

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

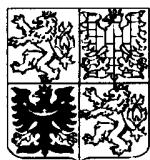
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**1462-97**

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 05. 97**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**  
(Věstník č. 3/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 23 F 11/00**  
**B 65 D 81/26**

(71) Přihlášovatel:

VOJENSKÝ TECHNICKÝ ÚSTAV OCHRANY,  
Brno, CZ;  
POLYMER INSTITUTE BRNO SPOL. S.R.O.,  
Brno, CZ;

(72) Původce:

Tulka Jaromír Ing. CSc., Brno, CZ;  
Jančová Eva Mgr., Brno, CZ;  
Pác Jiří Ing. CSc., Brno, CZ;  
Sedlář Jiří Ing. CSc., Brno, CZ;

(74) Zástupce:

Polymer Institute Brno, Tkalcovská 2, Brno,  
65649;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Koncentrát směsného inhibitoru koroze  
kovů pro plastové obalové materiály**

(57) Anotace:

Koncentrát směsného inhibitoru koroze kovů pro plastové obalové materiály obsahuje od 7,9 do 38,3 hmotn. dílů solí, nebo směsi zvolených ze solí amonných, alkalických kovů a alkalických zemin odvozených od kyseliny benzoové a/nebo kyseliny disitě, od 0,65 do 19 hmotn. dílů 1,3-benzodiazolu  $C_7H_6N_2$  a/nebo jeho 1-methylderivátu, od 0,001 do 7,5 hmotn. dílů 1,2,3-benzotriazolu  $C_6H_5N_3$  a od 41 do 435 hmotn. dílů polymerního nosiče. Koncentrát může dále obsahovat 0,001 až 1 % hmotn. zpracovatelských stabilizátorů na bázi stericky bráněných fenolů nebo jejich směsí s estery kyseliny fosforité a/nebo kyseliny thiodipropinové.

CZ 1462-97 A3

## Koncentrát směsného inhibitoru koroze kovů pro plastové obalové materiály

### Oblast techniky

Vynález se týká aditivního koncentrátu směsného kontaktně-vypařovacího inhibitoru koroze železa, hliníku a slitin těchto kovů pro plastové obalové materiály.

### Dosavadní stav techniky

Vliv koroze, probíhající v přibližně neutrálním vodném prostředí, především v atmosférických podmínkách, je u výrobků <sup>ze</sup> železa, hliníku a slitin těchto kovů značně nepříznivý, neboť na jejich povrchu dochází k tvorbě korozních produktů, které povrch znehodnocují funkčně i vzhledově. Ke snížení nebo úplnému vyloučení těchto negativních jevů se užívá u výrobků řady metod a prostředků ochrany proti korozi, z nichž velký význam má použití ochranných obalových materiálů s obsahem inhibitorů koroze kovů, především plastových fólií, pěn a profilů.

Převážná část známých plastových obalových materiálů s kontaktním a/nebo vypařovacím inhibitorem koroze se sice vyznačuje dostatečnou inhibiční účinností, avšak pouze v případech krátkodobé ochrany ocelových povrchů (US patent 3967926-1976, US patent 4290912-1981). Je to dáno především tím, že základní inhibiční složkou je podle uvedených pramenů anion kyseliny dusité nebo primární amin s účinkem pouze pro železné kovy a inhibiční složka je do obalového materiálu aplikována na pórovitém nosiči. Navíc převážná část známých plastových obalových materiálů s kontaktním a/nebo vypařovacím inhibitorem koroze obsahuje organické soli kyseliny dusité (patent US 5332523), zejména dusitan dicyklohexylaminu (patent US 5422187-1995, patent JP 63210285-1988 aj.), nebo organické soli kyseliny chromové, zejména chroman cyklohexylaminu a chroman dicyklohexylaminu (patent US 4275835-1981), které lze v průmyslovém měřítku využívat pouze omezeně pro jejich hygienickou závadnost. CS AO 223373 chrání antikorozi materiál, obsahující směs anorganických benzoanů s benztriazolem.

### Podstata vynálezu

Podstata aditivního koncentráту směsného kontaktně-vypařovacího inhibitoru koroze železa, hliníku a slitin těchto kovů spočívá podle vynálezu v tom, že aditivní koncentrát obsahuje od 7,9 do 38,3 hmot. dílů soli nebo směsi solí kyseliny benzoové a/nebo kyseliny dusité, od 0,65 do 19 hmot. dílů 1,3-benzodiazolu  $C_7H_6N_2$  a/nebo jeho 1-metylderivátu, od 0,001 do 7,5 hmot. dílů 1,2,3-benzotriazolu  $C_6H_5N_3$  a od 41 do 435 hmot. dílů polymerního nosiče.

Solí nebo směsi solí kyseliny benzoové a/nebo kyseliny dusité se podle vynálezu rozumí soli nebo směsi solí alkalických kovů (přednostně benzoanu, resp. dusitanu sodného), dále soli alkalických zemin (přednostně benzoanu, resp. dusitanu vápenatého) a/nebo soli nebo směsi solí amonných.

Polymerním nosičem podle vynálezu se rozumí polyetylén a kopolymer etylénu s vyššími  $\alpha$ -olefiny v oboru hustot  $860-967 \text{ kg/m}^3$ , kopolymery etylénu s vinylacetátem nebo s  $C_1-C_4$  alkylestery kyseliny akrylové nebo methakrylové s obsahem komonomeru 0,5 až 40% hmot., dále polypropylén, kopolymer propylénu s etylénem a/nebo s vyššími  $C_4$  až  $C_8$   $\alpha$ -olefiny s obsahem komonomeru 0,1 - 10% hmot. dílů. Polymerním nosičem mohou být i směsi dříve uvedených polymerů.

Pokud se v případě aditivního koncentrátu použije polymerní nosič bez zpracovatelských stabilizátorů, je nutné je přidat. Použije se běžných stabilizátorů, např. stericky bráněných fenolů, jako je Irganox 1010, nebo esterů kyseliny fosforité, jako je Irganox 168, nebo esterů kyseliny thiodipropionové, jako je Irganox PS 802, vše výrobky firmy Ciba.

Předmětem vynálezu je i nalezení optimálního obsahu aditivního koncentrátu směsného inhibitoru v plastových obalových materiálech. V tomto případě obsahuje obalový materiál od 1 do 25 hmot. %, s výhodou 3 až 8 hmot. % aditivního koncentrátu a zbytek tvoří ochranný obalový materiál, například polyetylén, polypropylén apod.

Aditivní koncentrát ve formě granulí se homogenně smíchá se základním polymerem a z této směsi se vyrábí fólie běžným způsobem.

Aditivní koncentrát směsného kontaktně-vypařovacího inhibitoru podle vynálezu vykazuje velmi dobrou snášenlivost s plastovými obalovými materiály, vysokou inhibiční

účinnost proti korozi železa, hliníku a slitin těchto kovů s jinými kovy či prvky a dostatečnou těkavost i za nízkých teplot. Současně aditivní koncentrát neobsahuje sloučeniny chromu a dicyklohexylaminu jako karcinogenní látky a je tudíž z hlediska hygienického mnohem výhodnější.

### Příklady provedení vynálezu

Tabulka 1 uvádí tři příklady (A,B,C) složení aditivního koncentrátu směsného kontaktně-vypařovacího inhibitoru koroze železa, hliníku a slitin těchto kovů podle vynálezu :

| Složky aditivního koncentrátu<br>směsného kontaktně-vypař. inhibitoru | hmot.díly složek |      |       |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------|------|-------|
|                                                                       | příklad          |      |       |
|                                                                       | A                | B    | C     |
| benzoan amonný                                                        | 12,0             | -    | -     |
| benzoan sodný                                                         | 14,6             | 31,0 | -     |
| dusitan sodný                                                         | -                | 7,0  | 28,1  |
| 1,3-benzodiazol                                                       | 11,1             | 8,4  | 1,3   |
| 1-metyl-1,3-benzodiazol                                               | -                | 4,7  | 16,3  |
| 1,2,3-benzotriazol                                                    | 0,03             | 2,8  | 0,8   |
| polypropylén                                                          | 62,3             | -    | -     |
| polyetylén                                                            | -                | 87,7 | 186,8 |
| etylén-vinylacetát kopolymer (EVA)                                    | -                | -    | 20,0  |

### Příklad 1

Aditivní koncentrát, obsahující 12,0 hmot. dílů benzoanu amonného, 14,6 hmot. dílů benzoanu sodného, 11,1 hmot. dílů 1,3-benzodiazolu, 0,03 hmot. dílů 1,2,3-benzotriazolu a 62,3 hmot.dílů polypropylénu o indexu toku taveniny 4,8 g/10min při 21,2 N a 230°C podle příkladu A v tabulce 1 byl v množství 3 <sup>% hmot.</sup> hmotn.% vyloužen ve vodném roztoku c (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,005 mol.l<sup>-1</sup> a u výluhu hodnocena ochranná účinnost. Elektrochemickým měřením korozního systému nízkouhlikové oceli ČSN 41 1373 a přibližně neutrálního vodného prostředí - c (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,005 mol.l<sup>-1</sup> - byl zjištěn u výluhu koeficient inhibice pro uvedený příklad složení aditivního koncentrátu inhibitoru. Koeficient inhibice, který je vyjádřen poměrem střední snížené rychlosti korozního děje v přítomnosti inhibitoru ke střední nesnížené rychlosti

korozí v přibližně neutrálním vodném prostředí u oceli ČSN 41 1373 se pro všechny uvedené příklady složení inhibitoru pohyboval v rozmezí od 0,91 do 0,94.

#### Příklad 2

Aditivní koncentrát, obsahující 31 hmotn. dílů benzoanu sodného, 7,0 hmot. dílů dusitanu sodného, 8,4 hmot. dílů 1,3-benzodiazolu, 4,7 hmot. dílů 1-metyl-1,3-benzodiazolu, 2,8 hmot. dílů 1,2,3-benzotriazolu a 87,7 hmot. dílů nízkohustotního polyetylénu o indexu toku taveniny 20 g/10min při 21,2 N, 190°C podle příkladu B v tabulce 1 byl použit pro přípravu ochranné polyetylenové fólie, vyrobené z nízkohustotního rozvětveného polyetylénu o indexu toku taveniny 0,3 g/10min při 21,2 N, 190°C (ČSN 640861).

Do zhotovené fólie o tloušťce 90 μm s plošnou hmotností inhibiční báze 6,8 g.m<sup>-2</sup> byly vloženy vzorky oceli ČSN 41 1373 a hliníku 99,8 s leštěným povrchem. Po vodotěsné úpravě spojů byly zabalené vzorky zkoušeny podle DIN 50017 metoda KFW (1 cykl - 8h, 40°C, 100% <sup>relativní vlhkost</sup> <sup>n.v.</sup> 16h 18 až 28°C, < 75% ~~RY~~).

Po 18 zkušebních cyklech byly vzorky, chráněné ochrannou polyetylenovou fólií se směsným kontaktně-vypařovacím inhibitorem, bez korozního napadení, kdežto vzorky, chráněné polyetylenovou fólií bez úpravy aditivním koncentrátem, vykazovaly již po 3 cyklech vznik rzi na oceli a tmavnutí povrchu hliníku.

#### Příklad 3

Aditivní koncentrát, obsahující 28,1 hmot. dílů dusitanu sodného, 1,3 hmot. dílu 1,3-benzodiazolu, 16,3 hmot. dílů 1-methyl-1,3-benzodiazolu, 0,8 hmot. dílu 1,2,3-benzotriazolu, 186,8 hmot. dílů nízkohustotního polyetylénu o indexu toku taveniny 20 g/10min při 21,2 N, 190°C a 20,0 hmot. dílů kopolymeru ethylen-vinylacetát s obsahem vinylacetátu 14% hmot. a indexu toku taveniny 5,0 g/10min při 21,2 N a 190°C, byl v množství 8,5% hmot. přidán k rozvětvenému polyetylénu o indexu toku taveniny 0,3 g/10min. Technologii extruzního vyfukování byla vyrobena tubulární fólie. Do zhotovené fólie byly vloženy vzorky oceli a hliníku způsobem, popsáním v příkladu 2, a zkoušeny podle DIN 50017 metodou KFW.

Po 25 zkušebních cyklech byly vzorky, chráněné ochrannou polyetylenovou fólií se směsným inhibitorem, bez korozního napadení, kdežto vzorky, chráněné polyetylenovou fólií

bez úpravy aditivním koncentrátem, vykazovaly již po 3 cyklech vznik rzi na oceli a tmavnutí povrchu hliníku.

#### Průmyslová využitelnost

Ochranné obalové materiály s obsahem aditivního koncentrátu podle vynálezu lze použít k ochraně veškerých výrobků ze železných a hliníkových materiálů před korozi ve všech způsobech použití, jež byly uvedeny, zejména k dočasné ochraně strojírenských a jiných výrobků při výrobě, přepravě a skladování. Ochranné obalové materiály se aplikují ve formě fólií, fixačních ochranných pěn nebo jiných vhodných plastových obalových emitorovacích materiálů. Ochranné obalové fóliové materiály se využívají tak, aby jejich vzdálenost od chráněného povrchu nepřesáhla 15 až 30 cm, pěny a jiné plastové emitory se aplikují do ochranných obalů v množství, zabezpečujícím koncentraci směsného kontaktně-vypařovacího inhibitoru koroze min. 1g na 12 až 28 dm<sup>3</sup> vnitřního mikroklimatu.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Koncentrát směsného inhibitoru koroze kovů pro plastové obalové materiály, vyznačující se tím, že obsahuje od 7,9 do 38,3 hmot. dílů soli, nebo směsi solí, zvolených ze solí amonných, alkalických kovů a alkalických zemin, odvozených od kyseliny benzoové a/nebo kyseliny dusité, od 0,65 do 19 hmot. dílů 1,3-benzodiazolu  $C_7H_6N_2$  a/nebo jeho 1-methylderivátu, od 0,001 do 7,5 hmot. dílů 1,2,3-benzotriazolu  $C_6H_3N_3$  a od 41 do 435 hmot. dílů polymerního nosiče.
2. Koncentrát směsného inhibitoru koroze kovů pro plastové obalové materiály dle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje 0,001 až 1% <sup>hmot.</sup> ~~hm.~~ zpracovatelských stabilizátorů na bázi stericky bráněných fenolů nebo jejich směsi s estery kyseliny fosforité a/nebo kyseliny thiodipropionové.