



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259337

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 01 04 86

(21) PV 2286-86.E

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 14 04 89

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08

C 01 B 25/40

C 01 G 53/00

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Žlutozelený termicky vysoce stabilní pigment s antikorozními účinky

Řešení se týká použití cyklo-tetra-fosforečnanu dinikelnatého jako barevného a vysoce stabilního antikorozního pigmentu. $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ má žlutozelený odstín, je termicky zcela stabilní až do teploty 1 280 °C a má antikorozní účinky. Obsah nikelnaté složky pigmentu je poměrně nízký. Řešení může mít použití v pigmentářské technologii a v průmyslu nátěrových hmot.

Vynález se týká použití cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého jako žlutozeleného termicky vysoce stabilního pigmentu s antikorozními účinky.

Schopnost antikorozně-inhibičního působení potlačovat zejména u železných materiálů korozi kyslíkem ve vlhkém, vodném prostředí mají fosforečnany některých kovů. Jsou jimi vázány ionty železa uvolněné korozi do nerozpustného fosforečnanu, jež tak vytváří povlak, který zároveň anodicky pasivuje povrch kovu. Na antikorozním působení se také mohou příznivě projevit jejich kationty. V poslední době se rozšířilo použití jednoduchých fosforečnanů některých kovů, jako antikorozních pigmentů, jimiž jsou nahrazovány jinak velmi účinné, ale z hygienických a ekologických důvodů nevhodné pigmenty na základě sloučenin olova.

Fosforečnany však svými antikorozními účinky nedosahují jejich úrovně. Poměrně rozšířeným je dihydrát jednoduchého fosforečnanu zinečnatého - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Je také známo použití fosforečnanu chromitého. Tyto fosforečnany mají poměrně vysoký obsah surovinově náročné složky kovu, která je z hlediska antikorozního působení méně účinná než složka fosforečná. Známé je také použití fosforečnanů kovů alkalických zemin. Výroba jednoduchých fosforečnanů však vzhledem k nutnosti připravit je s přesným obsahem krystalové vody, jež výrazně ovlivňuje jejich antikorozní schopnosti, není technologicky jednoduše zvládnutelnou operací.

Tato závislost jejich antikorozních účinků na obsahu krystalové vody, omezuje výrazně teplotní oblast jejich použití a nedovoluje jejich aplikaci do nátěrových hmot pro výše-teplotní účely. Může také komplikovat závěrečné mechanicko-tepelné operace úpravy pigmentu, nebo jejich dispergaci do nátěrové hmoty. Vzhledem k tomu, že antikorozní schopnosti jednoduchých fosforečnanů nedosahují účinku sloučenin olova, je třeba je použít do nátěrových hmot v poměrně vysokých koncentracích. Jelikož jsou také částečně rozpustné ve vodných, ne zcela neutrálních prostředích, může docházet časem ke znehodnocování nátěrů jejich částečným vymýváním a při širokém použití zejména zinečnatých a chromitých fosforečnanů pak přinášet i možné nepříznivé hygienicko-ekologické problémy. Většina jednoduchých fosforečnanů je navíc také bílá, resp. bezbarvá, s jen nepatrnými krycími schopnostmi.

Z dalších fosforečnanových sloučenin je známé také použití některých sklovitých produktů typu vyšších lineárních kondenzovaných fosforečnanů, které mají anionty uspořádány do polymerního řetězce. Jako kationty obsahují většinou alkalické kovy (Na, K), kovy alkalických zemin (Ca, Mg), ale v některých případech také kationty dalších kovů (Zn, Cd, Al, Fe). Tyto produkty a jejich použití jako antikorozních pigmentů mají rovněž určité nedostatky. Je to především technologická a energetická náročnost jejich přípravy, neboť se pracuje s velice agresivní fosforečnanovou taveninou při vysokých teplotách 800 až 1 300 °C, kdy již dochází k jejímu určitému tškání a dále nutnost obtížného intenzivního mletí sklovitého produktu vzniklého po zchlazení zmíněné taveniny.

Při aplikaci to pak je jejich vyšší rozpustnost a sklon k navlhávání jsou-li v práškové - pigmentové podobě. Tím pak částičky těchto produktů v nátěrové hmotě působením vlhkosti přecházejí až na dihydrogenfosforečnany, jež jsou snadno rozpustné, z nátěrů se mohou vymývat, čímž se rozruší nátěrový film. Z hlediska požadavku na dlouhodobé ochranné působení nátěru proti korozi to je nevýhodné, neboť se nátěr stává propustným pro plynná a kapalná média způsobující korozi. Nevýhodné je to také z hygienicko-ekologických důvodů, ke kterým by jejich široké použití mohlo vést. Podobně jako v případě jednoduchých fosforečnanů je většina používaných fosforečnanových skel prakticky bezbarvá.

Nejnověji jsou navrhována použití cyklo-tetrafosforečnanů některých dvojmocných kovů jako antikorozních pigmentů. Jedná se o $\text{c-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. přihláška vynálezu 245 071), $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. přihláška vynálezu 248 540), $\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. přihláška vynálezu 247 844), $\text{c-Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. přihláška vynálezu 253 192) a $\text{c-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (čs. přihláška vynálezu 253 098), které nemají většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany a pro fosforečnanová skla. Všechny uvedené cyklo-tetrafosforečnany jsou však bílé, resp. bezbarvé, výjimku tvoří pouze béžový $\text{c-Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; intenzivně modrofialový je $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Pigment na základě stabilního

cyklo-tetrafosforečnanu, jež by vynikal vysokou termickou i chemickou stabilitou, měl anti-korozní účinky a byl přitom intenzivně barevný ve žlutém či zeleném odstínu, však dosud není znám. Je pouze známo jedno navrhované použití fosforečnanu nikelnatého, který však má difosforečnanový a nikoliv cyklo-tetrafosforečnanový aniont a obsahuje dvojnásobné množství iontů surovinově náročného niklu; navíc jeho navrhovaná funkce je jen barevnostní (žlutý odstín) a nikoliv antikorozní.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález spočívající ve využití cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého jako žlutozeleného, termicky vysoce stabilního pigmentu s antikorozními účinky. $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ má základní fyzikální vlastnosti vhodné pro pigmentářské použití - hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje, je výrazně žlutozelený a snadno dispergovatelný do organických nátěrových hmot i do jiných druhů pojiv, včetně pojiv na anorganickém základě. Jeho příprava není z hlediska přesného dodržování podmínek reakcí a kvality surovin tak náročným procesem jako příprava jednoduchých fosforečnanů. Není také zdaleka tak energeticky a konstrukčně náročná jako příprava fosforečnanových skel.

Obsah niklu v cyklo-tetrafosforečnanu je jenom 27,1 hmot. % a k přípravě lze využít i odpadů z katalyzátorů na bázi sloučenin niklu. Fosforečná surovina může být i v podobě méně kvalitní (extrakční) a zředěné kyseliny fosforečné. Produkt $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ pak obsahuje fosforečnou složku v podobě tetrafosforečnanových cyklů, tvořených čtyřmi navzájem svázanými tetraedry ($-\text{PO}_4-$). Jde o velmi stabilní anionty, které jsou pak hlavními nositeli vysoké termické a chemické stability pigmentu i jeho antikorozních schopností. Pigment je stabilní až do teploty tání 1 280 °C, což je nejvyšší teplota ze všech dosud k použití navrhovaných cyklo-tetrafosforečnanů.

Umožňuje aplikaci pigmentu i do ochranných vrstev pro speciální vysokoteplotní použití. Z hlediska chemické stability je $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (spolu s $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) nejstabilnějším z cyklo-tetrafosforečnanů dvojmocných kovů. Je velmi obtížně rozpustný ve všech vodních prostředcích - neutrálních, kyselých i zásaditých - což umožňuje, aby jeho účinné antikorozní působení bylo skutečně dlouhodobého charakteru. To jako v případě druhých cyklo-tetrafosforečnanů je navíc stupňovitým procesem, přičemž všechny meziprodukty postupně vznikající v jednotlivých stádiích rozpouštění, mají rovněž antikorozní účinky a jsou rovněž ve výrazném žlutém až žlutozeleném odstínu. Při průchodu vlhkosti nátěrem a atakováním částice $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ molekulami vody se musí v prvním stupni nejprve hydrolyticky rozštěpit pevné anionty - tetrafosforečnanové cykly.

Přitom se pozvolna prakticky regulovaně podle míry korozního působení uvolňují pasivující fosforečné ionty. V tomto stupni, který je vzhledem ke stabilitě cyklo-tetrafosforečnanu nejpomalejším dějem, se jich tak postupně uvolňuje jen jedna polovina. Druhá polovina zůstává nadále vázána v částici pigmentu, v podobě zároveň vznikajícího difosforečnanu. Tento přechod je z části topochemickým dějem, takže tvarový charakter původních mikročástic pigmentu se prakticky nemění. To je důležitý příznivý faktor antikorozního působení tohoto pigmentu, neboť tak nedochází ke vzniku nežádoucích otvorů - mikropórů - v nátěrovém filmu, které by dalšímu prostupu médií nátěrem a tím i korozi napomáhaly. Ve druhém stupni případného rozpouštění částice pigmentu v nátěru vlhkosti přechází difosforečnan, za uvolňování další třetiny fosforečnanových inhibujících aniontů na jednoduchý fosforečnan nikelnatý. Ten má pak rovněž ještě určité antikorozní účinky.

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových vlastností a antikorozně inhibičních schopností cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého. $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ je výrazně žlutozelený, s vysokou termickou stabilitou, má příznivé hodnoty pH vodných výluhů a tyto výluhy pak mají velmi dobré inhibiční účinky vůči ocelovému plechu. U ocelových plechů opatřených nátěrem s cyklo-tetrafosforečnanem dinikelnatým byly zaznamenány nižší (nebo alespoň srovnatelné) hmotnostní úbytky koroze při zkouškách v kondenzační komoře (ČSN 03 8131) a v komoře s parami kyseliny chlorovodíkové než u plechů s nátěry obsahujícími komerční antikorozní pigmenty typu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého. Příznivé byly také hmotnostní úbytky

korozí u ocelových plechů s nátěrem obsahujícím $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, při dlouhodobých povětrnostních zkouškách v náročných podmínkách východočeské chemicko-průmyslové aglomerace.

P ř í k l a d 1

Byly stanoveny některé vlastnosti cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého, mající vztah k jeho pigmentovému použití a inhibičnímu působení:

hustota	3,53 g/cm ³
měrný povrch	0,32 m ² /g
spotřeba lněného oleje	18,6 g oleje/100 g $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
pH vodného výluhu	4,94
- 8 dní po vložení ocel. plechu	5,75
- 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	5,25
inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
- korozní úbytky oceli po 8 dnech	9,2 g/m ²
ponoření do výluhu $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	

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:

- cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý ($\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu železitého (železitě červeně) ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnaným 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 $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 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 % $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

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 $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	
Korozní úbytky ocel. plechu v kondenzační komoře po 28 dnech (ČSN 03 0131)	16,8 g/m ²	13,2 g/m ²	8,73 g/m 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	16,5 g/m ²

P ř í k l a d 3

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z olejových nátěrových hmot s obsahem 10 hmot % $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ po dvou letech v rozmezí 20,8 až 27,9 g/m^2 , zatímco při použití nátěrů s komerčními jádrovými pigmenty činily již po jednom roce 25 až 28 g/m^2 .

P ř í k l a d 4

Byla zhodnocena barevnost a termická stabilita cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého.

Barevnost $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ jako remise při vlnových délkách ve viditelné oblasti světla, je znázorněna na obr.

Termická stabilita cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého byla posuzována jeho kalcinováním v elektrické peci na různé teploty a rozbořem kalcinátů metodami instrumentální analýzy a loužením vodným roztokem 0,3 HCl (podle čs. autorského osvědčení 232 090). $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ je vysoce termicky stabilní a nedochází u něho k chemické, strukturní ani barevnostní změně až do teploty jeho tání při 1 280 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého jako žlutozeleného termicky vysoce stabilního pigmentu s antikorozními účinky.

1 výkres

259337

