



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259341

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08
C 01 B 25/38
C 01 G 3/00

(22) Přihlášeno 07 04 86

(21) PV 2500-86.G

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Antikoroziční termicky stabilní pigment

Řešení se týká použití difosforečnanu dimědnatého jako antikorozičního termicky stabilního pigmentu. $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ je stabilní do vysokých teplot a je antikorozně účinný při použití do nátěrových hmot i do jiných druhů protikorozně ochranných vrstev, včetně anorganických pojiv pro vysokoteplotní účely. Řešení může mít použití v pigmentářské technologii a v průmyslu nátěrových a tepelně odolných hmot.

Vynález se týká použití difosforečnanu dimědnatého jako antikoroziního termicky stabilního pigmentu.

Nejúčinnějšími antikoroziními pigmenty jsou některé sloučeniny olova a sloučeniny na základě chromanu zinečnatého. V poslední době jsou však 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 antikorozičních účincích se mohou příznivě projevovat i kationty fosforečnanů.

Z fosforečných sloučenin jsou používány, resp. navrhovány k použití, jako antikoroziní 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 cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů a nejnověji také difosforečnany zinku a manganu.

Z jednoduchých fosforečnanů jsou zatím nejrozšířenější dva produkty zinečnaté ve formě dihydrátů - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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 zatím nedosahují antikorozičních účinků nejlepších pigmentů z olovnatých i chromanových a je třeba aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích (koncentracích), aby jejich antikoroziní účinky byly uspokojivé. Další nevýhodou jednoduchých fosforečnanů je poměrně nízká termická stabilita těchto látek, vyplývající z jejich definované hydratované formy, která je u nich pro antikoroziní působení nezbytná. Nelze je tedy použít do protikoroziních ochranných vrstev pro vyšší teploty (nad 150°C). Jejich menší termická stabilita také může komplikovat závěrečné mechanicko-tepelné operace přípravy a úpravy pigmentu a také jeho dispergaci do antikoroziních hmot.

Z hlediska dlouhodobého antikoroziního působení jednoduchých fosforečnanů, může být také určitou nevýhodou jejich částečná rozpustnost ve vodných, ne zcela neutrálních prostředcích (např. působením tzv. kyselých dešťů). Časem může dojít k vymývání částic pigmentu z ochranné vrstvy, a tím k porušení její neprostupnosti 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.

Také tzv. polyfosforečná skla a jejich použití jako antikoroziních pigmentů, mají určité nevýhody. Tyto vyšší lineární kondenzované fosforečnany obsahují anionty v podobě polymerního řetězce. Jsou navrhovány s různými kationty-sodnými, draselnými, vápenatými, hořečnatými a někdy také zinečnatými, kadmennými, hlinítovými nebo železitými (případ s mědnými kationty není zatím znám). Polyfosforečná skla svými antikoroziními 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 protikoroziních ochranných vrstev nad tyto teploty. Vyšší lineární fosforečnany jsou 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 korozi média.

Vyšší lineární fosforečnany pak nejsou dlouhodoběji antikorozičně účinné, nehledě k tomu, že jejich použití v širokém měřítku (zejména Cd a Zn produktů) tak může 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 (80 až 1300°C), jež jsou značně agresivní a z nichž částečně již těkají rovněž agresivní fosforečné zplodiny. Produkty mají sklovitý charakter a tak jsou také poměrně náročné

závěrečná operace jejich úpravy do práškové - pigmentové podoby i dispergace do nátěrové či jiné hmoty.

V poslední době navrhovaná řada cyklo-tetrafosforečnanů dvojmocných kovů (mj. i mědi) odstraňuje většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro vyšší lineární fosforečnany. Jsou termicky velmi stabilní až do teploty svého tání (mědnatý produkt do 890 °C). Nad touto teplotou se však rozkládají. Cyklo-tetrafosforečnany jsou také chemicky velice stabilní, s velmi malou rozpustností ve vodných i ne zcela neutrálních prostředích, 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 vysoký podíl fosforečné antikoroziční účinnější složky, který je 2 až 3krát vyšší než u jednoduchých fosforečnanů. V případě některých produktů však může tato složka být surovinově náročnější než složka kationtová. Příprava cyklo-tetrafosforečnanů není tak technologicky a konstrukčně náročná jako příprava druhých uvedených fosforečnanů. U některých produktů je však obtížnější zvládnutelná k docílení jejich dostatečné výtěžnosti.

Nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany a pro vyšší lineární fosforečnany odstraňuje je a výhody uvedené pro cyklo-tetrafosforečnany doplňuje, použití difosforečnanu dimědnatého jako antikorozičního termicky stabilního pigmentu.

$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ má vhodné základní pigmentové vlastnosti - hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje, je téměř bílý se slabě modrým odstínem a snadno dispergovatelný do organických i anorganických pojiv. Rozpustnost difosforečnanu dimědnatého je vyšší než cyklo-tetrafosforečnanu dimědnatého, a tak se z něho uvolňují fosforečné pasivující ionty rychleji. Opět však stupňovitě a prakticky regulovaně, podle míry korozičního působení prostředí. V prvním stupni 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.

Zbýlý fosforečnan pak dále opět ještě antikorozičně působí, takže celkově má $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dlouhodobější účinky. Je také zcela stabilní až do teploty svého tání 1 050 °C a i po dosažení této teploty je částečně ještě stabilní. Difosforečnan 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 dimědnatého se snadno dosáhne poměrně vysoké výtěžnosti čistého produktu, jež je prakticky v pigmentové podobě a přitom nejsou velké nároky na kvalitu výchozích surovin.

V dalším jsou uvedeny příklady některých stanovených pigmentových vlastností $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, jež zhruba odpovídají nejběžnějším anorganickým pigmentům. Dále jsou uvedeny příklady stanovených antikorozičně-inhibičních schopností difosforečnanu dimědnatého, které dokumentují jeho lepší schopnosti v tomto směru než mají komerční antikoroziční pigmenty založené na dihydrátu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého.

P ř í k l a d 1

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

hustota	4,15 g/cm ³
měrný povrch	1,38 m ² /g
spotřeba lněného oleje	19,2 g oleje/100 g $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$
pH vodného výluhu	5,04
- 8 dní po vložení ocel. plechu	6,39

- 8 dní po vyjmutí ocel. plechu 5,48
inhibiční vlastnosti vodného výluhu
- korozní úbytky oceli po 8 dnech 8,18 g/m²
ponoření do výluhu

P ř í k l a d 2

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

- a) difosforečnan dimědnatý ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$)
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 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 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 % $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

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 67 3004 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
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Korozní úbytky ocel. plechu (resp. plochy poškozeného nátěru v okolí 100 mm žezu) v kondenzační komoře s SO_2 po 21 dnech (ČSN 03 0130)	43,8 g/m ² (38 mm ²)	31,6 g/m ² (52 mm ²)	5,1 g/m ² (24 mm ²)
Korozní úbytky ocel. plechu v komoře s parami 18 % kys. chlorovodíkové po 8 dnech	15,2 g/m ²	11,9 g/m ²	8,2 g/m ²
Plochy poškozeného nátěru při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování-podle Macha a Schifmana (ČSN 67 3087)	28 mm ²	18 mm ²	12,25 mm ²
Plochy poškozeného nátěru (v okolí podélného 100 mm žezu) 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	15 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 %	10,44 %

P ř í k l a d 3

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z olejových nátěrových hmot s obsahem 10 hmot. % $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, resp. 63 % jádrových pigmentů, byly po dobu 2 roků (resp. 1 roku) vystaveny působení povětrnostních podmínek východočeské chemicko-průmyslové aglomerace. Hmotnostní úbytky v důsledku koroze (ČSN 03 8140) se pohybovaly při použití nátěru s $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ po dvou letech v rozmezí 9,2 až 16,2 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 posouzena termická stabilita difosforečnanu dimědnatého, kalcinací v elektrické peci na různé teploty, s následným rozбором kalcinátů metodami instrumentální analýzy. $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ je zcela stabilní až do teploty svého tání při 1 050 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití difosforečnanu dimědnatého jako antikorozního termicky stabilního pigmentu.