

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20927

(13) С1

(46) 2017.04.30

(51) МПК

C 09D 17/00 (2006.01)

C 09D 5/08 (2006.01)

(54)

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЙ ПИГМЕНТ

(21) Номер заявки: а 20140104

(22) 2014.02.13

(43) 2015.10.30

(71) Заявители: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Открытое акционерное общество "МОЖЕЛИТ" (ВУ)

(72) Авторы: Пищ Иван Владимирович; Плышевский Сергей Васильевич; Ермаленок Викентий Брониславович; Меженина Ирина Анатольевна (ВУ)

(73) Патентообладатели: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Открытое акционерное общество "МОЖЕЛИТ" (ВУ)

(56) RU 2237073 С1, 2004.

ПАВЛУНЕНКО Л.Е. и др. Строительство и техногенная безопасность. - 2013. - № 46. - С. 51-57.

УРАКАЕВ Ф.Х. и др. Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - №13. - С. 317-323.

(57)

Противокоррозионный пигмент, содержащий монетит, гидроксипатит и рутил при следующем соотношении компонентов, мас. %:

монетит	2-10
гидроксипатит	88-91
рутил	2-7.

Изобретение относится к противокоррозионным пигментам, используемым в лакокрасочной промышленности.

Известен противокоррозионный пигмент на основе соединения кальция [1], представляющий собой фосфат-хромат кальция с мольным соотношением фосфат- и хромат-ионов в нем от 1:1 до 4:1. Получают его при комнатной температуре путем постепенного введения в суспензию гидроксида кальция расчетного количества раствора хромового ангидрида при интенсивном перемешивании в течение часа, затем введения при перемешивании разбавленной ортофосфорной кислоты в заданном соотношении. Перемешивание продолжают в течение двух часов после введения всего количества ортофосфорной кислоты. В зависимости от заданного соотношения компонентов получают осажденные продукты, по составу соответствующие формулам $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCrO}_4 \cdot 4\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Концентрированная суспензия пигмента высушивается при температуре 105-200 °С. Полученный пигмент представляет собой продукт желтого цвета, содержащий кристаллизационную воду. Может быть использован без дополнительной термической обработки или подвергнут дегидратации при температуре 600-650 °С с получением пигмента зеленого цвета, оттенок которого зависит от состава. После прокаливания при температуре 600-650 °С в течение 2 ч пигмент теряет кристаллизационную воду.

ВУ 20927 С1 2017.04.30

Основным недостатком полученного пигмента является его высокая токсичность, связанная с повышенной растворимостью в воде хромата кальция (16,6 г/100 г воды), которая ограничивает сферу его использования в лакокрасочных композициях различного назначения, особенно водоразбавляемых. Процесс получения указанного пигмента также связан с применением токсичного высококонцентрированного раствора хромового ангидрида и требует импортной квалифицированной концентрированной ортофосфорной кислоты.

Известен противокоррозионный пигмент на основе соединений кальция [2], в котором в качестве соединений кальция используют смесь хромата кальция и безводного дикальцийфосфата при следующем соотношении компонентов, мас. %:

хромат кальция	3,0-4,7
безводный дикальцийфосфат	остальное.

Для получения противокоррозионного пигмента в суспензию безводного дикальцийфосфата с рН 7,5-8,0 засыпают хромовый ангидрид и перемешивают в течение 20 мин. Затем суспензию фильтруют и высушивают при температуре 95-220 °С. Пигмент не нуждается в прокаливании и может быть использован в лакокрасочных покрытиях горячего отверждения непосредственно после сушки.

Данный противокоррозионный пигмент обладает способностью выполнять противокоррозионную функцию в покрытии также в начальные сроки эксплуатации, содержит меньшее количество соединения хрома, но по-прежнему является токсичным, и его относят к веществам 1 класса опасности. Указанное ограничивает области его применения в лакокрасочных материалах. Кроме того, для его получения требуется импортная квалифицированная ортофосфорная кислота.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому противокоррозионному пигменту является противокоррозионный пигмент [3, прототип], представляющий собой фосфат - молибдат кальция с молярным соотношением молибдат- и фосфат-ионов от 1:0,01 до 1:100.

Пигмент получают путем обработки расчетного количества суспензии карбоната кальция заданной концентрации смесью растворов аммония молибденовокислого четырехводного (пермолибдата) и ортофосфорной кислоты с заданными концентрациями и в заданном соотношении при температуре 95 °С.

Перемешивание продолжают в течение 5 ч после введения всех компонентов. В случае сильного загустевания реакционной массы, вследствие образования полигидратов основного вещества, добавляют воду до требуемой консистенции. Суспензию пигмента высушивают при температуре 380 °С. В результате получают продукты по составу, отвечающие формулам: $\text{CaMoO}_4 \cdot 0,01\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $10\text{CaMoO}_4 \cdot 0,01\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $100\text{CaMoO}_4 \cdot 0,01\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полученные продукты обладают ярко-белым цветом.

Указанный пигмент не содержит токсичных соединений, но проявляет слабое противокоррозионное действие в начальный период эксплуатации пигмента в противокоррозионном покрытии из-за низкой растворимости молибдата кальция ($5,8 \cdot 10^{-3}$ г/100 г H_2O) и трикальцийфосфата ($3,6 \cdot 10^{-4}$ г/100 г H_2O). Для его получения также используется импортная квалифицированная ортофосфорная кислота.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является получение нетоксичного противокоррозионного пигмента с улучшенными противокоррозионными свойствами, способного выполнять противокоррозионную функцию в покрытии также в начальные сроки эксплуатации, и использование местного фосфорсодержащего сырья.

Поставленная задача достигается тем, что противокоррозионный пигмент содержит монетит, гидроксиапатит и рутил при следующем соотношении компонентов, мас. %:

монетит	2-10
гидроксиапатит	88-91
рутил	2-7.

BY 20927 C1 2017.04.30

Монетит (CaHPO_4) имеет растворимость в воде 0,02 г/100 г H_2O и способен генерировать фосфат-ионы на начальной стадии эксплуатации покрытия. Он образует на поверхности анодных участков пассивирующие пленки, изолирующие поверхность и этим затрудняющие процесс ионизации металла. Количество его в составе пигмента 2-10 % является необходимым и достаточным для выполнения указанной функции. При содержании его в количестве меньшем чем 2 % не проявляется эффект раннего действия пигмента, а содержание его больше 10 % может привести к повышенной растворимости пигмента и ухудшению условий формирования покрытия.

Гидроксиапатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\cdot\text{OH}$) является основным компонентом пигмента. Он обладает низкой растворимостью ($6,07\cdot 10^{-4}$ г/100 г H_2O), что позволяет обеспечить длительный срок эксплуатации покрытия с предлагаемым пигментом.

Использование в составе предлагаемого противокоррозионного пигмента диоксида титана (TiO_2) в форме рутила позволит еще больше увеличить срок службы покрытия в атмосферных условиях из-за его нерастворимости в воде, высокой химической инертности, высокой дисперсности, способности создавать защитную пленку. Введение его в состав пигмента в количестве 2-7 % также является необходимым и достаточным для придания покрытию указанного свойства. При введении его в пигмент меньше 2 % не будет проявляться эффект увеличения срока службы, при введении больше 7 % существенно возрастет стоимость пигмента. Рутил используют с показателями свойств, отвечающих требованиям ГОСТ 9808-84.

Получение предлагаемого противокоррозионного пигмента осуществляется при температуре 20-30 °С путем обработки при перемешивании суспензии смеси гидроксида кальция и рутила, содержащей CaO 2-3 % и TiO_2 0,06-0,27 %, мацерационным щелоком - продуктом кислотной переработки костей животных с концентрацией P_2O_5 2,5-3,5 % до достижения pH 10-11, осаждения продукта, его промывки, отделения от маточника, введения в него преципитата в соотношении 1:(0,064-0,134) в расчете на сухое вещество, термообработки при температуре 200 °С и последующего помола.

Мацерационный щелок представляет собой водный раствор солей в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, образующийся в производстве преципитата кормового на стадии деминерализации шрота при обработке его соляной кислотой. Шрот - это костный продукт, полученный после дробления костей и обработки их нефрасом и горячей водой. Кислотность образующегося в технологическом процессе мацерационного щелока в пересчете на HCl - 0,2-0,4 %, содержание P_2O_5 - 2,5-3,5 %. Использование мацерационного щелока для получения пигмента позволяет отказаться от импорта концентрированной ортофосфорной кислоты и снизить стоимость пигмента.

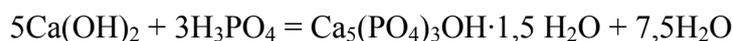
Суспензию гидроксида кальция готовят гашением комовой извести по ГОСТ 9179 (I или II сорт) водой с последующим отделением непогасившихся частиц извести и песка и введением в нее диоксида титана в коррозионноустойчивой рутильной форме. Содержание оксида кальция в суспензии принимают равным 2-3 % исходя из того, чтобы процесс взаимодействия ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} при добавлении мацерационного щелока проходил в области образования гидроксиапатита согласно известной фазовой диаграмме водных растворов ортофосфатов кальция (Везер, Ван, Фосфор и его соединения / Ван Везер - М.: Изд. иностр. литературы, 1962, - 686 с.), содержание диоксида титана (рутила) принимают 0,6-0,27 % для достижения требуемого его соотношения в противокоррозионном пигменте.

Применение для получения заявляемого пигмента преципитата ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который добавляется в выделенный осадок в соотношении 1:(0,064-0,134) в расчете на сухое вещество, обеспечивает образование в пигменте после термообработки при 200 °С фосфата кальция - монетита (CaHPO_4) вследствие полного удаления из преци-

ВУ 20927 С1 2017.04.30

питата кристаллизационной воды. Преципитат берут в виде товарного продукта, выпускаемого по ТУ ВУ 700049410.002-2008 с использованием мацерационного щелока.

Гидроксиапатит образуется в результате введения в мацерационный щелок с концентрацией P_2O_5 2,5-3,5 % суспензии гидроксида кальция, содержащего CaO 2-3 и TiO_2 0,06-0,27 %. Процесс проводят при интенсивном перемешивании при температуре 20-30 °С до достижения pH 10-11, отстаиванием смеси 4-5 ч, промывкой осадка и его отделением. Взаимодействие гидроксида кальция, присутствующего в суспензии, с ортофосфорной кислотой в мацерационном щелоке происходит в разбавленной системе CaO - P_2O_5 - HCl - H_2O по реакции



с выпадением в осадок тонкодисперсного слабозакристаллизованного гидроксиапатита в виде $Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH \cdot 1,5 H_2O$. Температура 20-30 °С обуславливает условия протекания химической реакции в области образования гидроксиапатита согласно фазовой диаграмме. Величина pH 10 является нижним пределом, при котором образуется гидроксиапатит. При меньшем значении pH появляются примеси трикальцийфосфата $[Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O]$ и брусита ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) с трудно контролируемым их соотношением. При величине pH более 11 в осадке гидроксиапатита будет присутствовать избыточный непрореагировавший гидроксид кальция.

Образование гидроксиапатита будет происходить как в жидкой среде, так и в виде тонкой пленки на поверхности инертных частиц рутила, содержащегося в суспензии, что позволит исключить явление меления его при эксплуатации покрытия и снизить его расход. Оставшийся маточник - раствор соли $CaCl_2$, и промывные воды удаляют, а к промытому осадку добавляют товарный преципитат в соотношении 1:(0,064-0,134) в расчете на сухое вещество, и подвергают термообработке при 200 °С. В результате термообработки из гидроксиапатита и преципитата удаляются физическая и кристаллизационная вода.

Конкретные примеры получения предлагаемого противокоррозионного пигмента, а также его противокоррозионные свойства приведены в табл. 1 и 2. Оценка противокоррозионных свойств пигментов проводилась потенциостатическим способом. В качестве коррозионно-активной среды применяли 3 %-ный раствор хлорида натрия при pH 4,5, установленном уксусной кислотой. Расчет токов коррозии проводился по методике [Горловский И.А., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам. - Л.: Химия, 1990]. Коррозионное торможение рассчитывалось как отношение потенциала к току коррозии.

Из данных табл. 1 видно, что предлагаемый противокоррозионный пигмент может быть получен с применением местного фосфосодержащего сырья: мацерационного щелока - продукта переработки костей животных - и товарного продукта - преципитата кормового, который также выпускается в Республике.

Как видно из табл. 2, все составы предлагаемого противокоррозионного пигмента обладают улучшенными противокоррозионными свойствами, сдвигают электрохимический потенциал в сторону более низких значений по сравнению с прототипом, снижают ток коррозии в сторону активного коррозионного торможения. Присутствие в пигменте более растворимого фосфата - монетита позволит при воздействии коррозионной среды под покрытием на поверхности металла образовывать фосфатную пассивирующую пленку уже в начале эксплуатации покрытия, а присутствие рутила - к уплотнению образующегося защитного слоя гидроксиапатита. Сочетание в пигменте нерастворимого рутила и труднорастворимого гидроксиапатита позволит увеличить срок службы покрытия. Указанное позволит, кроме того, снизить расход пигмента при использовании их в противокоррозионных грунтовках.

Таким образом, использование заявленной совокупности существенных признаков позволяет решить поставленную задачу.

Таблица 1

Примеры получения предлагаемого противокоррозионного пигмента

№ примера	Характеристика исходных материалов			Условия получения		Расход материалов, г/100 г пигмента		Состав продукта перед термообработкой			Состав противокоррозионного пигмента, %		
	содержание P ₂ O ₅ в мацерационном щелоке, %	содержание в суспензии гидроксида кальция и рутила		температура, °С	показатель рН	мацерационный щелок	суспензия гидроксида кальция с рутилом	соотношение осадка и преципитата	гидрок-сиапатит с рутилом, г	преципитатоварны	монетит	гидрок-сиапатит	рутил
		CaO, %	TiO ₂ , %										
1	2,5	2,0	0,06	20	10	2060	3240	1:0,134	94,6	12,7	10	88	2
2	3,5	3,0	0,18	25	11	1470	2160	1:0,105	96,6	10,1	8	88	4
3	3,0	2,5	0,27	30	10,5	1715	2590	1:0,064	99,6	6,35	5	88	7

Таблица 2

Сравнительные противокоррозионные свойства предлагаемого пигмента и прототипа

№ примера	Экспозиция											
	5 ч			24 ч			5 сут.			12 сут.		
	электрохимический потенциал, мВ	ток коррозии, мкА	коррозионное торможение, Ом	электрохимический потенциал, мВ	ток коррозии, мкА	коррозионное торможение, Ом	электрохимический потенциал, мВ	ток коррозии, мкА	коррозионное торможение, Ом	электрохимический потенциал, мВ	ток коррозии, мкА	коррозионное торможение, Ом
1	300	8,32	36	270	7,52	36	260	7,21	36	250	7,10	36
2	290	7,21	40	250	6,30	40	240	6,02	40	240	5,93	40
3	310	8,57	36	290	8,20	35	285	7,52	38	280	7,41	38
прототип	384,7-372,4	-	-	393,8-383,7	-	-	412,6-402,1	-	-	527,2-579,8		

ВУ 20927 С1 2017.04.30

Предлагаемое изобретение может быть использовано на ОАО "Можелит" (г. Могилев), в котором ведется переработка костей животных, и в ОАО "Минский лакокрасочный завод" и "Лидский лакокрасочный завод", использующие импортные противокоррозионные пигменты для изготовления противокоррозионных грунтовок. Пигмент нетоксичен и может применяться в составе органорастворимых и воднодисперсионных материалов, а также для изготовления противокоррозионных грунтовок на основе алкидных, эпоксидных, фенольных, акриловых и других пленкообразователей. Пигмент может добавляться в рецептуры декоративных эмалей для получения лакокрасочных покрытий с высокими водо- и атмосферостойкостью. Обладая низкой красящей способностью и укрывистостью, пигмент не оказывает существенного изменения на цвет покрытий, что позволяет легко колеровать лакокрасочные материалы.

Источники информации:

1. Патент РФ 2151157, МПК С 09С 1/02, С 09С 1/34, 2000.
2. Патент РФ 2302437, МПК С 09С 1/02, С 09С 1/34, С 01В 25/32, 2007.
3. Патент РФ 2237073, МПК⁷ С1 С 09С 1/00, С 09С 1/02, С 09D 5/08, 2004 (прототип).