforečné. Při syntéze pak vzniká $\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ zpravidla přímo v práškové formě, nebo do ní snadno přejde při dispergaci do nátěrové hmoty.

Obsahuje anionty v podobě tetrafosforečnanových cyklů sestávajících ze čtyř svázaných ($-\text{PO}_4^-$) tetraedrů. Tyto anionty jsou výhodné z hlediska jeho pigmentových a antikoročních vlastností. $\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ má poměrně vysokou termickou stabilitu a nemění se chemicky ani strukturně až do teploty tání 890°C , takže může být s výhodou aplikován i do antikoročních povlaků pro vysokoteplotní účely. Jeho rozpustnost ve vodných prostředích je stupňovitá a pozvolná, avšak vyšší než u druhých cyklo-tetrafosforečnanů. V případě průchodu vlhkostí nátěrem a atakováním částice pigmentu molekulami vody (hydroxylovými resp. hydroxoniovými ionty) se v prvním stupni nejprve pozvolna hydrolyticky štěpí tetrafosforečnanové cyklické anionty.

Přitom se prakticky regulovaně, podle míry korozního působení uvolňují polovina pasivujících fosforečnanových iontů. Druhá polovina zůstává nadále vázána v částici pigmentu v podobě difosforečnanu, na který přechází zbylá tuhá fáze z části topochemickým dějem. Tím je zachován původní tvarový charakter mikročástic pigmentů, takže nedochází ke vzniku nežádoucích mikropórů v nátěrovém filmu, které by dalšímu prostupu různých médií a tím i korozi napomáhaly. Ve druhém stupni případného rozpouštění zbytku částice pigmentu v nátěru vlivem vlhkosti přechází difosforečnan za uvolňování další třetiny pasivujících fosforečnanových aniontů na jednoduchý fosforečnan. I jeho částice, zbylé pak v nátěru mají určité antikorozní účinky, neboť jsou schopny dále uvolňovat pasivující anionty.

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových vlastností a antikoročních inhibičních schopností cyklo-tetrafosforečnanu dimědnatého. Dokumentují jeho velmi dobré předpoklady pro použití jako antikoročního pigmentu.

P ř í k l a d 1

Byly stanoveny některé vlastnosti cyklo-tetrafosforečnanu dimědnatého, mající vztah k jeho pigmentovému použití a inhibičnímu působení:

hustota	3,91 g/cm ³
měrný povrch	0,102 m ² /g
spotřeba lněného oleje	17,0 g oleje/100 g $\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
pH vodného výluhu	4,08
- 8 dní po vložení ocel. plechu	5,53
- 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	4,55
inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
- korozní úbytky oceli po 8 dnech	
ponoření do výluhu $\text{c-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	10,53 g/m ²

P ř í k l a d 2

Byly srovnány schopnosti nátěrů připravených s pomocí tří olejových nátěrových hmot (a, b, c) obsahujících jako antikoroziní pigment:

- cyklo-tetrafosforečnan diměďnatý ($\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu železitého (železitě červeně) ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu titaničitého (titanově běloby) ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$)

Nátěrová hmota s $\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ měla složení (hmot. %): 29 % lněného oleje, 43 % pigmentu železitě červeně, 10 % pigmentu zinkové běloby, 7 % mastku, 1 % sikativ (1 % oktanátu kobalt-natého v benzínu) a 10 % $\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Nátěrové hmoty s jádrovými pigmenty obsahovaly: 29 % lněného oleje, 7 % mastku, 1 % sikativ a 63 % jádrového pigmentu; jádrové pigmenty obsahovaly vždy 16 % fosforečnanu zinečnatého, což odpovídalo 10 % jednoduchého fosforečnanu zinečnatého v nátěrové hmotě.

S nátěry připravenými podle ČSN 673 004 na ocelovém plechu tloušťky 0,6 mm válcovaném za studena, byly provedeny korozní zkoušky (tabulka).

T a b u l k a

	Nátěry s komerčními jádrovými pigmenty		Nátěr s
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$	$\text{c-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
Korozní úbytky ocel. plechu (resp. plochy poškozeného nátěru v okolí 100 mm řezu) v kondenzační komoře s SO_2 po 21 dnech (ČSN 030 130)	43,8 g/m ² (38 mm ²)	31,6 g/m ² (52 mm ²)	5,68 g/m ² (26,6 mm ²)
Koroz. úbytky ocel. plechu v komoře s parami 18% kys. chlorovodíkové po 8 dnech	15,2 g/m ²	11,9 g/m ²	9,1 g/m ²
Plochy poškozeného nátěru při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování-podle Macha a Schiffmana (ČSN 673 087)	28 mm ²	18 mm ²	16,25 mm ²
Plochy poškozeného nátěru (v okolí podélného 100 mm řezu) po 14 dnech ponoření v 1 000 ml vodného roztoku obsahujícího 50 g NaCl a 10 ml H_2O_2	38,5 mm ²	32 mm ²	20,5 mm ²
Relativní hmot. úbytky ocel. plechu po 21 dnech ponoření do vodných výluhů nátěrového filmu (10% hmot. suspenze			

nátěr. filmu po 14 dnech
vyluhování)-vztaženo na
úbytky ocel. plechu po 21
dnech v dest. vodě

14,7 %

17,9 %

13,8 %

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití cyklo-tetrafosforečnanu dimědnatého jako antikoroziního pigmentu.