



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247844

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/32

/22/ Přihlášeno 15 08 85
/21/ PV 5941-85

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Antikorózní pigment

Antikorozní pigment, kterým je cyklo-tetrafosforečnan divápenatý, při použití do nátěrových hmot vykazuje výrazné antikorozní - inhibiční vlastnosti. Snadnou aplikaci do nátěrových hmot umožňují jeho dobré pigmentové vlastnosti. Koncentrace pigmentu v nátěrové hmotě, nutná k docílení jejího dostatečného antikorozního účinku je poměrně nízká. Pigment je tepelně velmi stabilní, takže je použitelný i pro vysokoteplotní účely. Obsahuje snadno dostupnou vápenatou složku a jeho příprava je technologicky nenáročná. Vynález může mít použití v pigmentářském průmyslu a v průmyslu nátěrových hmot.

Vynález se týká použití cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého jako antikorozního pigmentu.

Fosforečnany různých kovů jsou schopny potlačovat zejména u železných materiálů korozi kyslíkem ve vodném prostředí. Jimi uvolňované fosforečnanové ionty reagují s korozií vzniklými ionty železa, které váží za vzniku nerozpustného fosforečnanu.

Povlak tohoto fosforečnanu pak zároveň anodicky pasivuje povrch kovu. Inhibiční účinky mohou vykazovat i kationty kovu z použitého fosforečnanu. Známe je např. inhibiční působení iontů zinku a vápníku vůči oceli.

V poslední době se rozšiřuje použití fosforečnanů jako antikorozních pigmentů. Jde především o jednoduché fosforečnany některých kovů, které mají nahradit olovnaté antikorozní pigmenty. Nejrozšířenějším je jednoduchý fosforečnan zinečnatý - $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, známý je také fosforečnan chromitý - $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Inhibiční schopnosti jednoduchých fosforečnanů jsou však nižší než schopnosti některých olovnatých pigmentů. Fosforečnan zinečnatý má také poměrně vysoký obsah zinečnaté složky, která je méně účinná než fosforečnanová složka. Složka kationtu kovu je také většinou surovinově náročná.

Příprava jednoduchých fosforečnanů srážecími pochody, je vzhledem k nutnosti jejich získání ve formě přesně definovaných hydrátů poměrně náročnou operací, navíc s použitím čistých výchozích surovin. Jednoduché fosforečnany jsou také částečně rozpustné ve vodných prostředcích, což může mít při jejich širokém využití i nepříznivé hygienické a ekologické důsledky.

Jejich použití ve formě hydrátů také omezuje teplotní oblast jejich aplikace a nedovoluje použití do nátěrových hmot pro vyšeteplovní účely; dále může komplikovat i závěrečné operace úpravy pigmentu při jeho výrobě, či při operaci jeho dispergace do nátěrové hmoty.

Nutné koncentrace jednoduchých fosforečnanů v nátěrových hmotách je třeba, k docílení dostatečných inhibičních účinků, volit poměrně vysoké. Účinnost inhibice fosforečnanových pigmentů vzroste, použije-li se polymerních fosforečnanů. Je známo použití tzv. fosforečnanových skel, která obsahují aniont v podobě polymerního fosforečnanového řetězce /tzv. vyšší lineární fosforečnany/.

Jde např. o systémy, obsahující fosforečnanové řetězovité anionty a vedle kationtů alkalických kovů /Na, K/ i kationty některých alkalických zemin /Ca, Mg/ a další kationty - Zn, Cd, Al, Fe. Tato skla však mají také některé nedostatky v důsledku problémů vznikajících při jejich přípravě i aplikaci.

Je to nutnost získání homogenní taveniny v první fázi jejich přípravy a tím použití vysokých teplot /800 až 1 300 °C/; dále to je těkání fosforečnanové složky z taveniny a vysoká agresivita taveniny, zvyšující konstrukční nároky na výrobní zařízení a také poměrně obtížné mletí sklovitého produktu, kdy se i při intenzivním mletí nedosáhne povrchu částic odpovídající spotřebou oleje běžným pigmentům.

Po aplikaci těchto skel do nátěrových hmot se pak nepříznivě projevuje jejich schopnost navlhávání. Přitom dochází k rozpadu fosforečnanových řetězců. Vzhledem k obsahu kationtů a aniontů tak může přecházet fosforečnanové sklo poměrně rychle na jednoduché fosforečnany odpovídající většinou vysoce rozpustným dihydrogenfosforečnanům, což je z hlediska dlouhodobého inhibičního působení nátěru nevhodné.

Navíc se tyto fosforečnany z nátěru snadno vymývají, čímž se nátěrový film rozrušuje, stává se snadno propustným pro plynná i kapalná média a účinek jeho ochranného povlaku se ztrácí. Známé je také navrhované použití cyklo-tetrafosforečnanu dizinečnatého jako anti-korozního pigmentu /čs. autorské osvědčení č. 245071/, které odstraňuje většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro fosforečnanová skla.

Jeho určitou nevýhodou je cena zinečnaté složky, i když je její obsah v tomto pigmentu nižší než v případě jednoduchého fosforečnanu zinečnatého používaného v praxi. Druhou nevýhodou by pak mohl být obsah této složky při širším použití pigmentu ve styku s vodou k zásobování obyvatelstva, i když, vzhledem k velmi nízké rozpustnosti pigmentu i nižšímu obsahu této složky a nižší nutné koncentraci pigmentu v nátěrové hmotě, je toto nebezpečí opět několika-násobně menší než u jednoduchého fosforečnanu.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález spočívající v použití cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého jako antikorozního pigmentu. Pro použití do nátěrových hmot má tato látka příznivé základní pigmentové vlastnosti - hustotu $3,84 \text{ g/cm}^3$, měrný povrch $0,15 \text{ m}^2/\text{g}$, spotřebu oleje $18,6 \text{ g}$ lněného oleje na 100 g $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; je prakticky bílá se zhruba 90 % odrazivostí v celé oblasti viditelné části spektra a snadno dispergovatelná do nátěrových hmot.

Při své syntéze může vznikat buď v přímo potřebné práškovité podobě, nebo ji lze do této podoby snadno převést při vlastní dispergaci do nátěrové hmoty. Příprava cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého není technologicky náročná na přesné dodržování podmínek reakcí a na kvalitu výchozích surovin a není tak energeticky náročná jako příprava fosfátových skel.

Lze použít levného přírodního vápence, vápenného mléka /hydroxidu vápenatého/ či odpadního uhlíčitanu vápenatého a méně kvalitní, zředěné kyseliny fosforečné. Cyklo-tetrafosforečnan divápenatý obsahuje vápenatou a fosforečnou složku v molárním poměru jedna ku dvěma, to je příznivější ve prospěch účinnější fosforečné složky.

Obsahuje anionty v podobě tetrafosforečnanových cyklů, tvořených čtyřmi svázanými tetraedry PO_4 . Jsou to velmi stabilní anionty výhodné z hlediska pigmentových a antikorozních vlastností cyklo-tetrafosforečnanu. Vyplývá z toho jednak jeho tepelná stabilita /až do teploty tání 900°C /, což umožňuje výhodnou aplikaci i do antikorozních nátěrů pro vysokoteplotní použití a dále jeho obtížná a pozvolná rozpustnost ve vodných prostředích.

Při rozpouštění $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ musí totiž docházet nejprve k hydrolytickému štěpení tetrafosforečnanových cyklů. V případě průchodu vlhkostí nátěrem a atakování částic cyklotetrafosforečnanu molekulami vody, přechází potom fosforečnanové ionty do rozpustné formy postupným procesem. Tím se tyto pasivující ionty uvolňují jen pozvolna a prakticky regulovaně podle míry korozního působení prostředí.

V prvním, nejpomalejším stadiu se jich postupně uvolňuje jen jedna polovina, neboť druhá polovina zůstává dále vázána v podobě vznikajícího difosforečnanu divápenatého, na který $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ pozvolna přechází. Přechod je z větší části topochemickým dějem, takže tvarový charakter původních mikročástic pigmentu zůstává zachován.

Tím potom nedochází ke vzniku nežádoucích otvorů - mikropórů - v nátěrovém filmu, jež by dalšímu postupu koroze napomáhaly. Druhým stupněm případného rozpouštění pigmentu v nátěrové hmotě je pozvolný přechod vzniklých difosforečnanových částic za postupného uvolňování další třetiny fosforečnanových inhibujících aniontů na jednoduchý fosforečnan vápenatý, který má rovněž antikorozní schopnosti.

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových a inhibičních schopností cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého a jejich srovnání s komerčními fosforečnanovými pigmenty.

$\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ vykazuje příznivé hodnoty pH vodných výluhů i velmi dobré inhibiční schopnosti tohoto výluhu vůči ocelovému plechu. U ocelových plechů opatřených nátěrem s cyklo-tetrafosforečnanem divápenatým byly zaznamenány nižší úbytky hmotnosti koroze při zkouškách v kondenzační komoře /ČSN 038 131/ a v komoře s patami kyseliny chlorovodíkové /ČSN 673 094/, než u plechů s nátěry obsahujícími komerční fosforečnanové pigmenty.

Menší byly také plochy poškozeného nátěru s $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování /podle Macha a Schiffmana - ČSN 673 087/ a stejně tak při klasifikační zkoušce nátěrové hmoty /ČSN 673004/ v kondenzační komoře s parami oxidu siřičitého a v roztoku chloridu sodného s peroxidem vodíku; menší byly také relativní úbytky hmotnosti ocelových plechů ve výluzích nátěrových filmů /ČSN 673 004/.

P ř í k l a d 1

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

měrná hmotnost	3,84 g/cm ³
spotřeba lněného oleje	18,6 g oleje/100 g $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
pH vodného výluhu	5,12
- 8 dní po vložení ocelového plechu	5,98
- 8 dní po vyjmutí ocelového plechu	5,82
inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
- korozní úbytky oceli po 8 dnech ponoření do výluhu /mg/g/	1,033

P ř í k l a d 2

Byly srovnávány inhibiční schopnosti nátěrů připravených s pomocí tří olejových nátěrových hmot obsahujících jako antikorozi pigment

- cyklo-tetrafosforečnan divápenatý / $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ /
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu železitého / $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ /
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu titaničitého / $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2-\text{TiO}_2$ /.

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

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 /tab./.

T a b u l k a

	Nátěry s komerč. jádrovými pigmenty		Nátěr s $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
	$\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2\text{-TiO}_2$	
Korozní úbytky ocel. plechu v kondenzační komoře po 28 dnech /ČSN 038 131/	10,65 mg/g	7,39 mg/g	1,19 mg/g
Koroz. úbytky ocel. plechu v komoře s parami kys. chlorovodíkové po 8 dnech /ČSN 673 094/	3,30 mg/g	2,58 mg/g	1,04 mg/g
Plochy poškozeného nátěru při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorození - podle Macha a Schiffmana /ČSN 673 087/	28 mm ²	18 mm ²	11 mm ²
Klasifikační zkoušky nátěrové hmoty podle ČSN 673004:			
- zkouška A:			
plochy poškozeného nátěru v kondenz. komoře s obsahem SO_2	38 mm ² /6 bodů/	52 mm ² /7 bodů/	27 mm ² /4 body/
- zkouška B:			
plochy poškozeného nátěru v roztoku NaCl s H_2O_2	32,5 mm ² /6 bodů/	32 mm ² /5 bodů/	15 mm ² /3 body/
- zkouška C:			
relativní hmot. úbytky ocel. plechu ve vyluzích nátěrových filmů vztaženy na úbytky v dest. vodě	14,7 % /4 body/	17,9 % /4 body/	9,75 % /3 body/
Klasifikační třída nátěrové hmoty	ČSN 673004 Fe-3	ČSN 5673004 Fe-3	ČSN 673004 Fe-2

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého jako antikoroziního pigmentu.