



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259926

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08//
C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 29 12 86

(21) PV 10 094-86.R

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Antikoroční termicky stabilní pigmenty

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-vápenaté jsou použity jako termicky stabilní antikoroční pigmenty. Tyto látky mají velmi dobré antikoroční inhibiční účinky i při jejich poměrně nízké koncentraci v nátěrové hmotě či jiném pojivu. Jsou také termicky i chemicky stabilními látkami, což dovoluje jejich použití i pro vysokoteplotní účely. Řešení se může uplatnit v pigmentářské technologii a v průmyslu nátěrových hmot.

Vynález se týká antikoročních termicky stabilních pigmentů.

Za nejúčinnější antikoroční 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 antikoroční 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 antikoročních účincích se mohou příznivě projevit i kationty fosforečnanů (známé je příznivé působení vedle zinečnatých také manganatých a vápenatých iontů). 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 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 - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Známe je také použití fosforečnanů některých kovů alkalických zemin, zejména vápníku. Navíc je v poslední době používán i podvojný vápenato-zinečnatý fosforečnan - $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Je známo, že vápenaté ionty se projeví na působení antikoročních pigmentů i tehdy, jsou-li v podobě příměsí. Účinně zvyšují alkalitu vlhkosti případně prostupují nátěrem či jinou protikorozně ochrannou vrstvou. Z jednoduchých fosforečnanů manganu byly zatím potvrzeny určité antikoroční schopnosti u $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ a také u hydrogen- a dihydrogenfosforečnanu - MnHPO_4 a $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Je také známo, že lze zvýšit antikoroční účinky fosforečnanu zinečnatého přidávkem iontů manganatých. Použití jednoduchých fosforečnanů jako antikoročních pigmentů však má řadu nevýhod. Hlavní nevýhodou těchto sloučenin je, že zatím nedosahují antikoročních účinků nejlepších pigmentů z olovnatých i chromanových a je třeba aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích (koncentracích), aby jejich antikoroční účinky byly uspokojivé. Další nevýhodou jednoduchých fosforečnanů je poměrně nízká termická stabilita těchto látek, vyplývající z jejich definované hydrátové 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 pigmentu a také jeho dispergaci do antikorozní hmoty.

Z hlediska dlouhodobého antikoročního 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 fosforečná je poměrně vysoký.

Z kondenzovaných fosforečnanů navrhovaných či používaných jako antikoroční 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. (Případ s manganatými kationty není dosud znám.) Polyfosforečná skla 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 výšepolymerního 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 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 nejsou 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. Přípravují se totiž z tavenin při vysokých teplotách (800 až 1 300 °C), jež jsou značně agresivní a z nichž částečně již těkají 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. manganu a vápníku. Tyto látky mají vysokou termickou stabilitu a jsou dlouhodoběji působící. Přitom obsahují menší podíl surovinové 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 účinku 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 manganu (čsl. AO 248 540) a vápníku (čsl. AO 247 844). Odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany a pro vyšší lineární fosforečnany a zmírňují nedostatky uvedené pro difosforečnany. Cyklo-tetrafosforečnany jsou termicky velmi stabilní látky, až do teplot svého tání (např. manganatý 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 prostředcích, takže jejich antikorozní působení má dlouhodobý charakter, zejména ve vlhkých, agresivních prostředcích. Pozvolná a velmi pomalá rozpustnost některých čistých cyklo-tetrafosforečnanů (mj. také manganatého 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. manganatého) 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 manganatého 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 sole zatím navrhovány nebyly.

Výše uvedené nedostatky, plynoucí z použití fosforečnanů, vyšších lineárních fosforečnanů a difosforečnanů jako antikorozních pigmentů odstraňuje, resp. většinu jednotlivých uvedených výhod plynoucích z téhož použití čistých cyklo-tetrafosforečnanů - dimanganatého a divápenatého spojuje vynález, spočívající v použití podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých jako termicky stabilních antikorozních pigmentů. Složení těchto pigmentů podle vynálezu je vyjádřeno vzorcem $\text{C-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x se pohybuje od hodnoty blízké se nule až do hodnoty jedna, s výhodou pak se pohybuje v rozmezí 0,6 až 0,9. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany mají pro pigmentářské použití výhodné některé základní fyzikální vlastnosti - hustotu, měrný povrch a spotřebu oleje. Jsou bílé a snadno dispergovatelné do nátěrových hmot. Jejich příprava je technologicky snadno zvládnutelným procesem, který nevyžaduje kvalitní výchozí surovinu jako tomu je při přípravě fosforečnanů nekondenzovaných. Lze přitom využít i odpadních sloučenin manganu, levných sloučenin vápníku i méně kvalitní fosforečné kyseliny.

Oproti čistému $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ navíc není taková spotřeba manganaté suroviny. Syntéza poskytuje dobrou výtěžnost produktů v mikrokryсталické podobě, jež je vyšší než v případě čistého Ca-produktu. Není také tak energeticky náročná jako příprava kondenzovaných fosforečnanů typu polyfosforečných skel. Podvojně produkty vznikají většinou přímo v práškové, snadno dispergovatelné podobě. Anionty podvojných cyklo-tetrafosforečnanů jsou v podobě pevných cyklů sestávajících ze čtyř svázaných ($\text{-PO}_4\text{-}$) tetraedrů, jež jsou hlavními nositeli pigmentových a antikorozních vlastností produktů. Jejich termická stabilita je dána teplotami jejich tání, které se pohybují mezi 950 a 840 °C (klesají v tomto intervalu od 950 °C pro téměř čistý $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ tj. $x \rightarrow 0$ s rostoucím podílem vápenaté složky až do minima 840 °C pro $x = 0,75$, potom opět vzrůstají až na 907 °C pro $x = 1$). Mohou být tedy použity i do různých antikorozních povlaků pro vysokoteplotní účely. Rozpustnost podvojných cyklo-tetrafosforečnanů je, podobně jako u čistých cyklo-tetrafosforečnanů (s jedním kationtem) ve vodných prostředcích stupňovitá a jen pozvolná. (Je však o něco rychlejší než u čistého produktu manganátého.) V případě průchodu vlhkosti nátěrem a atakováním částice pigmentu molekulami vody (hydroxylovými resp. hydroxoniovými ionty) se v prvním stupni nejprve pozvolna hydrolyticky štěpí tetrafosforečnanové cyklické anionty.

Přítom se prakticky regulovaně, podle míry korozního působení uvolňuje polovina pasivujících fosforečnanových iontů. Druhá polovina zůstává nadále vázána v částici pigmentu v podobě difosforečnanu, na který přechází zbylá tuhá fáze zčásti 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 antikorozní účinky, neboť jsou schopny uvolňovat pasivující anionty. Při všech těchto dějích se navíc také postupně uvolňují kationty, které buď samy o sobě mají pasivující účinky (manganaté), nebo účinně zvyšují alkalitu zmíněné vlhkosti prostupující nátěrem (vápenaté ionty).

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových vlastností a antikorozních inhibičních schopností tří produktů typu cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých $\text{c-Mn}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{c-Mn}_{1,25}\text{Ca}_{0,75}\text{P}_4\text{O}_{12}$ a $\text{c-MnCaP}_4\text{O}_{12}$. Dokumentují jejich velmi dobré předpoklady pro použití jako antikorozních pigmentů.

P ř í k l a d 1

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

	$\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$		
	$x = 0,5$	$x = 0,75$	$x = 1$
hustota (g/cm^3)	3,0	2,91	2,85
spotřeba lněného oleje (g/100 g pigmentu)	18,6	18,55	18,5
pH vodného výluhu	5,81	6,15	6,30
- 8 dní po vložení ocel. plechu	6,22	6,78	6,92
- 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	6,25	6,32	6,45
inhibiční vlastnosti vodného výluhu			
- korozní úbytky oceli po 8 dnech ponoření do výluhu (mg/g)	0,665	0,543	0,576

P ř í k l a d 2

Byly posouzeny antikorozní účinky nátěrů připravených s pomocí olejových nátěrových hmot obsahujících jako antikorozní pigment $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,5; 0,75; 1,0$). Nátěrová hmota měla složení (hmot. %) 29 % lněného oleje, 53 % pigmentu železitě červeně, 7 % mastku, 1 % sika-tiv (1 % oktanátu kobaltnatého v benzínu) a 10 % $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$.

S nátěry připravenými podle ČSN 67 3004 na ocelovém plechu tloušťky 0,6 mm, válcovaném za studena, byly provedeny korozní zkoušky, kterými byly stanoveny:

	$c-Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$		
	x = 0,5	x = 0,75	x = 1
korozní úbytky ocel. plechu (mg/g) v kondenzační komoře po 28 dnech (ČSN 03 8131)	1,38	1,24	1,34
korozní úbytky ocel. plechu (mg/g) v komoře s parami kys.chlorovodíkové po 8 dnech (ČSN 67 3094)	1,17	1,12	1,25
plochy poškozeného nátěru (mm ²) při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování - podle Macha a Schiffmana (ČSN 67 3087)	13,7	12,9	9,8

Dále byly provedeny klasifikační zkoušky olejových nátěrových hmot s $c-Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ podle ČSN 67 3004:

	x = 0,5	x = 0,75	x = 1
- zkouška A:			
plocha poškozeného nátěru (mm ²)			
v kondenzační komoře s obsahem	18	14	15
SO ₂ (body)	(1)	(1)	(1)
- zkouška B:			
plocha poškozeného nátěru (mm ²)	18	16	18
v roztoku NaCl s H ₂ O ₂ (body)	(1)	(1)	(1)
- zkouška C:			
relativní hmot. úbytek (%) ocel. plechu			
ve výluzích nátěrových filmů vztažený	18,3	16,4	13,2
na úbytek v dest. vodě (body)	(4,8)	(4,6)	(4,3)
klasifikační třída olej. nátěrových	ČSN	ČSN	ČSN
hmot. s $c-Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$	67 3004	67 3004	67 3004
	Fe-1	Fe-1	Fe-1

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Použití podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-vápenatých, jejichž složení je vyjádřeno vzorcem $c-Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde x se pohybuje od hodnot vyšších než nula až do hodnoty jedna, s výhodou v rozmezí 0,5 až 0,90, jako termicky stabilních antikoročních pigmentů.