



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257735

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08

(22) Přihlášeno 29 12 86

(21) PV 10096-86.V

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK nad Bečvou

(54) **Modrofialové termicky stabilní pigmenty s antikorozními vlastnostmi**

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-vápenaté jsou použity jako modrofialový termicky stabilní pigmenty s antikorozními vlastnostmi. Tyto sloučeniny jsou intenzivně modrofialové a mají velmi dobré antikorozní inhibiční účinky i při jejich poměrně nízké koncentraci v nátěrové hmotě či jiném pojivu. Jsou také termicky i chemicky velmi stabilními látkami, což dovoluje jejich použití i pro vysokoteplotní účely. Řešení se může uplatnit v pigmentařské technologii, v průmyslu nátěrových hmot a v průmyslu smaltářském a keramickém.

Vynález se týká modrofialových termicky stabilních pigmentů s antikorozními vlastnostmi.

Za nejúčinnější antikorozní pigmenty byly dosud považovány některé sloučeniny olova a sloučeniny na základě chromanů zinečnatých. Jejich použití však přináší nepříznivé hygienicko-ekologické důsledky, proto je v současné době snaha nahradit je sloučeninami jinými. Ty však dosud nedosahují účinnosti těchto pigmentů, především pak olovnatých. Jednu skupinu sloučenin používaných nově jako antikorozní pigmenty představují fosforečnany.

Fosforečnany potlačují korozi kyslíkem ve vlhkém, vodném prostředí, zejména u železných materiálů (ocel, litina), kde vážou ionty železa vznikající korozi, do nerozpustného fosforečnanu. Ten pak vytváří povlak, jež zároveň pasivuje povrch kovu. Na antikorozních účincích se mohou příznivě projevovat i kationty fosforečnanů. Z fosforečných sloučenin jsou používány, resp. navrhovány k použití, jako antikorozní pigmenty, především jednoduché fosforečnany. Druhou skupinu představují kondenzované fosforečnany. Patří do ní jednak, zatím častěji navrhovaná, tzv. polyfosforečná skla (vyšší lineární fosforečnany) a dále v poslední době autorem tohoto vynálezu navrhované difosforečnany a cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů. Z jednoduchých fosforečnanů je zatím nejrozšířenější fosforečnan zinečnatý ve formě dihydrátu - $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Známe je také použití fosforečnanů některých kovů alkalických zemin, zejména vápníku.

Navíc je v poslední době používán i podvojný vápenato-zinečnatý fosforečnan - $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Je známo, že vápenaté ionty se projevují na působení antikorozních pigmentů i tehdy, jsou-li v podobě příměsí. Účinně zvyšují alkalitu vlhkosti případně prostupující nátěrem či jinou protikorozně ochrannou vrstvou. Použití jednoduchých fosforečnanů jako antikorozních pigmentů však má řadu nevýhod. Hlavní nevýhodou těchto sloučenin je, že zatím nedosahují antikorozních účinků nejlepších pigmentů z olovnatých i chromanových a je třeba aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích (koncentracích), aby jejich antikorozní účinky byly uspokojivé. Další nevýhodou jednoduchých fosforečnanů je poměrně nízká termická stabilita těchto látek, vyplývající z jejich definované hydrátované formy, která je u nich pro antikorozní působení nezbytná.

Nelze je tedy použít do protikorozně ochranných vrstev pro vyšší teploty (zpravidla nad 150°C). Jejich menší termická stabilita také může komplikovat závěrečné mechanicko-tepelné operace přípravy a úpravy pigmentů a také jeho dispergaci do antikorozní hmoty. Z hlediska dlouhodobého antikorozního působení jednoduchých fosforečnanů, může být také určitou nevýhodou jejich částečná rozpustnost ve vodných, ne zcela neutrálních prostředích (např. působením tzv. kyselých dešťů). Časem totiž může dojít k vymývání částic pigmentu z ochranné vrstvy a tím k porušení její nepropustnosti pro korozi způsobující média.

Technologie přípravy jednoduchých fosforečnanů také není jednoduchou operací, vzhledem k nutnosti získání přesně definovaného hydrátu. Vyžaduje také kvalitní suroviny, přičemž obsah složky kovu, která je méně účinná než složka fosforečna je poměrně vysoký.

Z kondenzovaných fosforečnanů navrhovaných či používaných jako antikorozní pigmenty představují první skupinu (z hlediska časové posloupnosti) tzv. polyfosforečná skla. Tyto vyšší lineární kondenzované fosforečnany obsahují anionty v podobě polymerního řetězce. Jsou navrhovány s různými kationty - mj. také s vápenatými. Polyfosforečná skla antikorozními účinky opět nedosahují úrovně nejlepších pigmentů olovnatých. Jejich termická stabilita je sice výrazně vyšší než u jednoduchých fosforečnanů, ale je rovněž omezená, neboť v rozmezí teplot 400 až 600°C rekrystalují a většinou ztrácejí charakter vyšepolymerního aniontu.

Proto je nelze použít do protikorozně ochranných vrstev nad tyto teploty. Vyšší lineární fosforečnany také částečně rozpustné a jsou-li v práškové - pigmentové - podobě mají dokonce sklon k navlhání. Působením vlhkosti přecházejí postupně až na dihydrogenfosforečnany, ty jsou pak snadno rozpustné, mohou se snadno vymývat z ochranných vrstev, které se tak rozrušují a stávají se prostupnými pro korozní média. Vyšší lineární fosforečnany tedy

nejdou dlouhodoběji antikorozně účinné, nehledě k tomu, že jejich použití v širokém měřítku může také vést i k hygienicko-ekologickým problémům. Další nevýhodou těchto sloučenin je vysoká náročnost jejich přípravy, zejména z energetického a konstrukčního hlediska. Připravují se totiž z tavenin při vysokých teplotách (800 až 1 300 °C), jež jsou značně agresivní a z nichž částečně již tékají agresivní fosforečné zplodiny. Produkty mají sklovitý charakter a tak jsou také poměrně náročné závěrečné operace jejich úpravy do práškové - pigmentové - podoby i dispergace do nátěrové či jiné hmoty.

Jako další skupina antikorozních pigmentů typu kondenzovaných fosforečnanů jsou navrhovány difosforečnany dvojmocných kovů, mj. i kobaltu a vápníku. Tyto látky mají vysokou termickou stabilitu a jsou dlouhodoběji působící. Přitom obsahují menší podíl surovinově většinou náročnější (navíc méně antikorozně účinné) složky dvojmocného kovu, než tomu bylo v případě jednoduchých fosforečnanů. Jejich antikorozní účinky se většinou také ukazují lepší než účinky jim odpovídajícím jednoduchých fosforečnanů; stále však nedosahují účinků nejlepších z antikorozních pigmentů na základě sloučenin olova.

Jako další skupinu antikorozních pigmentů typu kondenzovaných fosforečnanů lze označit cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů, mj. i kobaltu a vápníku (čsl. AO 247 844). Odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany a pro vyšší lineární fosforečnany a zmírňují nedostatek uvedený pro difosforečnany. Cyklo-tetrafosforečnany jsou termicky velmi stabilní látky, až do teplot svého tání (např. kobaltnatý produkt do 1 060 °C, vápenatý do 900 °C). Cyklo-tetrafosforečnany jsou také chemicky velice stabilní, s velmi malou rozpustností ve vodných i ne zcela neutrálních prostředích, takže jejich antikorozní působení má dlouhodobý charakter, zejména ve vlhkých, agresivních prostředích. Pozvolná a velmi pomalá rozpustnost některých čistých cyklo-tetrafosforečnanů (především kobaltnatého produktu) však může být v některých případech jejich použití, zejména tehdy, když je třeba rychlejšího uvolňování fosforečnanových pasivujících aniontů, i určitou nevýhodou.

Tehdy může být naopak účinnější použití cyklo-tetrafosforečnanů s poněkud méně pozvolnou rozpustností, jako má vápenatý produkt. Cyklo-tetrafosforečnany mají vysoký podíl fosforečné antikorozně účinnější složky, který je až třikrát vyšší než u jednoduchých fosforečnanů a téměř dvakrát vyšší než u difosforečnanů. V případě některých produktů (mj. kobaltnatého) však může být tato složka surovinově také velmi náročná; v jiných případech (např. vápenatý produkt) je zase naopak velmi levná. Příprava cyklo-tetrafosforečnanů není tak technologicky a konstrukčně náročná jako příprava většiny jiných výše uvedených fosforečnanů. U některých produktů je však jejich příprava obtížnější zvládnutelná, k docílení dostatečné výtěžnosti. Např. tomu je v případě čistého cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého, zatímco v případě kobaltnatého produktu tyto problémy nejsou.

Z podvojných produktů byly dosud navrhovány pro antikorozní použití již např. výše uvedený fosforečnan zinečnato-vápenatý - $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dále zinečnato-manganatý a zinečnato-manganato-vápenatý a také některé lineární kondenzované fosforečnany (např. hlinito-zinečnaté, či sodno-vápenaté). Cyklo-tetrafosforečnany jako podvojně soli zatím navrhovány nebyly.

Většina fosforečnanových pigmentů je však bílá resp. bezbarvá. Pigment, který by vznikal vysokou termickou a chemickou stabilitou, měl antikorozní vlastnosti a byl přitom intenzivně barevný v modrém či fialovém odstínu, nebyl donedávna znám. Bylo sice známo použití některých sloučenin kobaltu (oxidu, křemičitanu) jako termicky stabilních pigmentů v modrofialovém barevném odstínu. Z hlediska antikorozních účinků však mají prakticky inertní charakter, navíc jejich hlavní nevýhodou je poměrně vysoký obsah deficitního kobaltu (zejména v případě oxidu) a dále technologická a energetická náročnost jejich přípravy.

Autoři tohoto vynálezu navrhli v poslední době použití cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého a difosforečnanu dikobaltnatého jako modrofialových termicky stabilních pigmentů s antikorozními vlastnostmi.

Podíl kobaltu v těchto sloučeninách je sice nižší než u výše uvedeného oxidu, ale i tak je spotřeba kobaltnaté suroviny do těchto pigmentů pro jejich případné výrobce, citelnou položkou. Antikoroziní účinky těchto pigmentů pak při některých použitích trpí jejich velmi nízkou rozpustností, která však může být při jiných použitích naopak výhodou; stejně tak je třeba počítat s velkou komplexotvornou schopností kobaltnatých iontů.

Výše uvedené nedostatky, plynoucí z použití fosforečnanů, vyšších lineárních fosforečnanů a difosforečnanů jako antikoroziních pigmentů, dále nevýhody plynoucí z obsahu surovinové náročného kobaltu v cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatém a především pak v difosforečnanu dikobaltnatém, odstraňuje, resp. většinu jednotlivých uvedených výhod plynoucích z použití čistých cyklo-tetrafosforečnanů - dikobaltnatého a divápenatého - spojuje vynález, spočívající v použití podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnatého-vápenatých jako modrofialových termicky stabilních pigmentů s antikoroziními vlastnostmi. Složení těchto pigmentů podle vynálezu je vyjádřeno vzorcem $\text{c-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x se pohybuje od hodnoty blízké se k nule až do hodnoty jedna, s výhodou pak se pohybuje v rozmezí 0,4 až 1.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany mají pro pigmentářské použití výhodné některé základní fyzikální vlastnosti - hustotu, měrný povrch a spotřebu oleje. Jsou intenzivně modrofialové a snadno dispergovatelné do nátěrových hmot. Jejich příprava je technologicky snadno zvládnutelným procesem, který nevyžaduje kvalitní výchozí suroviny jako je tomu při přípravě fosforečnanů nekondenzovaných. Lze přitom využít i odpadních sloučenin kobaltu, levných sloučenin vápníku i méně kvalitní fosforečné kyseliny. Oproti čistému $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ navíc není taková spotřeba kobaltnaté suroviny.

Syntéza poskytuje dobrou výtěžnost produktů v mikrokrytalické podobě, jež je vyšší než v případě čistého $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Není také tak energeticky náročná jako příprava kondenzovaných fosforečnanů typu polyfosforečných skel. Podvojně produkty vznikají většinou přímo v práškové, snadno dispergovatelné podobě pevných cyklů sestávajících ze čtyř svázaných ($-\text{PO}_4-$) tetraedrů, jež jsou hlavními nositeli pigmentových a antikoroziních vlastností produktů. Jejich termická stabilita je dána teplotami jejich tání, které se pohybují mezi 1 060 a 885 °C (klesají v tomto intervalu s rostoucím podílem vápenaté složky).

Mohou být tedy použity i do různých antikoroziních povlaků pro vysokoteplotní účely. Rozpustnost podvojných cyklotetrafosforečnanů je, podobně jako u čistých cyklo-tetrafosforečnanů (s jedním kationtem) ve vodných prostředích stupňovitá a jen pozvolná. (Je však rychlejší než u čistého produktu kobaltnatého). 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 korozičního působení uvolňuje 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 antikoroziní účinky, neboť jsou schopny dále uvolňovat pasivující anionty. Při těchto rozpouštěcích dějích zůstává prakticky zachován také modrofialový odstín pigmentu, neboť částice cyklo-tetrafosforečnanu, difosforečnanu i jednoduchého fosforečnanu mají tento odstín.

Při všech těchto dějích se navíc také postupně uvolňují kationty, které buď samy o sobě mají částečně pasivující účinky, nebo účinně zvyšují alkalitu zmíněné vlhkosti prostupující nátěrem.

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových vlastností a antikoročních inhibičních schopností tří produktů typu cyklo-tetrafosforečnanů kobaltinato-vápenatých $c\text{-Co}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{P}_4\text{O}_{12}$, $c\text{-Co}_{1,2}\text{Ca}_{0,8}\text{P}_4\text{O}_{12}$ a $c\text{-CoCaP}_4\text{O}_{12}$; je také dokumentována jejich intenzivní barevnost v modrofialovém odstínu a tím i jejich velmi dobré předpoklady pro použití jako modrofialových termicky stabilních pigmentů s antikoročními vlastnostmi.

P ř í k l a d 1

Byly stanoveny některé vlastnosti cyklo-tetrafosforečnanů kobaltinato-vápenatých, mající vztah k jejich pigmentovému použití a inhibičnímu působení:

	$c\text{-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$		
	x = 0,4	x = 0,8	x = 1
hustota (g/cm^3)	3,22	3,13	3,00
spotřeba lněného oleje (g/100g pigmentu)	19,1	20,8	21,9
pH vodného výluhu	5,81	6,05	6,36
- 8 dní po vložení ocel. plechu	6,38	6,53	6,89
- 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	6,01	6,22	6,52
inhibiční vlastnosti vodného výluhu			
- korozní úbytky oceli po 8 dnech ponoření do výluhu (mg/g)	0,682	0,602	0,660

P ř í k l a d 2

Byly posouzeny antikoroční účinky nátěrů připravených s pomocí olejových nátěrových hmot obsahujících jako antikoroční pigment $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8$ a 1). Nátěrová hmota měla složení (hmot. %) 29 % lněného oleje, 53 % pigmentu železitě červeně, 7 % mastku, 1 % sikativ (1 % oktanátu kobaltnatého v benzínu) a 10 % $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$.

S nátěry připravenými podle ČSN 673 004 na ocelovém plechu tloušťky 0,6 mm, válcovaném za studena, byly provedeny korozní zkoušky, kterými byly stanoveny:

	$c\text{-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$		
	x = 0,4	x = 0,8	x = 1
korozní úbytky ocel. plechu (mg/g) v kondenzační komoře po 28 dnech (ČSN 038 131)	1,18	1,10	1,12
korozní úbytky ocel. plechu (mg/g) v komoře s parami kys. chlorovodíkové po 8 dnech (ČSN 673 094)	2,022	1,923	1,931
plochy poškozeného nátěru (mm^2) při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování-podle Macha a Schiffmana (ČSN 673 087)	17	16	14

Dále byly provedeny klasifikační zkoušky olejových nátěrových hmot s $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ podle ČSN 673 004:

	x = 0,4	x = 0,7	x = 0,95
- zkouška A:			
plocha poškození nátěru (mm^2) v kondenzační komoře s obsahem SO_2 /body/	18 /1/	17 /1/	18 /1/
- zkouška B:			
plocha poškozeného nátěru (mm^2) v roztoku NaCl s H_2O_2 /body/	19 /1/	23 /2/	18 /1/

- zkouška C:

relativní hmot. úbytek (%) ocel. plechu ve výlužích nátěrových filmů vztaženy na úbytek v dest. vodě /body/	15,2 /5/	19,3 /4/	9,8 /4/
klasifikační třída olejových nátěrových ČSN	ČSN	ČSN	ČSN
hmot s $\text{c-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$	673 004	673 004	673 004
	Fe-1	Fe-1	Fe-1

Při posuzování termické stability podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-vápenatých kalcinováním v elektrické peci na různé teploty a rozbořem kalcinátů metodami instrumentální analýzy a loužícím postupem vodným roztokem 0,3N HCl (podle čs. autorského osvědčení 232 090) se ukázalo, že až do teplot tání u nich nedochází k chemickým, strukturním ani barevnostním změnám. Teploty tání $\text{c-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ jsou pro $x = 0,4:900^\circ\text{C}$, pro $x = 0,8:890^\circ\text{C}$ a pro $x = 1:885^\circ\text{C}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Použití podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnatovápenatých, jejichž složení je vyjádřeno vzorcem $\text{Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x se pohybuje od hodnoty vyšších než nula až do hodnoty jedna, s výhodou v rozmezí 0,4 až 1, jako modrofialových termicky stabilních pigmentů s antikorozními vlastnostmi.