



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259906

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 10 04 86
(21) PV 2618-86.D

(40) Zveřejněno 15 03 88
(45) Vydáno 14 04 89

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08,
C 01 B 25/38,
C 01 G 51/00

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) **Modrofialový termicky vysoce stabilní antikorozi pigment difosforečnan dikobaltnatý**

Řešení se týká použití difosforečnanu dikobaltnatého jako intenzivně barevného a stabilního antikorozi pigmentu. $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ je modrofialový a termicky je zcela stabilní do 1 250 °C a za vhodných podmínek i výše. Obsah kobaltu v pigmentu není vysoký a jeho antikorozi schopnosti jsou velmi dobré. Řešení může mít použití v pigmentářské technologii, v průmyslu nátěrových hmot a při přípravě vysokoteplotních protikorozi ochranných vrstev.

Vynález se týká použití difosforečnanu dikobaltnatého jako modrofilového termicky vysoce stabilního antikoročního pigmentu.

V nedávné minulosti nejpoužívanějšími a také nejúčinnějšími antikorozními pigmenty byly některé sloučeniny olova a sloučeniny na základě chromanu zinečnatého. V poslední době jsou však především z hygienicko-ekologických důvodů, nahrazovány fosforečnými sloučeninami. 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 antikoročních účincích se mohou příznivě projevovat i kationty fosforečnanů. Z fosforečných sloučenin jsou používány, resp. navrhovány k použití, jako antikoroční pigmenty především jednoduché fosforečnany. Druhou skupinu představují kondenzované fosforečnany. Patří do ní jednak zatím častěji navrhovaná, tzv. polyfosforečná skla (vyšší lineární fosforečnany) a dále nejnověji autorem tohoto vynálezu navrhované další dva typy kondenzovaných fosforečnanů - jsou to jednak cyklo - tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů a dále také difosforečnany zinku, manganu a mědi; zatím navrhované difosforečnany jsou však pouze bílé resp. bezbarvé.

Nejpoužívanějšími jednoduchými fosforečnany používanými jako antikoroční pigmenty jsou dva hydratované zinečnaté produkty - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Známé je také použití $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a fosforečnanů některých kovů alkalických zemin. Hlavní nevýhodou těchto sloučenin je, že nedosahují antikoročních účinků nejlepších z pigmentů olovnatých i chromanových a je třeba aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích (koncentracích), aby antikoroční účinky nátěrů byly uspokojivé. Další nevýhodou těchto látek je jejich nízká termická stabilita, která nedovoluje jejich aplikaci do protikorozně ochranných vrstev pro teploty vyšší než 150°C .

Vyplývá to z jejich definované hydratované formy, která je u nich pro antikoroční působení nezbytné. Tato menší termická stabilita může také nepříznivě ovlivňovat závěrečné mechanicko-tepelné operace přípravy a úpravy pigmentu a také jeho dispergaci do antikoroční hmoty. Z hlediska dlouhodobého antikoročního působení jednoduchých fosforečnanů, může být také určitou nevýhodou jejich částečná rozpustnost ve vodných, především v ne zcela neutrálních prostředích. Časem pak může dojít k vymývání částic pigmentu z ochranné vrstvy (např. působením tzv. kyselých dešťů) 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 fosforečná a často je i surovinově náročnější, je poměrně vysoký. Většina jednoduchých fosforečnanů (s výjimkou fosforečnanu chromitého) je navíc také pouze bílá resp. bezbarvá s jen nepatrnými krycími schopnostmi.

Z dalších typů fosforečnanů používaných či navrhovaných k antikorozně-inhibičnímu působení jsou zatím známější tzv. polyfosforečnanová skla. Jsou to vyšší lineární kondenzované fosforečnany, s anionty uspořádanými do polymerního řetězce. Jako kationty obsahují větší alkalické kovy (Na, K), kovy alkalických zemin (Ca, Mg) a v některých případech také kationty zinečnaté i dalších kovů (Cd, Al, Fe). Rovněž jejich použití jako antikoročních pigmentů má některé nevýhody. Především svými 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 výše polymerního aniontu. Proto je nelze použít do protikorozně ochranných vrstev nad tyto teploty. Vyšší lineární fosforečnany jsou také částečně rozpustné a jsou-li v práškové - pigmentové podobě, mají dokonce sklon k navlhávání.

Působením vlhkosti mohou totiž pigmentové částice přecházet až na dihydrogenfosforečnany, které jsou snadno rozpustné a z nátěru či jiných ochranných vrstev se mohou vymývat. Z hlediska jejich dlouhodobého antikoročního působení to je nevýhodné, neboť se vrstvy stávají propustnými pro plynná i kapalná média působící korozi. Při širokém použití některých těchto látek

(s kationty Zn, Cd) pak mohou navíc opět vznikat hygienicko-ekologické problémy. Další nevýhodou vyšších lineárních fosforečnanů - polyfosforečných skel je energetická, technologická a také materiállově-konstrukční náročnost jejich přípravy, neboť je třeba v prvním stupni pracovat s velice agresivní fosforečnanovou taveninou, při vysokých teplotách 800 až 1 300 °C, kdy již navíc dochází k určitému těkání fosforečné složky. Dále, oproti druhým typům fosforečnanových pigmentů, jsou vzhledem ke svému sklovitému charakteru náročnější na závěrečné operace své úpravy do pigmentové podoby (zejména drcení a mletí) a také proces jejich dispergace do nátěrových hmot či jiných ochranných hmot může být komplikovanější. Podobně jako v případě jednoduchých fosforečnanů je většina navrhovaných fosforečných skel prakticky bezbarvá.

Nejnověji navrhované k použití jako antikorozní pigmenty, cyklo-tetrafosforečnany dvojmocných kovů (mj. i kobaltu) odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro vyšší lineární fosforečnany. Jsou termicky zcela stabilní až do teploty svého tání. Nad touto teplotou se však rozkládají. Cyklo-tetrafosforečnany jsou také chemicky velice stabilní, s velmi malou rozpustností ve vodných i ne zcela neutrálních prostředcích, takže jejich antikoroziční působení má dlouhodobý charakter. V některých případech jejich použití, zejména do vlhkých agresivních prostředí, to však může být jejich nevýhodou, neboť tehdy je třeba rychlejšího uvolňování fosforečných pasivujících aniontů.

Cyklo-tetrafosforečnany mají oproti jednoduchým fosforečnanům vyšší podíl fosforečné složky a jejich příprava není tak technologicky náročná. Oproti vyšším lineárním fosforečnanům není jejich příprava tak náročná energeticky a konstrukčně. Také většina cyklo-tetrafosforečnanů je bílá či bezbarvá. Barevný v modrofialovém odstínu je dříve navrhovaný cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý, jež je stabilní do teploty 1 060 °C.

Nejnověji také k použití jako antikoroziční pigmenty navrhované difosforečnany zinku, manganu a mědi doplňují výhody uvedené pro cyklo-tetrafosforečnany a zejména posunují oblast termické stability k ještě vyšším teplotám. Z těchto tří difosforečnanů jsou však všechny téměř bílé a výrazně barevný není žádný z nich.

Použití difosforečnanu dikobaltnatého jako barevného modrofialového termicky vysoce stabilního antikorozičního pigmentu odstraňuje nedostatek uvedený pro druhé nebarevné difosforečnany a také nedostatky uvedené pro jednoduché fosforečnany a vyšší lineární fosforečnany. $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ má základní fyzikální vlastnosti vhodné pro pigmentové použití - hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje a je snadno dispergovatelný do organických pojiv nátěrových hmot i do jiných druhů pojiv, včetně pojiv na anorganickém základě.

Jeho barevnost je intenzivně modrofialová a je zcela stabilní do vysokých teplot. Taje až při 1 250 °C a i nad touto teplotou se jeho složení (je-li aplikován v inertním pojivu) nemění a po snížení teploty pod teplotu jeho tání přejde opět do podoby tuhých částic $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Rozpustnost difosforečnanu dikobaltnatého ve vodných prostředcích je o něco vyšší než u cyklo-tetrafosforečnanu a tak u něho dochází rychleji k uvolňování fosforečných pasivujících aniontů. Jeho rozpustnost je však výrazně nižší než u jednoduchých fosforečnanů a vyšších lineárních fosforečnanů, rozpouští se tím i antikorozičně působí prakticky regulovaně podle míry - korozního působení prostředí.

V prvním stupni rozpouštění se pozvolna uvolňuje polovina aniontů a tuhý zbytek odpovídá jednoduchému fosforečnanu. Proto se v této fázi ještě téměř neporušuje nepropustnost nátěrového filmu resp. jiné ochranné vrstvy, do které byl difosforečnan aplikován. Zbylý fosforečnan pak dále opět ještě antikorozičně působí, takže celkově má $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dlouhodobější účinky. Navíc je rovněž modrofialově barevný, prakticky v témže odstínu jako výchozí difosforečnan. Difosforečnan dikobaltnatý má molární poměr P/Cu rovný jedné.

To je hodnota vyšší a z antikorozičního hlediska výhodnější než u jednoduchých fosforečnanů a naopak je zase nižší a tím surovinově nenáročnější než u cyklo-tetrafosforečnanů. Při technologii přípravy difosforečnanu dikobaltnatého se snadno dosáhne poměrně vysoké výtěžnosti čistého produktu, jež je prakticky v pigmentové podobě a přitom nejsou velké nároky na kva-

litu výchozích surovin. K jeho přípravě lze použít i odpadních kalů uhličitanu kobaltnatého, odpadů z katalyzátorů na principu kobaltu a také méně kvalitní (extrakční) a zředěné kyseliny fosforečné.

V dalším jsou uvedeny příklady některých stanovených pigmentových vlastností $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, jež zhruba odpovídají nejběžnějším anorganickým pigmentům. Dále jsou uvedeny příklady stanovených antikorozně-inhibičních schopností difosforečnanu dikobaltnatého, které dokumentují jeho lepší schopnosti v tomto směru, než mají komerční antikorozní pigmenty založené na dihydrátu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého. Dále je vyjádřena barevnost difosforečnanu a jeho termická stabilita.

P ř í k l a d 1

Byly stanoveny některé vlastnosti difosforečnanu dikobaltnatého, mající vztah k jeho pigmentovému použití a inhibičnímu působení:

hustota	3,62 g/cm ³
měrný povrch	3,33 m ² /g
spotřeba lněného oleje	29,0 g oleje/100 g $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$
pH vodného výluhu	6,36
- 8 dní po vložení ocel. plechu	6,65
- 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	6,48
inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
- korozní úbytky oceli po 8 dnech	11,69 g/m ²
ponoření do výluhu $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	

P ř í k l a d 2

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

- a) difosforečnan dikobaltnatý ($\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$)
- b) komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu železitého (železitě červeně) ($\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- c) komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu titaničitého (titanové běloby) ($\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$).

Nátěrová hmota s $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 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 % $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

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 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2$	
Korozní úbytky ocel. plechu (resp. plochy poškozeného ná- těru 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)	5,8 g/m ² (19 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	7,9 g/m ²
Plochy poškozené nátěru při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování - podle Macha a Schiffmana (ČSN 673 087)	28 mm ²	18 mm ²	16 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	30 mm ²
Relativní hmot. úbytky ocel. plechu po 21 dnech ponoření do vodných výluhů nátěrové- ho filmu (10 % hmot. suspen- ze nátěr. filmu po 14 dnech vyluhování)-vztaženo na úbytky ocel. plechu po 21 dnech v dest. vodě	14,7 %	17,9 %	10,85 %

P ř í k l a d 3

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z olejových nátěrových hmot s obsahem 10 hmot. % $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, resp. 63 % jádrových pigmentů, byly po dobu 2 roků (resp. 1 roku) vystaveny působení povětrnostních podmínek východočeské chemickoprůmyslové aglomerace. Hmotnostní úbytky v důsledku koroze (ČSN 038 140) se pohybovaly při použití nátěru s $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ po dvou letech v rozmezí 18,5 až 27,8 g/m², zatímco při použití nátěrů s komerčními jádrovými pigmenty činily již po jednom roce 25 až 28 g/m².

P ř í k l a d 4

Byla hodnocena barevnost a termická stabilita difosforečnanu dikobaltnatého.

Barevnost $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ v souřadnicích CIE koloristického trojúhelníka (ČSN 011 718) je vyjádřena hodnotami $x = 0,269$ a $y = 0,260$. Stejným způsobem vyjádřená barevnost nátěru připraveného pomocí nátěrové hmoty z příkladu 2 činí: $x = 0,285$ a $y = 0,278$. Byla také stanovena remise čistého $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ při vlnových délkách ve viditelné oblasti světla (ČSN 011 718), která je znázorněna na obr.

Při posuzování teplotní stability difosforečnanu dikobaltnatého, kalcinováním v elektrické peci na různé teploty a rozbořem kalcinátů metodami instrumentální analýzy se ukázalo, že po zahřátí až do teploty do 1 500 °C nedochází u této látky k chemické, strukturní ani barevnostní změně.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití difosforečnanu dikobaltnatého jako modrofialového termicky vysoce stabilního antikorozního pigmentu.

1 výkres

259906

