

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259734

(11)

(B1)

[22] Přihlášeno 01 04 86
[21] (PV 2287-86.G)

[51] Int. Cl.⁴
C 09 D 5/08
C 01 B 25/40
C 01 G 51/00

[40] Zveřejněno 15 03 88

[45] Vydáno 15 03 89

[75]

Autor vynálezu

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

(54) Modrofialový termicky stabilní pigment s antikorozními vlastnostmi

1

2

Řešení se týká použití cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého jako barevného a stabilního antikorozního pigmentu. $c\text{-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ má výrazný modrofialový odstín, je termicky zcela stabilní až do teploty 1060 °C a má účinné antikorozní schopnosti. Obsah kobaltu v pigmentu je relativně nízký a je menší než u druhých kobaltnatých pigmentů. Řešení může mít použití v pigmentářské technologii a v průmyslu nátěrových hmot.

Vynález se týká použití cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého jako modrofialového pigmentu s antikorozními vlastnostmi.

Fosforečnany některých kovů mají schopnost inhibičně-antikorozičního působení, neboť potlačují zejména u železných materiálů korozi kyslíkem ve vlhkém, vodném prostředí. Ionty železa uvolněné korozi jsou vázány do nerozpustného fosforečnanu, jehož povlak pak zároveň anodicky pasivuje povrch kovu. Na antikorozičním působení fosforečnanů se mohou také příznivě projevat jejich kationty.

V současné době se rozšiřuje použití některých jednoduchých fosforečnanů jako antikorozičních pigmentů, kterými jsou nahrazovány jinak velmi účinné, ale z hygienických a ekologických důvodů nevhodné pigmenty na základě sloučenin olova. Jednoduché fosforečnany však antikorozičních schopností nejlepších a nejpoužívanějších pigmentů olovnatých nedosahují. Ve větším měřítku je zatím využíván jednoduchý fosforečnan zinečnatý ve formě dihydrátu — $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Má poměrně vysoký obsah složky dvojmocného kovu, která je surovinově náročná a přitom je z hlediska antikorozičního působení méně účinná než složka fosforečná.

Je známý také fosforečnan chromitý jako antikoroziční pigment, pro něhož však platí stejné nevýhody jako pro fosforečnan zinečnatý. Známé je také použití fosforečnanů alkalických zemin. Výroba těchto jednoduchých fosforečnanů však není technologicky jednoduchou operací, neboť je třeba připravit je ve formě určitých hydrátů, tj. s přesným obsahem krystalové vody, která výrazně ovlivňuje jejich antikoroziční vlastnosti. Srážecí reakce jejich přípravy také vyžadují výchozí suroviny v poměrně vysoké čistotě.

Jednoduché fosforečnany jsou také částečně rozpustné ve vodných, ne zcela neutrálních prostředích, což vedle možného znehodnocování nátěru časem, může při jejich širokém použití přinášet i nepříznivé hygienicko-ekologické problémy. Jejich úzká souvislost antikoroziční účinností s obsahem krystalové vody, výrazně omezuje teplotní oblast jejich použití a nedovoluje jejich aplikaci do nátěrových hmot pro vyšší teplotní účely.

Tato skutečnost může také komplikovat i závěrečné mechanicko-tepelné operace úpravy pigmentů nebo jejich dispergaci do nátěrové hmoty. Další nevýhodou je také nutnost použít je do nátěrových hmot v poměrně vysokých koncentracích, aby bylo dosaženo dostatečných antikorozičních účinků nátěrů. Většina jednoduchých fosforečnanů je navíc také pouze bílá nebo bezbarvá, s jen nepatrnými krycími schopnostmi a žádný z nich nemá výrazný barevný odstín.

Známé je také použití sklovitých produktů typu vyšších lineárních kondenzovaných fosforečnanů, jež mají anionty v podobě po-

lymerního fosforečnanového řetězce. Obsahují dále kationty alkalických kovů (Na, K) i některých kovů alkalických zemin (Ca, Mg), ev. i kationty dalších kovů (Zn, Cd, Al, Fe). Také tato skla však mají některé nedostatky. Kromě toho, že vedle produktů obsahujících ionty železa jsou opět všechny prakticky bezbarvé, což může být pro některá použití nevýhodou, je to technologická náročnost jejich přípravy (nutnost vycházet z taveniny při teplotách 800 až 1 300 stupňů Celsia, její vysoká agresivita, tékání fosforečnanové složky z taveniny, obtížné mletí produktu) a při aplikaci pak jejich rozpustnost a schopnost navlhávání.

Pigmentové částičky vyšších lineárních fosforečnanů aplikované v nátěrové hmotě totiž působením vlhkosti mohou přecházet až na dihydrogenfosforečnany. Ty jsou pak snadno rozpustné, z nátěrů se mohou snadno vymývat, čímž se rozruší nátěrový film. To je z hlediska požadavku dlouhodobého ochranného působení nátěru nevhodné, neboť se nátěr stává propustným pro plynná i kapalná média způsobující korozi. Vyšší rozpustnost těchto produktů může opět vést při širším použití tohoto typu pigmentů v některých případech k určitým hygienicko-ekologickým problémům.

Nejnovější je také známé navrhované použití jako antikorozičních pigmentů cyklo-tetrafosforečnanů některých dvojmocných kovů — dizinečnatého (čs. AO č. 245 071), dimanganatého (čs. AO č. 248 540), divápenatého (čs. AO č. 247 844), diželeznatého (čs. AO č. 253 192) a dihořečnatého (čs. AO č. 253 098), které odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro polyfosforečnanová skla.

Jsou však všechny také bílé, resp. bezbarvé (s výjimkou běžového $\text{c-Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Antikoroziční pigment, který by vynikal vysokou termickou a chemickou stabilitou a byl přitom intenzívně barevný v modrém či fialovém odstínu, však dosud není znám. Je sice známo použití některých sloučenin kobaltu (oxidu, křemičitanu) jako termicky stabilních pigmentů v modrofialovém barevném odstínu. Z hlediska antikorozičních účinků však mají prakticky inertní charakter, navíc jejich hlavní nevýhodou je poměrně vysoký obsah deficitního kobaltu (zejména v případě oxidu) a dále technologická a energetická náročnost jejich přípravy.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález spočívající ve využití cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého jako modrofialového termicky stabilního pigmentu s antikorozičními vlastnostmi. Tato látka má vhodné základní pigmentové vlastnosti — hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje, je intenzívně modrofialová a snadno dispergovatelná do organických nátěrových hmot i do jiných druhů pojiv, včetně pojiv na anorganickém základě.

Jeho příprava není tak technologicky ná-

ročním procesem na přesné dodržování podmínek reakcí a na kvalitu výchozích surovin, jako příprava některých jednoduchých fosforečnanů a není tak energeticky a konstrukčně náročná jako příprava fosforečnanových skel. Není také tak energeticky a surovinově náročná jako příprava jiných modrofialových pigmentů typu sloučenin kobaltu. Obsah kobaltu v cyklo-tetrafosforečnanu je jenom 27,3 hmot. % a k přípravě pigmentu lze využít i odpadních uhlíkatých kalů zpracovávaných ve sklářském průmyslu.

Jako zdroje fosforečné složky lze použít i méně kvalitní (extrakční) a zředěné kyseliny fosforečné. Tato složka je pak v pigmentu v podobě tetrafosforečnanových cyklů, tvořených čtyřmi navzájem svázanými tetraedry ($-\text{PO}_4-$). Tyto velmi pevné anionty jsou pak hlavními nositeli termické a chemické stability pigmentu a jeho antikoročních schopností.

Pigment je stabilní až do teploty tání 1060°C , což je po cyklo-tetrafosforečnanu dihydrogenatém nejvyšší termická stabilita ze všech dosud navrhovaných sloučenin tohoto typu. Umožňuje aplikaci pigmentu i do antikoročních ochranných vrstev pro speciální vysokoteplotní použití.

Z hlediska chemické stability je $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ nejstabilnějším z dosud navrhovaných cyklo-tetrafosforečnanů. Je nejobtížněji rozpustný ve všech vodných prostředích, kyselých i zásaditých, takže jeho účinné antikoroční působení je skutečně dlouhodobého charakteru. Jeho rozpuštění je navíc jako u ostatních sloučenin tohoto typu stupňovitým procesem, přičemž všechny meziprodukty v jednotlivých stadiích rozpouštění jsou rovněž v intenzivním modrofialovém odstínu a mají rovněž antikoroční účinky. Při rozpouštění $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ musí nejprve dojít v prvním stupni k hydrolytickému štěpení aniontů tetrafosforečnanových cyklů.

V případě průchodu vlhkosti nátěrem a atakování částic cyklo-tetrafosforečnanu molekulami vody, přicházejí potom fosforečnanové pasivující ionty do rozpustné formy pomalým procesem. Uvolňují se tedy prakticky regulovaně podle míry korozního působení prostředí.

V prvním, nejpomalejším stupni se jich tak pozvolna uvolňuje jen jedna polovina, neboť druhá polovina zůstává dále vázána v podobě vznikajícího difosforečnanu dikobaltnatého, na který $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ přechází. Přechod je z části topochemickým dějem, takže tvarový charakter původních mikročástic pigmentu zůstává zachován. Nedochozí tak ke vzniku nežádoucích otvorů — mikropórů — v nátěrovém filmu, jež by dalším postupu koroze napomáhaly. Zůstává prakticky zachován i barevný odstín nátěru, neboť i částice difosforečnanu jsou intenzivně modrofialové.

Druhým stupněm případného rozpouštění pigmentu v nátěru je pozvolný přechod

vzniklých difosforečnanových částic za postupného uvolňování další třetiny fosforečnanových inhibujících aniontů na jednoduchý fosforečnan kobaltnatý, který má také určité antikoroční schopnosti a je rovněž modrofialového odstínu.

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových vlastností a antikoročně-inhibičních schopností cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého. $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ má intenzivní barevnost v modrofialovém odstínu, vysokou termickou stabilitu, dále příznivé hodnoty pH vodných výluhů i velmi dobré inhibiční účinky tohoto výluhu vůči ocelovému plechu.

U ocelových plechů opatřených nátěrem s cyklo-tetrafosforečnanem dikobaltnatým, byly zaznamenány nižší (nebo alespoň srovnatelné) úbytky hmotnosti koroze při zkouškách v kondenzační komoře (ČSN 03 8131) a v komoře s párami kyseliny chlorovodíkové, než u plechů s nátěry obsahujícími komerční antikoroční pigmenty na základě jednoduchého fosforečnanu zinečnatého. Také hmotnostní úbytky koroze u ocelových plechů s nátěrem obsahujícím cyklo-tetrafosforečnan při dlouhodobých povětrnostních zkouškách v podmínkách východočeské chemicko-průmyslové aglomerace byly příznivé a dokumentují velmi dobrou antikoroční schopnost $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 1

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

hustota	3,46 g/cm ³
měrný povrch	0,75 m ² /g
spotřeba lněného oleje	20,0 g oleje/100 g $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
pH vodného výluhu	4,82
— 8 dní po vložení ocelového plechu	5,64
— 8 dní po vyjmutí ocelového plechu	5,02
Inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
— korozní úbytky oceli po 8 dnech ponoření do výluhu $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	9,1 g/m ²

Příklad 2

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

a) cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý ($\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)

b) komerční jádrový pigment tvořený jed-

noduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částechkách 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 částechkách oxidu titaničitého (titanové běloby) $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2]$.

Nátěrová hmota s $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ měla složení (hmot. %):

- 29 % lněného oleje,
- 43 % pigmentu železitě červeně,
- 10 % pigmentu zinkové běloby,
- 7 % mastku,
- 1 % sikativ [1 % oktanátu kobaltnatého v benzínu] a

Tabulka

	Nátěry s komerčními jádrovými pigmenty $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$		Nátěr s $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
Korozní úbytky ocel. plechu v kondenzační komoře po 28 dnech (ČSN 03 0131)	16,8 g/m ²	13,2 g/m ²	6,56 g/m ²
Korozní úbytky ocel. plechu v komoře s párami 18 % kyseliny chlorovodíkové po 8 dnech	15,2 g/m ²	11,9 g/m ²	15,6 g/m ²

Příklad 3

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z olejových nátěrových hmot s obsahem 10 hmot. % $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ po dvou letech v rozmezí 18,5 až 23,1 g/m², zatímco při použití nátěrů s komerčními jádrovými pigmenty činily již po jednom roce 25 až 28 g/m².

Příklad 4

Byla zhodnocena barevnost a termická stabilita cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého.

10 % $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Nátěrové hmoty s jádrovými pigmenty obsahovaly:

- 29 % lněného oleje,
- 7 % mastku,
- 1 % sikativ a
- 63 % jádrového pigmentu;

jádrové pigmenty obsahovaly vždy 10 % 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).

Barevnost $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ v souřadnicích CIE koloristického trojúhelníka (ČSN 01 1718) je vyjádřena hodnotami $x = 0,274$ a $y = 0,260$. Stejným způsobem vyjádřená barevnost nátěru připraveného pomocí nátěrové hmoty z příkladu 2 činí: $x = 0,290$ a $y = 0,282$. Byla také stanovena remise čistého $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ při vlnových délkách ve viditelné oblasti (ČSN 01 1718), která je znázorněna na obrázku.

Při posuzování termické stability cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého, kalcinovaním v elektrické peci na různé teploty a rozborem kalcinátů metodami instrumentální analýzy a loužícím postupem vodným roztokem 0,3 N HCl (podle čs. autorského osvědčení č. 232 090), se ukázalo, že až do teploty tání 1 060 °C nedochází u této látky k chemické, strukturní ani barevnostní změně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého jako modrofialového termicky sta-

bilního pigmentu s antikorozními vlastnostmi.

