



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 782

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 12 84
(21) /PV 9943 - 84/

(51) Int. Cl.⁴

C 09 C 1/00

C 09 C 3/06

(40) Zveřejněno 17 09 85
(45) Vydáno 01 06 88

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA MIROSLAV doc.ing. CSc., PRAHA;
NEDOROST MIROSLAV dr. ing.;
HALAMOVÁ KVĚTOSLAVA;
SABADÁŠOVÁ MILADA, PŘEROV;
KUBÁTOVÁ HANA ing., PRAHA;
KNÁPEK BERNARD, LYSÁ NAD LABEM;
BRAUN STANISLAV ing.;
DONÁT FEODOR, PRAHA

(54)

Jádrové antikoroziční pigmenty na bázi oxalanů
vápníku, zinku, manganu, dvojmocného železa a olova

Předmětem řešení jsou jádrové antikoroziční pigmenty na bázi oxalanů vápníku, zinku, manganu, dvojmocného železa a olova nebo jejich směsi, nanesené jako povlak v množství 1 až 10 %, výhodně 3 až 6 %, na povrch anorganických pigmentů a plniv, sloužících jako nosná látka / oxid titaničitý, oxid železitý, litopon, blanc-fixe, oxid křemičitý, křemičitany hlinité, alkalických zemin hořčíku, uhličitany vápníku a hořčíku/.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy těchto pigmentů, který se vyznačuje tím, že se k vodné suspenzi anorganických pigmentů a plniv přidá současně za míchání a teploty 50 až 70 °C, při konstantním pH v rozmezí 5 až 8, během 1 až 3 hodin vodný roztok kyseliny oxalové, kovové soli a alkalického hydroxidu. Po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 120 až 140 °C a pomele.

Vynález se týká jádrových antikorozních pigmentů na bázi oxalanů Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} a Pb^{2+} nanesených jako povlak na povrch anorganických pigmentů nebo plniv, sloužících jako nosná látka.

Kyselina oxalová a její alkalické soli s přísadami některých těžších kovů, na příklad Fe^{2+} a Mn^{2+} , mají v protikorozi ochraně obdobný význam jako fosforečnan zinečnatý. Oxalování kovů před nanesením organických povlaků je známé již více než 60 let a stále se používá. Oxalovací procesem se rozumí působení kyseliny oxalové nebo alkalických solí s přísadou oxalanů těžkých kovů na chráněné kovy. Přitom vzniká inhibiční vrstvička, skládající se z oxalanů chráněného kovu a přidávaných přísad, které obdobně jako u fosfatizačního procesu chrání kovy před atmosferickými vlivy.

Na základě uvedených skutečností byl sledován i vývoj jádrových antikorozních pigmentů s použitím těžce rozpustných oxalanů těžkých kovů a vápníku, vysrážených jako povlak na různých anorganických nosných látkách.

Tento způsob přípravy jádrových antikorozních pigmentů na bázi oxalanů je originální a nebyl doposud uveřejněn v dostupné patentové literatuře.

• Předmětem vynálezu jsou jádrové antikorozi pigmenty na bázi oxalanů Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} a Pb^{2+} nebo jejich směsí nanesených jako povlak v množství 1 až 10 %, výhodně 3 až 6 %, na povrch anorganických pigmentů a plniv, jako jsou oxid titaničitý, oxid železitý, litopon, blanc-fixe, oxid křemičitý, křemičitany hlinité, alkalických zemin a hořčíku, uhličitany vápníku a hořčíku.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy těchto pigmentů, který se vyznačuje tím, že se k vodné suspenzi anorganických pigmentů a plniv přidá za míchání a teploty 50 až 70 °C, při konstantním pH v rozmezí 5 až 8 během 1 až 3 hodin současně vod-

ný roztok kyseliny oxalové, kovové soli a alkalického hydroxidu. Po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 120 až 140 °C a pomele.

Z hlediska dokonalého vysrážení oxalanů na povrchu nosné látky je nutné, aby se kovové soli přidávaly v 5 až 10% přebytku. Jako alkalické hydroxidy se používají NaOH nebo KOH, plynný nebo kapalný amoniak.

Jako nosné látky pro přípravu jádrových antikorozních pigmentů podle vynálezu jsou použitelné téměř všechny anorganické pigmenty a plniva používané v průmyslu barev a laků s vhodnou velikostí částic.

Kovové soli, které se mají použít ke srážení, přidávají se ve formě vodných roztoků samostatně nebo ve směsi. Při srážení se přidávají pomalu a stejnoměrně, aby se nerozpustné oxalany srážely na povrchu nosné látky. Protože roztoky kovových solí přidávané k suspenzi nosné látky jsou silně kyselé, udržuje se pH suspenze během srážení současným přidáváním alkalického hydroxidu na konstantní hodnotě. Může se použít každá anorganická nebo organická zásada, která neovlivňuje negativně vysrážené produkty. Jako kovové soli se mohou použít všechny ve vodě rozpustné soli. Výhodné jsou zvláště chloridy a sírany. V případě železa je zvláště vhodný $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Pokrok dosažený vynálezem spočívá v tom, že byly vyvinuty nové typy jádrových antikorozních pigmentů z dostupných a levných surovin s velmi dobrými inhibičními vlastnostmi.

Příklad 1

95 g oxidu železitého se rozplaví v odsolené vodě na objem 500 ml za míchání a při teplotě 60 °C. Do suspenze se přidá při konstantním pH 6 5% vodný roztok, který obsahuje 4,92 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a současně se přidá během 30 minut 5% vodný roztok, který obsahuje 4,6 g CaCl_2 . Konstantní pH 6 se udržuje 10% vodným roztokem NaOH. Po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 140 °C a pomele.

Příklad 2

244 782

95 g oxidu titaničitého se rozplaví v odsolené vodě na objem 500 ml, za míchání při teplotě 60 °C a při konstantním pH 7 se přidá během 1 hodiny 5% vodný roztok, který obsahuje 4,11 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a současně se přidá 5% vodný roztok, který obsahuje 9,84 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 10% vodný roztok NaOH. Po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 130 °C a pomele.

Příklad 3

95 g oxidu křemičitého se rozplaví v odsolené vodě na objem 500 ml, za míchání a při teplotě 60 °C a při konstantním pH 7 se přidává po dobu 30 minut 5% vodný roztok, který obsahuje 4,41 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a současně se přidává 5% vodný roztok, který obsahuje 8,19 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 10% vodný roztok NaOH. Upravený produkt se zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 130 °C a pomele.

Příklad 4

95 g kaolinu se rozplaví v odsolené vodě na objem 500 ml, za míchání při teplotě 60 °C a při konstantním pH 6 se přidává po dobu 30 minut 5% vodný roztok, který obsahuje 4,52 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a současně se přidává 5% vodný roztok, který obsahuje 12,94 g $\text{CH}_3(\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 10% vodný roztok NaOH. Po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 130 °C a pomele.

Příklad 5

95 g uhličitanu vápenatého se rozplaví v odsolené vodě na objem 500 ml, za míchání při teplotě 60 °C a při konstantním pH 7 se přidává po dobu 30 minut 5% vodný roztok, který obsahuje 4,9 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a současně se přidává 5% vodný roztok, který obsahuje 4,6 g CaCl_2 a 10% vodný roztok NaOH. Po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 130 °C a pomele.

Příklad 6

244 782

95 g mastku se rozplaví v odsolené vodě na objem 500 ml, za míchání při teplotě 60 °C a při konstantním pH 6 se přidává po dobu 30 minut 10% vodný roztok, který obsahuje 4,38 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a současně se přidává 10% vodný roztok, který obsahuje 10,15 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ slabě okyselený H_2SO_4 . Konstantní pH 6 se udržuje přidávkem 10% vodného roztoku NaOH. Po srážení se upraví pH suspenze na 7. Po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 120 °C a pomele.

Příklad 7

Postup stejný jako u příkladu 1 jen s tím rozdílem, že se jako nosná látka použije litopon.

Příklad 8

Postup stejný jako u příkladu 2 jen s tím rozdílem, že se použije 94 g oxidu titaničitého a přidá se 5% vodný roztok, který obsahuje 4,31 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 5% vodný roztok, který obsahuje 5,62 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,73 g CaCl_2 a 1,56 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Další postup je shodný s příkladem 2.

Korozní zkoušky byly provedeny ve vodném výluhu nátěrového filmu s pentaeritritovým alkydovým pojivem CHSP-165, modifikovaným 65% lněným olejem o objemové koncentraci 30 % OKP po dobu 10 dní.

Vysledky zkoušek jádrových antikorozních pigmentů jsou uvedeny v tabulce v porovnání s čistým alkydovým pojivem, vodou a fosforečnanem zinečnatým.

Jak patrně z tabulky mají jádrové antikorozní pigmenty na bázi oxalanů velmi dobré inhibiční vlastnosti.

Tabulka.

Příklad	Pigment	Korozní úbytek μm/rok	Inhibiční účinnost %
1	oxid železitý + 5 % oxalanu Ca^{2+}	0,84	97,85
2	oxid titaničitý + 5 % oxalanu Zn^{2+}	1,19	96,94
3	oxid křemičitý + 5 % oxalanu Mn^{2+}	1,20	96,92
4	kaolin + 5 % oxalanu Pb^{2+}	1,06	97,28
5	uhličitan vápenatý + 5 % oxalanu Ca^{2+}	0,59	98,50
6	mastek + 5 % oxalanu Fe^{2+}	1,09	97,20
7	litopon + 5 % oxalanu Ca^{2+}	0,94	97,60
8	oxid titaničitý + 3 % oxalanu Zn^{2+} + 2 % oxalanu Ca^{2+} + 1 % oxalanu Mn^{2+}	0,70	98,20
-	fosforečnan zinečnatý	0,84	97,85
-	alkyd CHSP - 165	34,20	11,90
-	voda	38,80	-

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

244 782

1. Jádrové antikorozní pigmenty na bázi oxalanů vápníku, zinku, manganu, dvojmocného železa a olova, vyznačující se tím, že sestávají z jádra, jako je oxid titaničitý, oxid železitý, síran barnatý, litopon, oxid křemičitý, křemičitany hlinité, alkalických zemin, hořčíku a uhlíčitany vápníku a hořčíku, a z povlaku oxalanu vápníku, zinku, manganu, dvojmocného železa a olova samostatně nebo ve směsi v množství 1 až 10 %, výhodně 3 až 6 %, na hmotnost antikorozního pigmentu jako celku.
2. Způsob přípravy jádrových antikorozních pigmentů podle bodu 1, vyznačený tím, že se do vodné suspenze anorganických pigmentů nebo plniv o koncentraci 100 až 300 g v 1 l vody přidá za míchání, při teplotě 50 až 70 °C při konstantním pH 5 až 8, 5 až 10% vodný roztok kyseliny oxalové a současně vodný roztok vápenaté nebo zinečnaté, manganaté, železnaté, olovnaté soli nebo jejich směs a vodný roztok 5 až 10% alkalického hydroxidu, po 30 minutové prodlevě se upravený produkt zfiltruje, promyje, vysuší při teplotě 120 až 140 °C a pomele.