



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

235 770

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 07 82
(21) PV 5514-82

(51) Int. Cl. C 09 C 3/00
C 09 C 3/06

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu

NEDOROST MIROSLAV dr.ing., PŘEROV,
SVOBODA MIROSLAV doc.ing.CSc.,
BRAUN STANISLAV ing., PRAHA,
PÁLFFY ALEXANDER ing., VOZOKANY FRI GALANTE,

HALAMOVÁ KVĚTOSLAVA, PŘEROV,
JIRÁKOVÁ DAGMAR ing., HULÍN,
KNÁPEK BERNARD, LYSÁ NAD LABEM,
DONÁT FEODOR, PRAHA

(54) Antikoroziční jádrový pigment a způsob jeho výroby

Antikoroziční jádrový pigment sestává-
jící hmotnostně ze 70 až 95 % jádra na
bázi titanové běloby, železitých pigmen-
tů, zinkové běloby, litoponu, síranu
barnatého, oxidu křemičitého, oxidu hli-
nitého, kaolinu, slídy, mastku, uhliči-
tanů alkalických zemin a hořčíku a z 5
až 30 % povlaku tvořeného fosforečnanem
zinečnatým, je ekonomicky výhodnější
nežli samotný fosforečnan zinečnatý;
možná úspora je až 90 % antikoroziční lát-
ky, lze jej aplikovat do všech druhů
základních antikorozičních nátěrových hmot.

Koroze vznikají našemu hospodářství i hospodářství světovému velké škody. Odhaduje se, že ztráty na železe činí až 2 % roční výroby.

Koroze, která nastává působením povětrnosti, je koroze elektrochemická, která se odehrává v homogenní tenké vrstvičce vlhkosti na povrchu kovu a je zesilována podle prostředí různou koncentrací plynů obsažených v ovzduší, jako oxidu uhličitého, siřičitého a sirovodíku, které zvyšují kyselost a tím i agresivnost.

Úkolem antikorozních pigmentů je zastavit tyto reakce, nebo je zabrzdit na minimum, mluvíme pak o t.zv. pasivování kovů antikorozním neboli inhibičním pigmentem.

Nejvíce používanými antikorozními pigmenty jsou olovnaté sloučeniny - suřík Pb_3O_4 , suboxid olova Pb_2O , dále zinečnaté a olovnaté sloučeniny chromu - tetrahydroxichroman zinečnatý $CrO_4 \cdot ZnO \cdot 4Zn(OH)_2$ a trihydroxichroman zinečnatý $CrO_4 \cdot ZnO \cdot 3Zn(OH)_2$, zásaditý chroman olovnatý $PbCrO_4 \cdot PbO$, chroman strontnatý $SrCrO_4$ a fosforečnan zinečnatý $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O - 4H_2O$.

V posledních letech je snahou výrobců i spotřebitelů nahradit zdraví škodlivé pigmenty na bázi olova a chromu fosforečnanem zinečnatým, který je z hlediska hygienického a ekologického zcela nezávadný. Používání fosforečnanu zinečnatého jako inhibičního pigmentu je v poslední době pevně zavedeno. Nátěry založené na tomto pigmentu nabízejí řadu velmi reálných výhod, jak pro výrobce, tak pro odběratele. Jeho spotřeba nyní narůstá značně velkou rychlostí. Pro účinnost fosforečnanu zinečnatého v zabránění vytváření rzi byla předložena řada vysvětlení. Jsou mezi nimi také domněnky, že také snižuje rychlost difuze amonných iontů přes nátěrový film (což je velmi důležité pro regulaci koroze), že pomalu fosfatizuje povrch kovů, vytváří velmi stabilní film, čímž jej činí pasivním proti korozi.

Práce na určení mechanismu spojeného s aktivitou tohoto pigmentu stále pokračují. Také zpracovatelnost v různých pojivových systémech i přilnavost mezi vrstvami nátěru byla shledána vynikající. Na rozdíl od většiny suříkových základních nátěrů, které jsou formulovány v pomalu schnoucích olejích, může být fosforečnan zinečnatý ve velkém rozsahu používán v alkydových i uretanových pojivech, která dávají mimořádné vlastnosti pro rychlé schnutí.

O přípravě fosforečnanu zinečnatého a jeho použití v antikorozních nátěrech byla vypracována řada odborných publikací i patentů. Ve všech patentech se jedná v podstatě o čistý produkt s chemickým vzorcem $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}_2\text{O}$.

Byl vypracován nový účinný antikorozní pigment s podstatně nižším obsahem fosforečnanu zinečnatého ve formě jádrového pigmentu s dobrou kryvostí.

Předmětem vynálezu je jádrový antikorozní pigment na bázi anorganických pigmentů a plnidel - titanové běloby, železitých pigmentů, zinkové běloby, litoponu, síranu barnatého, kaolinu, oxidu křemičitého, oxidu hlinitého, křemičitých hlinek, slídy, mastku, uhličitanu vápenatého a uhličitanu hořečnatého, dodatečně povlečených vrstvou antikorozní látky fosforečnanu zinečnatého v množství 5 až 30 %, výhodně 8 až 15 %.

Vynález je poměrně jednoduchý a zakládá se pouze na povrchové úpravě anorganických pigmentů a plniv fosforečnanem zinečnatým.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na povrch pigmentu nebo plniva ve vodné suspenzi o koncentraci 50 až 250 g/l nanáší při teplotě 50 až 70 °C fosforečnan zinečnatý srážením ekvivalentního množství zinečnaté soli a fosforečnanu sodného nebo kyseliny fosforečné při konstantním pH 7 až 3. Zvláště dobré výsledky se obdrží, dávkuje-li se obě komponenty současně při konstantním pH 7 až 8. Použije-li se místo fosforečnanu sodného kyselina fosforečná, předloží se nejdříve odměřené množství roztoku zinečnaté soli a pak se současně dávkuje ekvivalentní množství kyseliny fosforečné a roztok alkalického hydroxidu nebo amoniaku při konstantním pH 7 až 8. Předloží-li se k suspenzi pigmentu nebo plniva místo rozpustné zinečnaté soli oxid zinečnatý, sráží se fosforeč-

nan zinečnatý na povrch těchto látek zředěnou kyselinou fosforečnou při teplotě 70 až 90 °C.

Pro přípravu vysoce účinného antikorozního pigmentu platí tyto zásady :

Rozměr částic antikorozního pigmentu by neměl přesahovat 0,5 μm. Před srážením je nutno dobře rozplavit pigment nebo plnivo při teplotě 50 až 70 °C za míchání s 0,2 až 0,5 % fosforečnanu sodného. Srážení je třeba volit tak, aby se vyloučený fosforečnan zinečnatý ukládal na povrchu a nesrážel se mimo částice. Po sušení je nutno pigment dobře rozemlít na úderových a tlakových mlýnech, nebo parních mikronizérech. Mletí je nutné proto, aby se rozrušily sušením vzniklé aglomeráty. Povlak fosforečnanu zinečnatého na povrchu částic se mletím neporuší a nesníží se účinnost antikorozního jádrového pigmentu.

Pokrok dosažený vynálezem je v tom, že jádrový antikorozní pigment s fosforečnanem zinečnatým je ekonomicky podstatně výhodnější nežli samotný čistý fosforečnan zinečnatý, je možná úspora až 90 % antikorozní látky. Při použití pigmentu jako základní látky obdrží se účinný antikorozní jádrový pigment s velmi dobrou kryvostí, což nelze dosáhnout samotným fosforečnanem zinečnatým.

Příklad 1

130 g titanové běloby se rozplaví za míchání a přídavku 0,3 % fosforečnanu sodného na objem 600 ml v odsolené vodě, zahřeje se na 60 °C a pak se současně dávákuje během 60 minut 447 ml roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 100 g/l a 394 ml roztoku $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 100 g/l. Po ukončení dávkování se ještě 30 minut míchá. Produkt se zfiltruje, dobře promyje odsolenou vodou, vysuší při 160 °C a pomele.

Bílý antikorozní pigment obsahuje 10 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 2

130 g termické železité červeně se rozplaví za míchání a přídavku 0,3 % fosforečnanu sodného na objem 600 ml v odsolené vodě, zahřeje se na 60 °C, během 10 minut se přidá 710 ml roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 100 g/l, potom se dávákuje 59 ml 20 % H_3PO_4 .

během 60 minut a současně se přidává 10 % roztok NaOH tak, aby se udržovalo pH na konstantní hodnotě 7,5. Po ukončení dávkování se ještě 30 minut míchá. Další postup je stejný jako u příkladu 1. Barevný antikorozi pigment obsahuje 15 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 3

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo titanové běloby použije síran barnatý.

Bílý antikorozi pigment obsahuje 10 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 4

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo titanové běloby použije kaolin a při úpravě se přidává 710 ml roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 100 g/l a 625 ml roztoku $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 100 g/l. Další postup je stejný jako u příkladu 1. Antikorozi pigment obsahuje 15 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 5

Postup podle příkladu 4 s tím rozdílem, že se místo kaolinu použije oxid křemičitý.

Bílý antikorozi pigment obsahuje 15 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 6

Postup podle příkladu 4 s tím rozdílem, že se místo kaolinu použije oxid hlinitý.

Bílý antikorozi pigment obsahuje 15 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 7

50 kg termické železité červeně se rozplaví za míchání a přidavku 0,3 % fosforečnanu sodného na objem 300 l ve vodě, zahřeje se na 80 °C a přidá se 50 l suspenze ZnO o koncentraci 120 g/l. Potom se během 180 minut dávkuje 4,5 l 40 % H_3PO_4 a ještě se 30 minut míchá. Produkt se zfiltruje, promyje odsolenou vodou, vysuší a pomele.

Barevný antikorozi pigment obsahuje 15 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 8

235 770

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo titanové běloby použije zinková běloba.

Bílý antikorozi pigment obsahuje 10 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 9

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo titanové běloby použije litopon.

Bílý antikorozi pigment obsahuje 10 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 10

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo titanové běloby použije slída.

Antikorozi pigment obsahuje 10 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 11

180 g mastku se rozplaví za míchání a přidavku 0,3 % fosforečnanu sodného na objem 600 ml v odsolené vodě, zahřeje se na 80 °C, pak se přidá suspenze obsahující 20 g oxidu zinečnatého. Suspenze se zahřeje na 80 °C a 15 minut se míchá. Potom se během 120 minut stejnoměrně dává 32 ml 40 % kyseliny fosforečné. Po ukončení dávkování se suspenze ještě 15 minut míchá, upraví se alkalickým hydroxidem na pH 7, produkt se zfiltruje, dobře promyje odsolenou vodou, vysuší při teplotě do 160 °C a pomele.

Antikorozi pigment obsahuje 15 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Příklad 12

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo titanové běloby použije uhličitan vápenatý.

Antikorozi pigment obsahuje 10 % $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Stejného výsledku se dosáhne, použije-li se místo uhličitanu vápenatého uhličitan hořečnatý.

Korozní zkoušky byly provedeny ve vodném výluhu nátěrového filmu s pentaeritritovým alkydovým pojivem CHSP - L65, modifikovaným 65 % lněným olejem o objemové koncentraci 30 % OKP, po dobu 10 dní.

Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce ve srovnání s čistým fosforečnanem zinečnatým, použitým alkydovým pojivem a vodou. Jak je patrné z tabulky, mají pigmenty i plniva upravené fosforečnanem zinečnatým velmi dobrý inhibiční účinek.

Příklad	Pigment - plnivo	$Zn_3(PO_4)_2$	Korozní úbytky um/rok	Inhibiční účinek %
		%		
1	titanová běloba	10	1,40	96,40
2	železitá červeně	15	1,80	95,37
3	síran barnatý	10	2,50	93,57
4	kaolin	15	2,36	93,93
5	oxid křemičitý	15	2,16	94,45
6	oxid hlinitý	15	1,70	95,63
7	železitá červeně	15	2,00	94,86
8	zinková běloba	10	1,20	96,91
9	litopon	10	1,60	95,88
10	slída	10	1,20	96,91
11	mastek	15	2,36	93,90
12	uhličitan vápenatý	10	2,50	93,54

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

235 770

1. Antikorozní jádrový pigment na bázi anorganických pigmentů a plniv vyznačený tím, že sestává hmotnostně ze 70 až 95 % jádra voleného ze souboru zahrnujícího titanovou bělobu, železité pigmenty, zinkovou bělobu, litopon, síran barnatý, oxid křemičitý, oxid hlinitý, kaolin, slídu, mastek, uhličitany alkalických zemin a hořčíku a z 5 až 30 % povlaku tvořeného fosforečnanem zinečnatým.
2. Způsob výroby antikorozního jádrového pigmentu podle bodu 1 vyznačený tím, že se do vodné suspenze jádra o koncentraci 50 až 300 g/l zavádí za míchání v průběhu 60 až 90 minut vodný roztok zinečnaté soli o koncentraci 50 až 100 g/l a ekvivalentní množství vodného roztoku alkalického fosforečnanu nebo fosforečnanu amonného o koncentraci 50 až 100 g/l při teplotě 50 až 70 °C, načež se suspenze zfiltruje, produkt se promyje, suší při teplotě do 160 °C a mele.
3. Způsob výroby antikorozního jádrového pigmentu podle bodu 1 vyznačený tím, že se do vodné suspenze jádra o koncentraci 50 až 300 g/l zavádí v průběhu 60 až 90 minut vodný roztok zinečnaté soli o koncentraci 50 až 100 g/l a ekvivalentní množství 40 % kyseliny fosforečné za udržování konstantní hodnoty pH 6,5 až 7,5 přidáváním alkalického hydroxidu o koncentraci 20 až 40 %, nebo amoniaku, při teplotě 50 až 70 °C, načež se suspenze filtruje, produkt se promyje a suší při teplotě do 160 °C a mele.
4. Způsob výroby antikorozního jádrového pigmentu podle bodu 1 vyznačený tím, že se do vodné suspenze jádra o koncentraci 50 až 300 g/l zavede vodná suspenze oxidu zinečnatého o koncentraci 50 až 300 g/l a během 90 až 180 minut se dávkuje ekvivalentní množství 40 % kyseliny fosforečné při teplotě 70 až 90 °C, načež se suspenze zfiltruje, produkt se promyje, suší při teplotě do 160 °C a mele.