



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263485

(11) B<sub>1</sub>

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 L 23/06

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 01.07.85  
(21) PV 4851-85.M  
(89) 1086772, 15.03.82, SU

(40) Zveřejněno 15.02.88  
(45) Vydáno 20.12.89

(75)  
Autor vynálezu

GOLDADE VIKTOR ANTONOVIČ,  
NEVEROV ALEXANDR SERGEJEVIČ,  
PINČUK LEONID SEMENOVICH,  
LVOV ALEXANDR ALEXANDROVIČ,  
PARKALOV VIKTOR PAVLOVIČ,  
ZOLOTOVICKIJ JAKOV MOISEJEVIČ, GOMEL (SU)

(54)

Kompozice protikorozního prvku

Řešení se týká oblasti vytvoření prostředků protikorozní ochrany kovů, přesněji, kompozice protikorozního prvku, který může být využit při technologii konzervování a balení. Účelem je zlepšení protikorozních vlastností prvku. Protikorozní prvek se skládá z polyethylenu, těkavého inhibitoru koroze, který je směsí vápenaté soli kyselého ropného gudronu a kvarterní amonné soli ve vzájemném poměru 3 : 1, a přísady, vybrané ze skupiny, skládající se z minerálního oleje, nitrovaného oleje, neutralizovaného hydroxidem vápenatým a obsahujícího stearin, kondenzačního produktu anhydridu kyseliny alkylnyljantarové a močoviny, sulfonovaný olej neutralizovaný močovinou. Vzájemný poměr uvedených složek v kompozici protikorozního prvku je následující, hmotnostní %: polyethylen - 25 - 40, směs vápnikové soli kyselého ropného gudronu a kvarterní soli amonia je 30 - 50, přísada - 20 - 45.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 15.03.82

Заявка № 3408311/23-05

МКИ<sup>3</sup> C 08 L 23/06, B 65 D 81/26

Авторы: В.А.Гольдаде, А.С.Неверов, Л.С.Пинчук, А.А.Львов, В.П.Паркалов  
и Я.М. Золотовицкий.

Заявитель: Институт механики металлополимерных систем АН БССР и Специальное  
конструкторско-технологическое бюро аналитического приборостроения

Название изобретения: Состав противокоррозионного элемента

СОСТАВ ПРОТИВКОРРОЗИОННОГО ЭЛЕМЕНТА

Изобретение относится к области создания средств противокоррозионной защиты металлов с помощью веществ, химически подавляющих коррозию, то есть ингибиторов коррозии, и может быть использовано в технологии консервации и упаковки.

Известен состав барьерной упаковки на основе полиэтилена в виде пленки, пропитанной летучими ингибиторами коррозии. При герметизации металлических изделий с помощью таких составов внутри упаковки создается защитная атмосфера, неблагоприятная для протекания коррозии (1).

Существенным недостатком этого состава является невозможность длительного хранения противокоррозионных элементов вследствие преждевременного улетучивания ингибитора.

Известны составы противокоррозионных элементов на основе полиэтилена, содержащие маслорастворимые ингибиторы коррозии, выбранные из группы, включающей нитрованное масло, нейтрализованное гидроокисью кальция и содержащее стеарин; продукт конденсации элкенлиянтарного ангидрида и мочевины; продукт нейтрализации сульфированного масла мочевиной (2).

Недостаток таких составов заключается в том, что они могут защищать только те поверхности металлических деталей, которые находятся в механическом контакте с элементами на основе составов.

Наиболее близким к предложенному по технической сущности и достигаемому результату является состав противокоррозионного элемента, содержащий полиэтилен и летучий ингибитор коррозии, представляющий собой смесь солей:  $\alpha$ -дициклогексилamina, нитрита  $\beta$ -циклогексиламмония, нитрозодициклогексилamina (3).

Недостаток прототипа состоит в невысоком уровне противокоррозионных свойств вследствие улетучивания ингибитора при переработке состава и капсулирования большей части вводимого ингибитора в полиэтиленовой пленке.

Целью изобретения является улучшение противокоррозионных свойств элемента, предохраняющего металлические детали от коррозии.

Для достижения поставленной цели состав противокоррозионного элемента на основе полиэтилена и летучего ингибитора коррозии содержит в качестве летучего ингибитора коррозии смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония в соотношении 3:1 и дополнительно - добавку, выбранную из группы, включающей минеральное масло, нитрованное масло, нейтрлизованное гидроксидом кальция и содержащее стеарин, продукт конденсации алкилмалеинового ангидрида и мочевины, продукт нейтрализации сульфированного масла мочевиной. при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полиэтилен	25-40
смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония	30-50
добавка	20-45.

В качестве летучего ингибитора коррозии используется синергическая смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония, взятых в массовом соотношении 3:1. Высокие температуры плавления (разложения) и кипения компонентов смеси (таблицы 1 и 2) и сравнительно небольшое увеличение летучести смеси при нагревании позволяют перерабатывать предложенный состав на известном оборудовании для переработки пластмасс при стандартных режимах.

Таблица 1

Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ) плавления четвертичных солей аммония с общей формулой  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$

X	R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>			
	н-пропил	н-бутил	н-пентил	изопентил
J	280 (разложение)	147	135	147
Br	252	118	-	-
ClO <sub>4</sub>	238	214	118	119
NO <sub>3</sub>	260 (разложение)	121	116	132

Таблица 2  
Основные свойства кальциевой соли кислого гудрона нефти

С в о й с т в	Показатели свойств
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9 - 0,92
Вязкость кинематическая, сСт (100°С)	20
Температура вспышки в открытом тигле, °С	180
Температура застывания, °С	-12

В качестве добавки использованы минеральное масло, селективной очистки без присадок, являющееся пластификатором полиэтилена и растворителем летучего ингибитора коррозии, представляющего собой смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония, а также контактные масло-растворимые ингибиторы коррозии: нитрованное минеральное масло, нейтрлизованное гидроокисью кальция и содержащее стеарин; продукт конденсации алкенилантарного ангидрида и мочевины; продукт нейтрализации сульфированного масла мочевиной. Добавка выполняет в составе противокоррозионного элемента несколько функций:

1/ является пластификатором, образующим с полиэтиленом при нагревании коллоидный раствор, который в процессе кристаллизации превращается в студень;

2/ служит растворителем указанного выше летучего ингибитора коррозии, что позволяет ввести последний в состав полимерного композита;

3/ обеспечивает транспортирование летучего ингибитора коррозии из объема противокоррозионного элемента на его поверхность, так как студни обладают способностью к синерезису, то есть самопроизвольному отделению жидкой фазы.

Сочетание летучих и контактных ингибиторов коррозии позволяет увеличить степень противокоррозионной защиты металлических изделий путем приведения их в контакт с противокоррозионным элементом.

#### Пример 1

Для получения противокоррозионных элементов были приготовлены смеси (таблица 3), в состав которых входит полиэтилен высокой плотности, летучий ингибитор коррозии, представляющий собой смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония, добавка - минеральное масло селективной очистки без присадок (составы 4-7) или ингибитор коррозии, представляющий собой продукт конденсации алкенилантарного ангидрида и мочевины (составы 8-11). Сравнение проводилось с составом 12 (прототип), в который входили полиэтилен и летучий ингибитор коррозии - смесь  $\alpha$  - дициклогексил-амин, нитрита  $\beta$  - циклогексил-аммония и нитрозодициклогексил-амин. Из смесей изготавливали образцы в виде пленок толщиной 250 мкм. Определяли разрушающее напряжение  $\sigma$  при растяжении, среднюю интенсивность  $I$  испарения ингибитора за 2 месяца, потерю массы  $\Delta M$  стальных образцов, герметично упакованных в пленку, после выдержки в 1 н. растворе HCl в течение 2 месяцев. Результаты приведены в таблице 3.

Состав и основные свойства противокоррозионных элементов Таблица 3

№ состава	Содержание компонентов, мас. %			σ, МПа	I, г/(с·м <sup>2</sup> )	ΔM, г
	полиэтилен	ингибитор	добавка			
1	75	25	0	15	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-1}$
2	50	50	0	8,5	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$11 \cdot 10^{-4}$
3	25	75	0	4,2	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-4}$
4	50	25	25	7,5	$6,63 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
5	25	50	25	3,0	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
6	20	30	50	2,0	$8,82 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
7	40	30	30	3,7	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
8	50	25	25	10,1	$5,55 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-4}$
9	25	50	25	6,0	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
10	20	30	50	4,5	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
11	40	30	30	7,4	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
12	50	50	0	5,8	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$13 \cdot 10^{-4}$

Как видно из таблицы, у составов 1-3, не содержащих добавки, характеристики прочности, летучести и противокоррозионных свойств находятся на уровне прототипа (состав 12) или несколько выше. Составы 4-7, содержащие добавку, обладают примерно на порядок большей летучестью и значительно лучшими противокоррозионными свойствами, однако показатели прочности у них несколько ниже. Составы 8-11, в которых в качестве добавки использован контактный ингибитор коррозии, при одинаковой с составами 4-7 летучестью имеют более высокую прочность и противокоррозионные свойства. Полученные результаты свидетельствуют, что оптимальным сочетанием механических и противокоррозионных свойств, обеспечивающим по сравнению с прототипом повышение эффективности противокоррозионных элементов, характеризуются составы 5, 7, 9, 11, которые отвечают соотношению компонентов, мас. %:  $20 < \text{полиэтилен} < 50$ ;  $\leq 30$  ингибитор коррозии  $\leq 50$ ;  $25 \leq \text{добавка} < 50$ .

Пример 2

Требуется защитить от коррозии при транспортировании и хранении кино-съемочную камеру. Наиболее чувствительными к коррозии являются узлы точной механики, заключенные в герметизируемом корпусе. На период транспортирования и хранения отверстие для объективов в камере закрывают заглушкой следующего состава, мас. %: полиэтилен - 40, летучий ингибитор коррозии, представляющий собой смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония, - 30, контактный маслорастворимый ингибитор коррозии, представляющий собой нитрованное минеральное масло, нейтрализованное гидроксидом кальция и содержащее стеарин, - 30. Заглушку изготавливают методом литья под давлением на термопластавтомате при температурах 430-455 К.

При отношении объема заглушки к ее поверхности  $> 0,65$  см и интенсивности испарения ингибитора  $\sim 10^{-4}$  г/(с·м<sup>2</sup>) из заглушки массой 30-40 г за год испарится 10-15 г ингибитора. Половины этого количества достаточно для того, чтобы в камере незначительного объема ( $\sim 0,010$  м<sup>3</sup>) подавить коррозию металлических деталей до допустимого уровня [ $< 10^{-4}$  г/(м<sup>2</sup>·ч)].

### Пример 3

Защищают от коррозии емкость, которая должна быть закрыта крышкой с резьбой (по условиям хранения заключенной в емкости продукции). Это способствует протеканию в зазоре крышка-емкость щелевой коррозии и приводит к тому, что проржавевшую крышку невозможно открыть.

Методом литья под давлением изготавливают прокладку из противокоррозионного состава, мас. %: полиэтилен - 30, летучий ингибитор коррозии, представляющий собой смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония, - 50, продукт нейтрализации сульфированного масла мочевиной - 20. Установленная под крышку, прокладка площадью около 100 см<sup>2</sup>, имеющая отношение объема к поверхности ~ 0,3, обеспечивает испарение не менее 10 г ингибитора в год. В сочетании с выделяющимся вследствие синергизиса контактным ингибитором коррозии этого достаточно для защиты резьбового соединения крышка-емкость от щелевой коррозии в течение 2 лет.

Достоинства предложенного состава:

1/ состав обладает более высокими противокоррозионными свойствами по сравнению с прототипом благодаря доставке ингибиторов из объема на поверхность противокоррозионных элементов по механизму синергизиса;

2/ при переработке состава и хранении противокоррозионных элементов не требуется специальных мер предупреждения преждевременного испарения ингибитора коррозии;

3/ состав обеспечивает наряду с общей противокоррозионной защитой изделий летучими ингибиторами коррозии локальную защиту наиболее ответственных участков изделия с помощью контактных ингибиторов коррозии;

4/ физико-механические и противокоррозионные свойства элементов можно регулировать в широких пределах, изменяя концентрацию добавки, входящей в состав.

Экономический эффект от использования изобретения может быть получен за счет исключения трудоемких процессов консервации металлоизделий. Достигнуто снижение трудоемкости операций упаковки и консервации приборной продукции с применением противокоррозионных элементов предложенного состава на 14%.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Состав противокоррозионного элемента на основе полиэтилена и летучего ингибитора коррозии, отличающийся тем, что, с целью улучшения противокоррозионных свойств элемента, в качестве летучего ингибитора коррозии он содержит смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония в соотношении 3:1 и дополнительно - добавку, выбранную из группы, включающей минеральное масло, нитрованное масло, нейтрализованное гидроксидом кальция и содержащее стеарин, продукт конденсации алкенилэтантарного ангидрида и мочевины, продукт нейтрализации сульфированного масла мочевиной, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полиэтилен	25-40
смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония	30-50
добавка	20-45

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. SU, A, 818170
2. DE, C, 1278806
3. JP, B, 49-21223 (прототип)

РЕФЕРАТ

СОСТАВ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО ЭЛЕМЕНТА

Изобретение относится к области создания средств противокоррозионной защиты металлов, точнее - к составу противокоррозионного элемента, который может быть использован в технологии консервации и упаковки.

Цель изобретения - улучшение противокоррозионных свойств элемента.

Противокоррозионный элемент состоит из полиэтилена, летучего ингибитора коррозии, представляющего собой смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония в соотношении 3:1, и добавки, выбранной из группы, состоящей из минерального масла, нитрованного масла, нейтрализованного гидроокисью кальция и содержащего стеарин, продукта конденсации алкилиантарного ангидрида и мочевины, продукта нейтрализации сульфированного масла мочевиной. Соотношение указанных компонентов в составе противокоррозионного элемента следующее, мас. %: полиэтилен - 25-40, смесь кальциевой соли кислого гудрона нефти и четвертичной соли аммония - 30-50, добавка - 20-45.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Государственным Комитетом СССР по делам изобретений и открытий.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kompozice protikoroziního prvku na základě polyethylenu a těkavého inhibitoru koroze, vyznačující se tím, že jako těkavý inhibitor koroze obsahuje směs vápenaté soli kyselého ropného gudronu a kvarterní amonné soli ve vzájemném poměru 3 : 1 a přísadu, vybranou ze skupiny, zahrnující minerální olej, nitrovaný olej, neutralizovaný hydroxidem vápenatým a obsahující stearin, kondenzační produkt anhydridu kyseliny alkenyljantarové a močoviny, sulfonovaný olej neutralizovaný močovinou, při následujícím vzájemném poměru složek v hmotnostních % :

polyethylen	25 - 40
směs vápenaté soli kyselého ropného gudronu a kvarterní amonné soli	30 - 50
přísada	20 - 45