



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

204 748

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 23 07 79

(21) PV 5127-79

(51) Int. Cl.³ C 23 F 9/00

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 07 83

(75)

Autor vynálezu SALKO ĽUDOVÍT ing., KEKEŇÁK JÁN ing., BRATISLAVA a
ČERNIAŇSKÝ LADISLAV ing., ŽILINA

(54) Zmes zabráňujúca korózii

1

Vynález sa vzťahuje na zmes zabráňujúcu korózii a hrdzaveniu, vhodnú na ochranu kovových i nekovových povrchov proti účinkom vody, roztokov elektrolytov, atmosféry, korozívnych plynov a kvapalín. Zmesi podľa tohto vynálezu odstraňujú korózne-agresívne nečistoty z chránených povrchov a vytvárajú na povrchoch ochranný film, ktorý sa dá snadno odstrániť ropnými alebo inými organickými rozpúšťadlami, prípadne môže byť znášavý s používanými mazadlami a môže mať i dobré mazacie vlastnosti.

Vlhkosť, vodné roztoky, oleje s obsahom vody, korózne kvapaliny a plyny môžu spôsobiť rôzne poškodenia povrchov kovových i nekovových ako koróziu, jamkovú koróziu, hrdzavenie, zmatnenie a podobne. Koróziou sa poškodzuje nielen vzhľad povrchov ale i funkčné vlastnosti a pevnosť súčiastok alebo zariadení a skracuje sa ich doba životnosti. Sploštiny korózie, napríklad odlúpené častice hrdze, môže spôsobiť ďalšie ťažkosti a škody u zariadení ako znečistenie, zanášanie, upchanie, eróziu a pod.

Prostriedky, ktoré zabráňujú korózii a odstraňujú vodu a iné korózne-agresívne nečistoty z povrchov, sú obzvlášť výhodné na ochranu povrchov kovov pri spracovaní kovových materiálov za studena /napríklad plechov a pásov/, zvlášť ak sa kovový materiál pred spracovaním za studena bude po určitú dobu skladovať, ďalej na konzervovanie valivých ložísk o ich vyrobení, na konzervovanie prístrojov, strojov, nádrží, zariadení atď.

204 748

Podľa všeobecných požiadaviek prostriedky zabráňujúce korózii musia pôsobiť rýchle a zároveň dostatočne dlhodobe, musia vytvárať na chránenom povrchu jednotný a rovnomerný film, ktorý má dostatočne veľkú príľnavosť k povrchu a dostatočne veľkú odolnosť voči korózii prostredia, ktorý sa nemieša s vodou, ale ju účinne vytlačuje z povrchu, ktorý nereaguje s chráneným povrchom a v prípade, keď je to účelné, film konzervačného prostriedku má mať i mazacie vlastnosti. Ďalej sa žiada, aby ochranný film bol buď ľahko odstrániteľný lacným rozpúšťadlom, napríklad ropným, alebo aby bol znášavlivý so schváleným mazadlom, s ktorým bude povrch v styku a potom odstránenie ochranného filmu z povrchu nie je potrebné. Jeden prípravok nevyhovuje všetkým nárokom kladeným na konzervačné prostriedky zabráňujúce korózii a hrdzaveniu. Preto zloženie prípravku musí byť prispôbené účelu jeho použitia. Zloženie prostriedkov zabráňujúcich korózii predstavuje náročný problém, ktorý nie je po stránke teoretickej úplne zvládnutý. Tieto prostriedky bývajú spravidla vyvinuté empiricky, pričom nie je vždy isté, či bolo dosiahnuté najlepšie riešenie.

Jestvuje veľký počet patentov na prostriedky, zabráňujúce korózii a hrdzaveniu, avšak len veľmi malý počet z nich sa úspešne ujal v praxi. Zmesi k zabráneniu korózii a hrdzaveniu podľa tohoto vynálezu vykázali rovnocenný a lepší funkčný účinok oproti známym protikoróznym prostriedkom a oproti renomovaným trhovým výrobkom pri zrovnávanom hodnotení na plošných ložiskách a na ocelových ložiskách s mosadznou klieťkou /pozri príklady 1 a 2/.

Zmes na zabránenie korózii a hrdzaveniu podľa tohto vynálezu pozostáva v podstate z 20 až 98 % hmotnostných základnej hydrofóbnej zložky, ktorú tvorí uhľovodíková a/alebo ropná frakcia, destilujúca pred frakciou mazacích olejov, s počiatočným bodom varu najmenej 80 °C /ako napríklad benzín, petrolej, motorová nafta/ a/alebo esterový olej, z 0,1 až 25 % hmotnostných, s výhodou 0,1 až 10 % hmotnostných olejorozpustnej polymérnej zahusťujúcej prísady /zlepšovateľ viskozitného indexu oleja/ ako napr. polyetylén, polypropylén /i ataktický/, polybutylén, polyizobutylén, kopolymér styrénu a izoprénu, kopolymér styrénu a butadiénu, latex, polymetakrylátové prísady a podobne, z 0,01 až 15 % hmotnostných, s výhodou 0,2 až 1,0 % hmotnostných antioxičnej prísady alkylfenolátového alebo alkylfenolového typu, s výhodou tienový alkylfenol, s počtom alkylových uhlíkov 1 až 24 ako napríklad 2,6-diterciárbutyl-4-metylfenol, z 0,01 až 15 % hmotnostných, s výhodou 0,2 až 1,5 % hmotnostných alkylamínov a/alebo arylamínov a/alebo alkanolamínov alebo ich mydiel ako napríklad dodecylamín, oktaedecylamín, cyklohexylamín, mono-, di-, tri-etanolamín, z 0,01 až 20 % hmotnostných, s výhodou 1 až 5 % hmotnostných /počítané na účinnú látku/ ropných a/alebo syntetických sulfonátov amonných, kovov alkalických a kovov alkalických zemín, bázičých alebo s výhodou neutrálnych, odvodených od monosulfokyselín s priemernou molekulovou hmotnosťou najmenej 320, s výhodou najmenej 430, z 0,01 až 20 % hmotnostných, s výhodou 2 až 8 % hmotnostných /počítané na účinnú látku/ alkylsalicylátov kovov alkalických zemín, bázičých alebo s výhodou neutrálnych, s priemernou molekulovou hmotnosťou 600 až 1000, z 0,01 až 70 % hmotnostných, s výhodou 10 až 50 %

hmotnostných, olejov rastlinného alebo živočíšneho pôvodu, fúkaných alebo kondenzovaných s etylénoxidom ako napríklad olej ľanový, repkový, kukuričný, slnečnicový, ricínový, olivový, palmový, bavlníkový, borovicový, talový, kokosový, sojový, rybí, spermový, tulení, lanolín a podobne. Ďalej zmes môže obsahovať ropný mazací olej a/alebo petrolátum v množstve 0,01 až 90 % hmotnostných, s výhodou 10 až 50 % hmotnostných, počítané na základnú hydrofóbnu zložku, 0,01 až 15 % hmotnostných, s výhodou 1 až 5 % hmotnostných sukcinimidovej a/alebo bisukcinimidovej prísady, organickú kyselinu ako napr. kyselina salicylová, kyselina benzoová a podobne v množstve odpovedajúcom molárnemu pomeru $-COOH$ skupín kyseliny k voľným $-NH_2$ skupinám aminor a alkanolaminov nachádzajúcich sa v zmesi 0,01 až 2, s výhodou 1, 0,001 až 4 % hmotnostné, s výhodou 0,1 až 0,1 % hmotnostných silikónového oleja.

Do zmesi k zabráneniu korózií a hrdzaveniu podľa tohto vynálezu sa môžu použiť nielen čisté ropné frakcie ale i frakcie upravené na ropné výrobky ako najmä motorová nafta a mazací olej, obsahujúce bežne používané prísady ako napr. prísady znižujúce bod tuhnutia a bod filtrovateľnosti, prísady protipenové, prísady upravujúce farbu alebo zápach, prísady biocídne a antistatické a podobne.

Skúškami uvedenými v príkladoch 1 a 2 a ďalšími skúškami sa potvrdilo, že zmesi pripravené podľa tohto vynálezu majú veľmi dobré ochranné vlastnosti proti korózií a hrdzaveniu a sú vhodné na konzerváciu plechov ďalej spracovávaných za studena, na konzerváciu, i dlhodobú, valivých ložísk po ich vyrobení, plnooceľových a so súčiastami z farebných kovov ako hliník, mosadz, bronz a na iné kovové výrobky.

Zmesi na zabránenie korózií, pripravené podľa tohto vynálezu, odstraňujú aktívne nečistoty z chráneného povrchu a vytvárajú na ňom prilnavý nepriepustný film, ktorý odstraňuje vodu, je odolný voči vode a kyseline, nereaguje chemicky s povrchom a nemá ani škodlivý vplyv na chránený povrch, pričom sa u tohoto filmu neprejavuje narušenie ani pri zvýšených teplotách a v prípade potreby sa dá z povrchu snadno odstrániť. Ďalej tento vynález dáva možnosť pripraviť zmesi, ktorých filmy vytvorené na kovových povrchoch nie sú škodlivé voči produktom a ich funkčnej účinnosti, s ktorými filmy prichádzajú do styku ako sú napr. mazadlá, hydraulické kvapaliny, chladiace prostriedky atď. Predložený vynález umožňuje pripraviť konzervačné zmesi, ktorých ochranný film má súčasne mazacie vlastnosti. Vynález zahŕňa i prípravu ochranných konzervačných prostriedkov, ktoré vytvárajú na kovovom povrchu ochranný film, ktorý sa rýchlo mieša s ropnými frakciami a s produktami na báze ropy, alebo so syntetickými uhľovodíkmi, napríklad s mazacími olejmi, pričom pôvodný ochranný film možno buď vopred snadno z povrchu odstrániť, alebo ako znášavlivý s ďalej používaným mazadlom na povrchu ponechať.

Pri príprave zmesi podľa tohto vynálezu sa odporúča postupovať tak, najmä v prípade použitia beztlakovej zmešovacej nádoby, že sa najprv pridávajú zložky s bodom varu vyšším ako je teplota potrebná na zabezpečenie kvapalného skupenstva zložky s najvyšším bodom topenia a po ich dôkladnom premiešaní pri zvýšenej teplote sa zmes ochladí na teplotu nižšiu ako je bod varu zložky s najnižším bodom varu a pridávajú sa ostatné zložky.

204 748

Príklad 1

Do zmiešavacej nádoby sa pridá 80 hmotnostných dielov roztaveného ataktického polypropylénu, 25 hmotnostných dielov selektívne rafinovaného ropného oleja o viskozite $8,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} / 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 80 hmotnostných dielov 35%-ného olejového koncentrátu ropného sulfonátu horečnatého o priemernej molekulovej hmotnosti 1020, s celkovým číslom bázicity 12 mgKOH/g, 60 hmotnostných dielov 55%-ného olejového koncentrátu alkylsalicylátu vápenatého neutrálneho o priemernej molekulovej hmotnosti 770, 30 hmotnostných dielov sukcinimidovej prísady, 210 hmotnostných dielov odolejovaného petroláta. Po dôkladnom premiešaní zmesi pri teplote 120 až 140 $^\circ\text{C}$ sa zníži teplota zmesi na cca 90 až 95 $^\circ\text{C}$ a pridá sa opatrne za intenzívneho miešania 1 hmotnostný diel latexu v rozpúšťadle. Potom sa teplota zmesi znovu zvýši nad 100 $^\circ\text{C}$, do cca 120 až 130 $^\circ\text{C}$. Po odstránení rozpúšťadla latexu sa zmes ochladí pod 80 $^\circ\text{C}$, na cca 60 až 70 $^\circ\text{C}$, a pridá sa 480 hmotnostných dielov petrolejovej frakcie 180/240, 6 hmotnostných dielov 2,6-diterciárbutyl-4-metylfenolu, 0,1 hmotnostného dielu silikónového oleja. Zmes sa dôkladne zhomogenizuje a teplá sa vypúšťa cez filtračné zariadenie /napr. kalolis/ do obalov /oceľových pozinkovaných sudov a pod./.

Pripravená zmes sa hodnotila ako konzervačný olej pre novovyrobené valivé ložiská štandardne používanou skúškou, za sťažených klimatických podmienok, vo vlhkostnej komore typu Feutron 3001 nasledovne.

a/ Celooceľové valivé ložiská tprn 6205 /5 kusov/ sa nakonzervovali ponorením do konzervačného oleja na dobu 2 minúty, pri teplote 30 $^\circ\text{C}$. Nakonzervované ložiská po odkvapaní oleja sa zabalili do fóliového obalu, potom do krabičky a uložili sa do klimatizačnej komory Feutron 3001. V priebehu 24 hodinového cyklu sa relatívne vlhkosť a teplota v komore menili nasledovne :

relatívna vlhkosť : 18 h 90 % ± 5 %

4 h prechod na relatívnu vlhkosť 100 %

2 h 100 %

teplota : 16 h 38 $^\circ\text{C}$ ± 2 $^\circ\text{C}$

4 h prechod na teplotu 26 $^\circ\text{C}$

4 h 26 $^\circ\text{C}$ ± 2 $^\circ\text{C}$.

Po 12 týždňoch trvania skúšky v klimatizačnej komore sa ložiská vyhodnotili s nasledovnými výsledkami : všetky ložiská bez korózie, premastenie obalu vyhovujúce, hlučnosť ložiska vyhovujúca.

Renomovaný trhový konzervačný olej, paralelne skúšaný za týchže podmienok, poskytol horší výsledok, s objavením sa niekoľkých korózných bodov na skúšobných ložiskách. Známý konzervačný olej, paralelne skúšaný za rovnakých podmienok poskytol horší výsledok, spočívajúci vo väčšej hlučnosti ložísk a vo väčšom premastení obalu.

b/ Oceľové valivé ložiská s mosadznou klietkou tprn 6023, 5 kusov, sa nakonzervovali pripraveným konzervačným olejom a podrobili sa skúške v klimatizačnej komore Feutron 3001 za podmienok ako pod a/. Po 6 týždňoch trvania skúšok v klimatizačnej komore sa ložiská vyhodnotili nasledovne : všetky ložiská bez korózie, obal napremastený.

Známy konzervačný olej, paralelne skúšaný za rovnakých podmienok, poskytol horší výsledok, s väčším premastením obalu.

Príklad 2

Do homogenizačnej nádoby sa predloží 85 hmotnostných dielov 32%-ného olejového koncentrátu ropného sulfonátu vápenatého o priemernej molekulovej hmotnosti 980, s celkovým číslom bážicity 10 mg KOH/g, 60 hmotnostných dielov 50%-ného olejového koncentrátu alkylsalicylátu vápenatého neutrálneho o priemernej molekulovej hmotnosti 760, 4 hmotnostné diely 2,6-diterciárbutyl-4-metylfenolu, 600 hmotnostných dielov lanolínu, 0,5 hmotnostného dielu latexu v rozpúšťadle. Zmes sa za účinného miešania dôkladne zhomogenizuje pri teplote 80 °C. Potom sa teplota postupne zvýši na 120 až 130 °C, aby sa odstránilo rozpúšťadlo latexu a prípadne prítomná vlhkosť pochádzajúca z iných surovín. Na to sa zmes ochladí na 80 °C, pridá sa 310 hmotnostných dielov petrolejovej frakcie 177/250, 3 hmotnostné diely okta decylamínu, 12,2 hmotnostného dielu kyseliny salicylovej, 0,05 hmotnostného dielu silikónového oleja a znovu sa dôkladne premieša pri teplote cca 85 až 90 °C. Potom sa zmes za tepla prefiltruje a filtrát predstavuje konečný produkt.

Pripravená zmes sa hodnotila ako konzervačný olej pre novovyrobené valivé ložiská rovnakými postupmi ako v príklade 1 bod a/ a b/. Zároveň sa paralelne hodnotili za rovnakých podmienok dva známe trhové konzervačné oleje. Výsledky hodnotenia všetkých troch konzervačných olejov sa dosiahli v rámci prípustných odchýlok prakticky rovnaké ako v príklade 1.

Uvedené príklady neobmedzujú predmet vynálezu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Zmes zabráňujúca korózii a hrdzaveniu vyznačená tým, že pozostáva z 20 až 98 % hmotnostných základnej hydrofóbnej zložky, ktorú tvorí uhľovodíková a/alebo ropná frakcia, destilujúca pred frakciou mazacích olejov, s počiatočným bodom varu najmenej 80 °C a/alebo esterový olej, z 0,01 až 25 % hmotnostných olejorozpustnej polymérnej prísady ako napríklad polyetylén, polypropylén, polybutylén, polyizobutylén, kopolymér styrénu a izoprénu, kopolymér styrénu a butadiénu, polymetakrylátové prísady, latex, z 0,01 až 15 % hmotnostných antioxidačnej prísady alkylfenolátovej a/alebo alkylfenolovej, s výhodou tienený alkylfenol ako napríklad 2,6-diterciárbutyl-4-metylfenol, s počtom alkylových uhlíkov 1 až 24, z 0,01 až 10 % hmotnostných alkylamínu a/alebo arylamínu a/alebo alkanolamínu alebo mydiel alkanolamínov ako napríklad dodecylamín, okta decylamín, cyklohexylamín, mono-, di-, tri-etanolamín, z 0,01 až 20 % hmotnostných ropných a/alebo syntetických sulfonátov amonných, kovov alkalických a kovov alkalických zemín bážických, alebo s výhodou neutrálnych, odvodených od monosulfokyselín s priemernou molekulovou hmotnosťou najmenej 320, z 0,01 až 20 % hmotnostných alkylsalicylátov kovov alkalických

204 748

zemín s priemernou molekulovou hmotnosťou 600 až 1000, z 0,01 až 70 % hmotnostných olejov rastlinného alebo živočíšneho pôvodu, fúkaných alebo kondenzovaných s etylénoxidom, ako napr. olej ľanový, repkový, kukuričný, slnečnicový, ricínový, olivový, palmový, bavlníkový, borovicový, talový, kokosový, sojový, rybí, spermový, tulení, lanolín.

2. Zmes podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že môže obsahovať ropný mazací olej a/alebo petrolátum v množstve 0,01 až 90 % hmotnostných, počítané na základnú hydrofóbnu zložku.

3. Zmes podľa bodov 1 a 2, vyznačujúca sa tým, že môže obsahovať 0,01 až 15% hmotnostných sukcinimidovej a/alebo bissukcinimidovej prísady.

4. Zmes podľa bodov 1, 2 a 3, vyznačujúca sa tým, že môže obsahovať organickú kyselinu ako napríklad kyselinu benzoovú, kyselinu salicylovú, pridanú v množstve odpovedajúcom molárnemu pomeru jej $-COOH$ skupín ku $-NH_2$ skupinám amínov a alkanolamínov 0,01 až 2, s výhodou 1.