

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233681**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421471**

(51) Int.Cl.
C08G 73/02 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.04.2017**

(54) **Sposób otrzymywania hybrydowego związku polianiliny i jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.11.2018 BUP 23/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:
ZŁOTY STOK ANTYKOROZJA
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Złoty Stok, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
WOJCIECH SZYMAŃSKI, Wrocław, PL

PL 233681 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania hybrydowego związku polianiliny i jego zastosowanie, zwłaszcza jako pigmentu do farb.

Co roku ogólnoswiatowy przemysł ponosi duże straty związane ze zjawiskiem korozji. Stale prowadzi się badania, jak przeciwdziałać tym niekorzystnym zjawiskom przy jak najniższych nakładach finansowych. Zabezpieczanie powierzchni narażonych na czynniki atmosferyczne takich jak powierzchnie metalicznej, w tym: maszynach, konstrukcjach stalowych, balustradach, rurach, zbiornikach, mostach itp. stanowi wyzwanie.

Stosowanie powszechnie do niedawna używanych w powłokach organicznych, wysoce wydajnych chromianowych i ołowiowych pigmentów aktywnych, zostało drastycznie ograniczone ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na środowisko i zdrowie. Do niedawna popularny jako pigment w farbach antykorozyjnych był również fosforan cynku; jednak nie wykazuje on wysokiej skuteczności działania, a co więcej jest substancją szkodliwą dla środowiska i działającą bardzo toksycznie na organizmy wodne.

Stale poszukuje się zamienników dotychczas stosowanych dodatków do farb, które wpłynęłyby na własności antykorozyjne powłok utworzonych przez farbę, jednocześnie zapewniając dobre właściwości mechaniczne powłoki, elastyczność, niską temperaturę mięknienia (cechy powłok organicznych) łącząc tę cechę z twardością i odpornością na wpływ czynników atmosferycznych (cechy powłok nieorganicznych), zapewniając odpowiednią szybkość schnięcia. Poszukuje się również dodatków uniwersalnych, które można mieszać z różnymi rodzajami farb.

Duże zainteresowanie w przypadku farb antykorozyjnych budzą polianiliny (PANI). Powłoki wykonane farbą z domieszką polianilin mają na przykład zdolność do „samonaprawiania” w przypadku drobnych uszkodzeń (polianilina sąsiadująca z uszkodzeniem tworzy strefę pasywną).

Stosowanie skonjugowanych polimerów przewodzących w charakterze pigmentów zwiększających odporność korozyjną organicznych powłok ochronnych jest przedmiotem wielu prac badawczych. Konkretnie, nanocząstki polianilin opisano np. w *Biosensors and Bioelectronics*, tom 68, 2015 według Sijing He i innych. Syntezy hybrydowych związków PANI opisane są również w artykule *Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications*, rozdział 3 – *Synthesis of Polyaniline (PANI)*; Ravindrakumar G. Bavane, SOPS, NMU, Jalgaon (2014).

Znane są w stanie techniki pochodne polianiliny PANI-ES (emeraldine salt), PANI-EB (emeraldine base) czy w postaci podstawionej różnymi anionami organicznymi, które ze względu na łatwość i niski koszt wytwarzania zyskały popularność. Odpowiednie ujawnienia można znaleźć w US20060134339, US7875210 czy US6500544.

Zgłoszenie PL408664A1 ujawnia sposób wytwarzania hybrydowych związków polianiliny i zastosowanie hybrydowych związków polianiliny. Sposób polega na tym, że do chłodzonego wodą z lodem roztworu kwasu wybranego z grupy kwas ortofosforowy o stężeniu 0,1–6 M, lub kwas chlorowodorowy, fluorowodorowy, azotowy i siarkowy o stężeniu 0,1–8 M, zawierającego utleniacz w postaci rozpuszczonego nadsiarczanu anionu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w ilości 10,0–20,0 g oraz 5,0–20,0 g tetrahydratu heptamolibdenianu amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$, dodaje się 5,11 g aniliny, przy czym chłodzony roztwór miesza się przez co najmniej 1 godzinę, a następnie pozostawia w temperaturze otoczenia przez co najmniej 4 godziny. Po sedymentacji odsącza się otrzymany ciemnozielony osad heptamolibdenianu polianiliny i dokładnie przemywa wodą destylowaną do zaniku zabarwienia przesączu, po czym osad suszy się w temperaturze 378 K przez co najmniej 8 godzin. Zastosowanie polega na tym, że heptamolibdeniany polianiliny dodaje się w ilości od 0,1 do 5% masowych, w charakterze inhibitorów zwiększających odporność korozyjną powłok wytwarzanych z żywic epoksydowych, farb epoksydowych wodorocieńczalnych, poliwinylowych, akrylowych, alkidowych i rozpuszczalnikowych dwuskładnikowych.

CN103539938A ujawnia sposób otrzymywania polianiliny domieszkowanej żelazicyjankiem, obejmujący następujące etapy: dodawanie 50–100 mL roztworu siarczanu metalu (kobaltu, miedzi, ceru lub niklu) o stężeniu 20–40 mmol/L do tej samej objętości i stężenia $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w roztworze kwasu siarkowego w celu otrzymania roztworu żelazicyjanku metalu, dodanie 50 mL roztworu aniliny w kwasie siarkowym o stężeniu 0,4 mmol/mL oraz stężenia i objętości roztworu nadsiarczanu amonu do roztworu otrzymanego w pierwszym etapie. Reakcję prowadzono przez 12–24 godzin, po czym wytrącony osad odfiltrowano, a następnie przemyto 1 mol/L NaCl i wodą destylowaną. Po wysuszeniu otrzymano związek polianiliny z domieszką żelazicyjanku. W sposobie stosuje się kationy metali przejściowych, które

pozostają w końcowym produkcie oraz stosunkowo długi czas reakcji, co czyni sposób mało ekonomicznym.

Rozwiązanie według wynalazku wychodzi naprzeciw potrzebom opracowywania nowych pochodnych przewodzących polimerów takich jak polianiliny i ich zastosowania do pokryć o właściwościach antykorozyjnych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania hybrydowego związku polianiliny i heksacyanożelazianu III, zawierającego 3,18 do 4,90% wag. heksacyanożelazianu III względem całego związku hybrydowego, obejmujący następujące etapy:

- a. dodanie aniliny do schłodzonego lodem, wodnego roztworu zawierającego kwas nieorganiczny, utleniacz oraz $K_3[Fe(CN)_6]$,
- b. mieszanie schłodzonej mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w etapie a. przez około 45–60 min,
- c. doprowadzenie temperatury mieszaniny reakcyjnej z etapu b. do temperatury otoczenia i pozostawienie jej co najmniej na 1 h w temperaturze otoczenia;
- d. odfiltrowanie, przemycie i suszenie powstałego osadu.

Korzystnie kwas nieorganiczny w sposobie jest wybierany z grupy obejmującej HCl, HNO_3 , H_2SO_4 i H_3PO_4 . Utleniaczem jest korzystnie $(NH_4)_2S_2O_8$ lub H_2O_2 .

Korzystnym stosunkiem wagowym aniliny do $(NH_4)_2S_2O_8$ w sposobie według wynalazku jest stosunek równy około 2,5:1. Natomiast korzystny stosunek masowy $K_3[Fe(CN)_6]$ do aniliny w etapie a. sposobu to 0,25.

Osad przemycywa się korzystnie wodą destylowaną. Suszenie w sposobie w etapie d. korzystnie przeprowadza się w temp. około 80–90°C przez około 5–8 h.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie hybrydowego związku polianiliny i heksacyanożelazianu III otrzymanego sposobem według wynalazku do otrzymania powłok o właściwościach antykorozyjnych.

Korzystnie otrzymana powłoka jest utworzona poprzez naniesienie farby zawierającej hybrydowy związek według wynalazku na podłoże. Dodatkowo zastosowanie korzystnie charakteryzuje się tym, że hybrydowy związek polianiliny i heksacyanożelazianu III emulguje się w ilości 0,5–2% wag. w spoiwach farb.

Polimeryzacja aniliny następuje według mechanizmu utleniającej polimeryzacji. Zaletą sposobu wytwarzania hybrydowych związków polianiliny i heksacyanożelazianu III jest to, że anion heksacyanożelazianowy podstawia łańcuch polianiliny bezpośrednio w reakcji polimeryzacji. Synteza odbywa się zatem zasadniczo w jednym etapie, po którym następuje przerób mieszaniny reakcyjnej.

Związek według wynalazku (heksacyanożelazian PANI) wykazuje wyższą w porównaniu z heptamolibdenianem PANI skuteczność antykorozyjnego działania w powłokach organicznych. Ponadto, ze względu na znaczną różnicę cen reagentów wyjściowych oraz niższą (< 5% mas.) niż w przypadku heptamolibdenianu PANI (ok. 50% mas.) zawartość w otrzymywanych hybrydowych związkach PANI, cena jednostki masy otrzymywanego pigmentu jest ok. 3-krotnie niższa w przypadku heksacyanożelazianu PANI.

Związki hybrydowe według wynalazku są odpowiednie do różnych spoiw. Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość projektowania charakteru związku hybrydowego poprzez zastosowanie odpowiedniego kwasu nieorganicznego, i tak np. najwyższą skuteczność antykorozyjną w spoiwie alkidowym wykazuje związek hybrydowy – pigment, otrzymany sposobem według wynalazku, gdzie kwasem nieorganicznym jest kwas solny.

Poniżej przedstawione są przykłady wykonania wybranych związków hybrydowych według wynalazku i ich zastosowanie. Przykłady te są jedynie zobrazowaniem sposobu otrzymywania i zastosowania hybrydowego związku polianiliny i heksacyanożelazianu III i nie mają charakteru ograniczającego.

Stosowane oznaczenia:

HPANI- HNO_3	–	związek hybrydowy według wynalazku otrzymany jak w przykładzie 3
HPANI- H_2SO_4	–	związek hybrydowy według wynalazku otrzymany jak w przykładzie 2
HPANI-HCl	–	związek hybrydowy według wynalazku otrzymany jak w przykładzie 1
HPANI- H_3PO_4	–	związek hybrydowy według wynalazku otrzymany jak w przykładzie 4

Otrzymywanie związków hybrydowych według wynalazku

Przykład 1

Do 500 ml chłodzonego wodą z lodem roztworu 1,2 M kwasu solnego zawierającego rozpuszczony nadsiarczan amonu i heksacyjanożelazian (III) potasu w ilościach wynoszących odpowiednio 30 g i 3,5 g wprowadzono 12 ml aniliny. Roztwór mieszano przez 45 min, po czym pozostawiono na 2 godziny w temperaturze otoczenia.

Po odsączeniu, otrzymany osad przemyto wodą destylowaną i suszono w temperaturze 90°C przez 5 godzin. Uzyskano 13,30 g produktu.

Przykład 2

Otrzymywanie związku hybrydowego polianiliny i heksacyjanożelazianu III z zastosowaniem kwasu H_2SO_4 , przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, przy czym w miejsce kwasu solnego zastosowano 0,6 M kwas siarkowy. Otrzymano 13,48 g produktu.

Przykład 3

Otrzymywanie związku hybrydowego polianiliny i heksacyjanożelazianu III z zastosowaniem kwasu HNO_3 , przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, przy czym w miejsce kwasu solnego zastosowano 1,2 M kwas azotowy. Otrzymano 13,42 g produktu.

Przykład 4

Otrzymywanie związku hybrydowego polianiliny i heksacyjanożelazianu III z zastosowaniem kwasu H_3PO_4 , przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, przy czym w miejsce kwasu solnego zastosowano 3,0 M kwas fosforowy. Otrzymano 14,19 g produktu.

Przykład 5

Otrzymywanie związku hybrydowego polianiliny i heksacyjanożelazianu III, przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, przy czym w miejsce 30 g nadsiarczanu amonu zastosowano mieszaninę 5 ml H_2O_2 i 25 g nadsiarczanu amonu. Zastosowanie H_2O_2 w miejsce nadsiarczanu amonu jest uzasadnione ekonomicznie ze względu na niższą cenę tego odczynnika. Ponadto zastosowanie nadtlenu wodoru, jako utleniacza inicjującego rodnikowy mechanizm polimeryzacji aniliny, znacznie przyspiesza przebieg reakcji, zwłaszcza przez skrócenie czasu niezbędnego do zainicjowania reakcji. Uzyskano 13,30 g produktu.

Charakterystyka hybrydowych związków według wynalazku otrzymanych w przykładach 1–4 przedstawiono na Fig. 1 i Fig. 2.

Fig. 1 ilustruje krzywe analizy termicznej DTG 100°C – 380°C

Fig. 2 ilustruje krzywe analizy termicznej DTG 25°C – 800°C

Opis oznaczeń stosowanych na Fig. 1 i Fig. 2:

Próbka „Sample 1” – związek według przykładu 4

Próbka „Sample 2” – związek według przykładu 2

Próbka „Sample 3” – związek według przykładu 1

Próbka „Sample 4” – związek według przykładu 3

Krzywe analizy termicznej potwierdzają powstanie hybrydowych związków polianiliny i heksacyjanożelazianu III według wynalazku.

Otrzymane w przykładach 1–4 związki poddano analizie metodą ASSA na zawartość żelaza. Analityczne naważki otrzymywanych związków roztapiano w gorącym, stężonym kwasie azotowym i tak otrzymane roztwory analizowano. Oznaczone zawartości Fe przeliczano na zawartość heksacyjanożelazianu w naważkach wyjściowych.

Wyniki oznaczeń jednoznacznie wykazały, że pozostałości po rozkładzie składają się z czystego tlenku żelaza (III) Fe_2O_3 . Jednocześnie naważki otrzymanych związków rozpuszczono w stężonym kwasie azotowym. W uzyskanych roztworach metodą ASA oznaczono zawartość żelaza (III) i obliczono odpowiadające im ilości Fe_2O_3 . Uzyskane wyniki z dobrą zgodnością potwierdziły wyniki uzyskane metodą analizy termicznej.

Otrzymywanie farb z dodatkiem według wynalazku

Przykład 6

W praktyce przemysłowej farby pigmentowane związkami PANI są wytwarzane w sposób identyczny jak farby domieszkowane innymi pigmentami np. fosforanem cynku, tj. dodatek zostaje emulgowany w spoiwie farby w ilości 1% wag.

W tym przypadku zamiast fosforanu, w przygotowanym spoiwie emulgowany byłby heksacyjanożelazian PANI. Z powodu znacznych różnic zawartości (8–10% mas. dla fosforanu i 0,5% mas. dla heksacyjanożelazianu), w procesie produkcyjnym zastosowano odpowiednie wypełniacze np. siarczan baru w celu zachowania sumarycznej zawartości substancji stałych w farbie warunkującej takie właściwości jak lepkość i tiksotropowość.

Zastosowanie nowych pigmentów (dodatków) w procesie produkcyjnym farb antykorozyjnych, nie wymaga zmian konstrukcyjnych linii technologicznej zakładu wytwórczego.

Zastosowanie związków hybrydowych według wynalazku jako pigmentów (dodatków) antykorozyjnych

Przykład 7

Otrzymane w środowiskach różnych kwasów związki PANI emulgowano w ilości 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0% wag w spoiwach farb alkidowej, poliwinylowej i epoksydowej z zakładu Farby Żółty Stok pozbawionych w laboratorium fabrycznym dodatku stosowanego pigmentu antykorozyjnego – fosforanu cynku. Niemniej jednak dla danej klasy spoiwa jego pochodzenie nie wpływa w sposób zasadniczy na efektywność antykorozyjnego działania określonego pigmentu, czego przykładem jest powszechnie stosowany fosforan cynku. Modyfikowane farby naniesiono na standardowe płytki testowe wykonane wg PN-EN ISO 1514:2000 z blachy stalowej St3s, o rozmiarach 150/75/1 mm i uzyskane powłoki poddano przyspieszonym badaniom korozyjnym w komorze solnej (wg PN-EN ISO9227:2012) i z atmosferą wilgotnego SO₂ (wg PN-EN 1803231:2000) w odniesieniu do powłok odpowiednich farb handlowych zawierających 10% fosforanu cynku. Wszystkie naniesione powłoki miały grubość $\pm 60 \mu\text{m}$.

Przykład 8

Wyniki badań modyfikowanych powłok alkidowych po 26 cyklach dobowych narażenia w atmosferze wilgotnego SO₂ zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Rodzaj pigmentu	Zawartość pigmentu [%mas]			
	0,5	1,0	1,5	2,0
HPANI-HNO ₃	Bez zmian	Korozyjnie bez zmian. Miejscowe przebarwienia	Korozyjnie bez zmian. Przebarwienia	Korozyjnie bez zmian. Przebarwienia
HPANI-H ₂ SO ₄	20% zardzewienia	Bez zmian	Bez zmian	Bez zmian
HPANI-HCl	Bez zmian	Bez zmian	20% zardzewienia	Bez zmian
HPANI-H ₃ PO ₄	40% zardzewienia	Bez zmian	10% zardzewienia	Bez zmian

Jednocześnie narażana powłoka pigmentowanej z fosforanem cynku w ilości 10% wag alkidowej farby handlowej, będącej powłoką odniesienia, wykazała po 26 cyklach narażenia 100% skorodowania powierzchni.

Przykład 9

Wyniki badań modyfikowanych powłok alkidowych po 240 godzinach narażenia w komorze solnej pokazano w tabeli 2.

Tabela 2

Rodzaj pigmentu	Zawartość pigmentu [%mas]			
	0,5	1,0	1,5	2,0
HPANI -H ₃ PO ₄	Powłoki niezarysowane-20% zardzewienia. Powłoki zarysowane-30% zardzewienia	Powłoki niezarysowane-10% zardzewienia. Powłoki zarysowane-20% zardzewienia	Powłoki niezarysowane 15% zardzewienia. Powłoki zarysowane 30% zardzewienia.	Powłoki niezarysowane 30% zardzewienia. Powłoki zarysowane 50% zardzewienia
HPANI- H ₂ SO ₄	Powłoki niezarysowane 5% zardzewienia. Powłoki zarysowane 60% zardzewienia.	Powłoki niezarysowane 20% zardzewienia. Powłoki zarysowane 60% zardzewienia	Powłoki niezarysowane 15% zardzewienia. Powłoki zarysowane 30% zardzewienia	Powłoki niezarysowane 50% zardzewienia. Powłoki zarysowane 80% zardzewienia
HPANI-HCl	Powłoki niezarysowane 5% zardzewienia Powłoki zarysowane 20% zardzewienia	Powłoki niezarysowane 5% zardzewienia Powłoki zarysowane 20% zardzewienia	Powłoki niezarysowane 20% zardzewienia. Powłoki zarysowane 90% zardzewienia.	Powłoki niezarysowane 50% zardzewienia. Powłoki zarysowane 90% zardzewienia
HPANI -HNO ₃	Powłoki niezarysowane 10% zardzewienia. Powłoki zarysowane 10% zardzewienia	Powłoki niezarysowane 20% zardzewienia. Powłoki zarysowane 60% zardzewienia.	Powłoki niezarysowane 40% zardzewienia. Powłoki zarysowane 70% zardzewienia	Powłoki niezarysowane 40% zardzewienia. Powłoki zarysowane 70% zardzewienia.

Równolegle narażana powłoka farby handlowej wykazała 80% zardzewienia powierzchni.

Na podstawie wykonanych przyspieszonych badań korozyjnych, stwierdzono że optymalne działanie antykorozyjne w powłoce alkidowej wykazuje 0,5% wag. dodatek związku hybrydowego według wynalazku, otrzymywanego w środowisku kwasu solnego (HPANI-HCl).

Przykład 10

Wyniki badań powłok modyfikowanej otrzymanymi związkami PANI farby poliwinylowej po 31 dobowych cyklach narażania w środowisku wilgotnego SO₂ pokazano w tabeli 3. Próbkę do badań dla farby poliwinylowej przygotowano analogicznie jak dla farby alkidowej, co zostało opisane powyżej.

Tabela 3

Rodzaj pigmentu	Zawartość pigmentu [%mas]			
	0,5	1,0	1,5	2,0
HPANI-H ₃ PO ₄	100% zardzewienia	5% zardzewienia	15% zardzewienia	40% zardzewienia
HPANI-H ₂ SO ₄	1% zardzewienia	5% zardzewienia	30% zardzewienia	80% zardzewienia
HPANI-HCL	1% zardzewienia	80% zardzewienia	100%spęcherzenia 3(S5) i 100%zardzewienia	100% zardzewienia
HPANI-HNO ₃	5% zardzewienia	90% zardzewienia	100%spęcherzenia 3(S4) i 80% zardzewienia	90% zardzewienia

Po tym samym czasie narażania powłoka pigmentowanej fosforanem cynku farby handlowej wykazała 10% zardzewienia powierzchni.

Przykład 11

Wyniki modyfikowanych powłok farby poliwinylowej po 480 godzinach narażania w komorze solnej zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4

Rodzaj pigmentu	Zawartość pigmentu [%mas]			
	0,5	1,0	1,5	2,0
HPANI- H ₃ PO ₄	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 5(S2) i zardzewienia . Powłoka zarysowana 100%spęcherzenia 5(S3) i 80%zardzewienia	Powłoka niezarysowana-30%spęcherzenia 4(S4) Powłoka zarysowana 80%spęcherzenia 4(S5) i 15% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-10%spęcherzenia 5(S3) Powłoka zarysowana - 100%spęcherzenia 3(S5) i 30% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 5(S3). Powłoka zarysowana - 100%spęcherzenia 3(S5) i 10% zardzewienia.
HPANI- H ₂ SO ₄	Powłoka niezarysowana-30%spęcherzenia 4(S3) i 5% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 4(S3) i 30% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-40%spęcherzenia 4(S3) i 5% zardzewienia. Powłoka zarysowana-80%spęcherzenia 4(S5) i 10% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 5(S5) na 100% i 15% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 5(S5) i 80% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-50%spęcherzenia 4(S5) na 50% i 5% zardzewienia. Powłoka zarysowana 40%spęcherzenia 3(S5) i 15% zardzewienia.
HPANI-HCl	Powłoka niezarysowana-10%spęcherzenia 3(S3) Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 3(S5) na 100% i 15% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 5(S4) i 40% zardzewienia. Powłoka zarysowana-80%spęcherzenia 3(S5) na 80% i 20% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 5(S4) i 20% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 5(S5) na 100% i 50% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100% zardzewienia.
HPANI- HNO ₃	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 3(S2) na 100% i 90% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 3(S4) i 90% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 2(S2) na 100% i 70% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 5(S3) i 100% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 3(S4) na 100% i 30% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 4(S3) i 30% zardzewienia.	Powłoka niezarysowana-100%spęcherzenia 2(S3) na 100% i 60% zardzewienia. Powłoka zarysowana-100%spęcherzenia 4(S5) na 100% i 60% zardzewienia.

Jednocześnie narażana powłoka farby handlowej wykazała spęcherzenie na 100% powierzchni i zardzewienie 20% powierzchni w przypadku płytki niezarysowanej oraz spęcherzenie na 100% powierzchni i zardzewienie 80% powierzchni w przypadku płytki zarysowanej.

Wykonane badania korozyjne wykazały najwyższą odporność korozyjną powłok poliwinylowych modyfikowanych 0,5% dodatkiem heksacyjanożelazianu PANI otrzymywanego w środowisku kwasu solnego (HPANI-HCl).

Przykład 12

Wyniki badań modyfikowanych powłok farby epoksydowej po 35 dobowych cyklach badań w środowisku wilgotnego SO₂ pokazano w tabeli 5. Próbkę do badań dla farby epoksydowej przygotowano analogicznie jak dla farby alkidowej, co zostało opisane powyżej.

Tabela 5

Rodzaj pigmentu	Zawartość pigmentu [%mas]			
	0,5	1,0	1,5	2,0
HPANI-H ₃ PO ₄	10mm korozji rysy	20mm korozji rysy	20mm korozji rysy	30mm korozji rysy
HPANI-H ₂ SO ₄	5mm korozji rysy	10 mm korozji rysy	5mm korozji rysy	10mm korozji rysy
HPANI-HCL	10mm korozji rysy	10mm korozji rysy i 5% zardzewienia	10mm korozji rysy	10mm korozji rysy
HPANI-HNO ₃	Bez zmian	Bez zmian	5% zardzewienia	10% zardzewienia

Po tym czasie badań powłoki zawierającej 10% fosforanu cynku farby handlowej wykazała 10 mm korozji rysy i 5% zardzewienia.

Przykład 13

Wyniki badań korozyjnych powłok epoksydowych modyfikowanych otrzymanymi związkami PANI, w komorze solnej pokazano w tabeli 6.

Tabela 6

Rodzaj pigmentu	Zawartość pigmentu [%mas]			
	0,5	1,0	1,5	2,0
HPANI-H ₃ PO ₄	Powłoki niezarysowane-5% zardzewienia. Zarysowane -10% zardzewienia i 5mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane 15% zardzewienia. Zarysowane-15% zardzewienia i 20mm korozji rysy.	Powłoki niezarysowane-5% zardzewienia. Zarysowane-50% zardzewienia i 10mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane-50% zardzewienia. Zarysowane-100% zardzewienia i 20% korozji rysy
HPANI-H ₂ SO ₄	Powłoki niezarysowane-20% zardzewienia. Zarysowane-30% zardzewienia i 5mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane-15% zardzewienia. Zarysowane-80% zardzewienia i 20mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane-5% zardzewienia. Zarysowane-50% zardzewienia i 10mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane-50% zardzewienia. Zarysowane-100% zardzewienia i 20mm korozji rysy
HPANI-HCL	Powłoki niezarysowane-20% zardzewienia. Zarysowane-20% zardzewienia i 5mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane-20% zardzewienia. Zarysowane-40% zardzewienia i 10mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane-2% zardzewienia. Zarysowane-30% zardzewienia i 10mm korozji rysy	Powłoki niezarysowane-% zardzewienia. Zarysowane 10% zardzewienia i 5mm korozji rysy
HPANI-HNO ₃	Powłoka niezarysowana-2% zardzewienia. Zarysowana-10% zardzewienia i 5mm korozji rysy	Powłoka niezarysowana-2% zardzewienia. Zarysowana-30% zardzewienia i 15mm korozji rysy	Powłoka niezarysowana 2% zardzewienia. Zarysowana-50% zardzewienia i 20mm korozji rysy	Powłoka niezarysowana 15% zardzewienia. Zarysowana- 50% zardzewienia i 20mm korozji rysy

Równolegle narażana powłoka farby handlowej wykazała 10% zardzewienia powierzchni (płytki niezarysowana) i 15 mm korozji rysy i 40% zardzewienia powierzchni (płytki zarysowana).

Dla powłok farby epoksydowej stwierdzono najbardziej efektywne antykorozyjne działanie 0,5% dodatku heksacyanożelazianu PANI otrzymywanego w środowisku kwasu azotowego (HPANI-HNO₃).

Przykład 14

Porównanie właściwości antykorozyjnych dodatku do farb według wynalazku i dodatku do farb heptamolibdenianu PANI znanego ze stanu techniki

Przygotowane zgodnie z normą PN-EN ISO 1514:306 płytki testowe pokryto powłokami farby alkidowej zawierającej odpowiednio 0,5% mas. heptamolibdenianu PANI otrzymanego w środowisku kwasu chlorowodorowego i 0,5% mas. heksacyanożelazianu PANI (dodatek według wynalazku otrzymywanego w tych samych warunkach reakcyjnych. Grubość nałożonych powłok mierzono zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2008, uzyskane wartości mieściły się w zakresie 60 ± 10 μm. Pokryte organicznymi powłokami ochronnymi płytki testowe narażano w komorze solnej zgodnie z normą PN-EN

ISO 9227:2007. Powłoki alkidowe modyfikowane w ilości 0,5% mas. heksacyjanożelazianem PANI otrzymane w środowisku kwasu chlorowodorowego po 240 h narażenia wykazały 5% zardzewienia powierzchni w przypadku próbek zarysowanych i 20% zardzewienia powierzchni w przypadku próbek niezarysowanych. Jednocześnie narażane płytki testowe pokryte powłokami zawierającymi 0,5% mas. heptamolibdenianu PANI wykazały 15% zardzewienia powierzchni w przypadku płytek zarysowanych i 30% zardzewienia płytek w przypadku płytek nieuszkodzonych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania hybrydowego związku polianiliny i heksacyjanożelazianu III, zawierającego 3,18 do 4,90% wag. heksacyjanożelazianu III względem całego związku hybrydowego, obejmujący następujące etapy:
 - a. dodanie aniliny do schłodzonego lodem, wodnego roztworu zawierającego kwas nieorganiczny, utleniacz oraz $K_3[Fe(CN)_6]$;
 - b. mieszanie schłodzonej mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w etapie a. przez około 45–60 min;
 - c. doprowadzenie temperatury mieszaniny reakcyjnej z etapu b. do temperatury otoczenia i pozostawienie jej co najmniej na 1 h w temperaturze otoczenia;
 - d. odfiltrowanie, przemycie i suszenie powstałego osadu.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że kwas nieorganiczny jest wybierany z grupy obejmującej HCl, HNO_3 , H_2SO_4 i H_3PO_4 .
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utleniaczem jest $(NH_4)_2S_2O_8$ lub H_2O_2 .
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek wagowy aniliny do $(NH_4)_2S_2O_8$ jest równy około 2,5:1.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek masowy $K_3[Fe(CN)_6]$ do aniliny w etapie a. wynosi 0,25.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że osad przemywa się wodą destylowaną.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że suszenie w etapie d. przeprowadza się w temp. około 80–90°C przez około 5–8 h.
8. Zastosowanie hybrydowego związku polianiliny i heksacyjanożelazianu III otrzymanego sposobem jak określono w zastrz. 1 do otrzymania powłok o właściwościach antykorozyjnych.
9. Zastosowanie według zastrz. 8, **znamiennie tym**, że powłoka jest utworzona poprzez naniesienie farby na podłoże.
10. Zastosowanie według zastrz. 8, **znamiennie tym**, że hybrydowy związek polianiliny i heksacyjanożelazianu III opisany w zastrz. 1 emulguje się w ilości 0,5–2% wag. w spoiwach farb.

