

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

20201

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009 - 21166**

(22) Přihlášeno: **10.03.2009**

(47) Zapsáno: **09.11.2009**

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:
C23G 1/06 (2006.01)

(73) Majitel:

Wetter Antonín, Rozhraní, CZ

(72) Původce:

Wetter Antonín, Rozhraní, CZ

(74) Zástupce:

INPROCHES Patentová a známková kancelář, Ing. Mihnea Gheorghiu, CSc., Mezírka
I, Brno, 60200

(54) Název užitého vzoru:

Prostředek pro odstraňování korozních zplodin z kovových povrchů

CZ 20201 U1

Prostředek pro odstraňování korozních zplodin z kovových povrchů

Oblast techniky

Technické řešení se týká prostředku pro odstraňování korozních zplodin z kovových povrchů.

Dosavadní stav techniky

5 Problém koroze, odstraňování korozních zplodin z kovových povrchů a zabránění koroze je dávno známý a podobně dlouho trvá i úsilí o jeho řešení. Je známá řada způsobů jak chránit povrch kovů proti korozi, případně jak odstraňovat již vzniklé korozní zplodiny z jejich povrchu. Povrch kovů se proti korozi chrání např. galvanickým a jiným pokovováním kovy, které jsou vůči korozi odolné, pasivací povrchu fosfátováním, hněděním, působením kyseliny gallové a dalšími metodami.

10 Způsoby odstraňování koroze mohou být mechanické, tepelné nebo chemické. K první skupině patří např. otryskávání pískem nebo jinými abrazivy, otryskávání kovovými broky, omíláním v rotačních bubnech za přítomnosti abrazivních tělísek, nebo ruční odstraňování korozních zplodin brusnými prostředky, brusnými kotouči, ocelovými nebo bronzovými kartáči, smirkem a podobně. Mezi tepelné metody odstraňování korozních zplodin patří např. opalování rzi plamenem při vhodné teplotě.

Chemické způsoby odstranění koroze mohou spočívat v působení lázní s obsahem chemických sloučenin, které rozpouštějí zplodiny koroze při normální nebo zvýšené teplotě. Jejich nežádoucí rozpouštěcí účinek na samotný kov přitom má být co nejvíce potlačen. Účinnými látkami v tomto případě jsou obvykle zředěné anorganické nebo organické kyseliny, jako např. kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina citronová. Složkou těchto lázní jsou i inhibitory, které zabráňují rozpouštění kovu, již zbaveného korozních zplodin tím, že se koncentrují a adsorbují na povrchu kovu. Jsou to např. antimon, rtuť nebo arsen. Jejich použití je ale velmi omezeno pro vysokou jedovatost. Inhibitory koroze reagují s chemickými látkami, které jsou obsaženy v činidle a zabráňují jejich koroznímu působení na kovy. Takovou látkou je např. sířičitan sodný. Tyto postupy jsou již dlouho známé, nevýhodou většiny postupů však je, že zároveň s odstraněním korozních zplodin napadají i vlastní kov, aktivují jeho povrch a činí jej náchylnějším vůči následné korozi. Tyto postupy se používají dlouho a jsou stavem techniky, patentové dokumenty popisující nové, moderní postupy, nejsou příliš četné.

30 Známy je přípravek podle EP 1679361 A1 20060712, který účinně odstraňuje částice nečistot z povrchu substrátů nebo zplodiny vzniklé korozi kovů, aniž by poškozoval povrch. Je vhodný zejména pro čištění plošných elektrických obvodů. Čisticí prostředek sestává z organické kyseliny s nejméně jednou karboxylovou skupinou, přednostně polykarbonové kyseliny s alespoň jedním dusíkem v molekule, komplexujícího činidla, s výhodou např. ethyldiaminbis(methylenfosforečná kyselina) a organického rozpouštědla sestávajícího ze směsi monoalkoholů, alkoxyalkoholů, glykolů, glykoetherů, ketonů a nitrilů. Nevýhodou tohoto činidla je jeho kyselý charakter.

40 Dalším známým prostředkem je přípravek podle EP 1212150 A1 20020612, obsahující 0,01 až asi 10 % hmotn. jedné nebo více fluorosloučenin, 20 až 50 % hmotn. vody, od 20 do cca 80 % hmotn. laktamového rozpouštědla a až cca 50 % hmotn. organického sulfoxidu nebo glykolového rozpouštědla. Směs má pH 2 až 10. Podle potřeby prostředek může případně obsahovat inhibitory koroze, chelatotvorná činidla, povrchově aktivní látky, kyseliny a zásady.

45 EP 1066123 A1 20010110 se týká vodného roztoku pro odstraňování fotorezistů, který sestává ze směsi organických aminů a inhibitoru koroze, kterým je benzotriazol samotný nebo v kombinaci s kyselinou gallovou, jejím esterem nebo analogem. Odstraňuje zbytky organických nebo metaloorganických materiálů, anorganických solí, oxidů, hydroxidů nebo komplexů z plasmových procesů výroby fotorezistů, přičemž jen minimálně koroduje substráty obsahující měď nebo titan.

Také další patentový dokument EP 1023129 A1 20000802 se týká prostředku pro odstraňování fotorezistů. Sestává ze směsi polárních, organických a anorganických aminů a inhibitorů koroze, jako např. kyseliny gallové, jejich esterů nebo analogů. Je použitelný pro odstraňování zbytků organických nebo metaloorganických materiálů, anorganických solí, oxidů, hydroxidů nebo komplexů z plasmových procesů výroby fotorezistů, při nízké teplotě, přičemž na povrchu neza-

nechává zbytky kovových iontů.

Čistící prostředek podle EP 0922124 A1 19990616 může být použit k odstraňování fluoridových vrstev z povrchu kovů, např. titanu, titanových slitin, niklových slitin a nerezavějící oceli tím, že na povrch nanese vodný roztok solí anorganických kyselin obsahující jejich hydráty. Kationem solí mohou být hliník, železo a jejich směs. Anionem mohou být chloridy, dusičnany, a sírany a jejich směs. Odstraňování nánosů probíhá bez přítomnosti kyselin, jako např. kyseliny chlorovodíkové, dusičné nebo sírové. Přítomnost rozpuštěných fluoridů údajně nezvyšuje rychlost koroze substrátu.

Podle EP 0006017 A2 19791212 prostředkem vhodným pro odstraňování korozních zplodin a antikorozi ochranu strojních součástí je vodný roztok obsahující v 100 ml vody 3 až 52 g kyseliny citronové, 0,001 až 4 g emulgátoru tuků a 0,001 až 3 g inhibitoru koroze.

Dalším ze známých přípravků je víceúčelový kyselý kapalný čistící prostředek podle WO 2008056010 A1 20080515, který sestává ze směsi neionogenních a ionogenních surfaktantů s emulgátory a silnými anorganickými kyselinami. Obsahuje kvaternární ethoxymethylsulfát aminu N-alkyl-N, N-bis-(2-hydroxyethyl)-N-methylamoniummethoxylát, 90% vodný roztok ethoxylátu alkoholu C₁₂-C₁₅, kyselinu fosforečnou, fluorid amonný, kyselinu fluorovodíkovou, 0,5% emulzi polydimethylsioxanu a 0,5 % chloromethylisotriazolonu. Z jeho složení je zřejmé, že bude velmi silně napadat povrch čistěného předmětu.

Podstata technického řešení

Předmětem tohoto technického řešení je prostředek, který odstraňuje korozní zplodiny z povrchu kovů jednoduchým způsobem, při maximální ochraně a pasivaci povrchu čistěného kovu. Prostředkem pro odstraňování korozních zplodin je směs látek adsorbovaných na částicích oxidu křemičitého, dispergovaného ve vodném prostředí a jeho výhodou je, že má tixotropní charakter. Chemické sloučeniny obsažené v prostředku reagují s korozními zplodinami, pronikají do jejich struktury a rozpouštějí je i v pórech. Prostředek adsorbuje reakční zplodiny, převedené do formy rozpustných sloučenin a umožňuje jejich odplavení vodou. Po vysušení je možné prostředek odstranit ve formě suché nebo plastické krusty. Výsledkem je čistý, převážně kovově lesklý povrch. U některých kovových materiálů, jako např. litiny nebo pružinové oceli, zůstává po odstranění korozních zplodin, v důsledku vyššího obsahu uhlíku, šedý povrch, znečištěný částicemi uhlíku.

Odstraněním koroze podle tohoto technického řešení není možné odstranit původní nerovnosti povrchu kovu. Povrch zbavený koroze původní nerovnosti zachovává, takže např. důlky po důlkové korozi nebo nerovnosti odlitků, které kopírují povrch pískových forem, zůstávají zachovány. Prostředek pro odstraňování koroze neuvolňuje atomární vodík ve stavu zrodu, který bývá příčinou vodíkové křehkosti železa. Výhodou rovněž je, že přípravek kov nerozpouští, zachovává tvar předmětu a neotupuje jeho hrany. Očištěný povrch se chemicky neaktivuje ani se nemusí neutralizovat, prostředek nenapadá ani další materiály, jako jsou např. barevné kovy (s výjimkou zinku) a jiné.

Typické složení prostředku pro odstraňování korozních zplodin kovů například je:

45	voda destilovaná	30,0	až	45,0 % hmotn.
	xanthan	0,5	až	1,5 % hmotn.
	oxid křemičitý n-hydrát, sušený	25,0	až	33,0 % hmotn.
	2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonová kyselina	3,0	až	4,0 % hmotn.

	nebo N-methyl-aminofenolsulfát	1,0	až	9,0 % hmotn.
	pyrokatechinsulfoftaleinová violet'	0,001	až	8,0 % hmotn.
	hexamethylentetramin	1,5	až	3,0 % hmotn.
	síran amonný	0,001	až	9,0 % hmotn.
5	citran draselný	6,0	až	11,0 % hmotn.
	glukóza	3,0	až	6,0 % hmotn.
	ethylenglykol monomethylether	2,5	až	5,0 % hmotn.

Pro výrobu přípravku stačí látky kvality „čisté“. Uvedeny jsou běžně používané chemické názvy, případně jejich triviální názvy. Oxid křemičitý použitý při přípravě prostředku lze s výhodou
 10 připravit srážením roztoku technicky čistého křemičitanu sodného (vodní sklo), s přibližně 5% přebytkem kyseliny chlorovodíkové. Vzniklá disperze gelu kyseliny křemičité se musí nejméně dvakrát dekantovat s destilovanou vodou a poté se odstředí. Izolovaný gel kyseliny křemičité, obsahuje přibližně 13 % hmotn. sušiny (analýza se provádí sušením při 110 °C). Je ovšem možné
 15 použít i průmyslově vyráběný oxid křemičitý s koloidními částicemi a povrchem alespoň 200 m²/g, jako je např. Aerosil firmy Evonic Industries (dříve Degussa), který se vyrábí spalová- ním par chloridu křemičitého v proudu kyslíku.

V případě použití Aerosilu se doplní pouze tolik destilované vody, aby se dosáhlo celkového množství vody podle předpisu a do disperze se za stálého míchání pod ochrannou atmosférou
 20 dusíku potom postupně přidávají další komponenty podle předpisu. V případě uvedeného typic- kého složení s výhodou v pořadí: xanthan, 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonová kyselina (kyselina flaviánová), N-methyl-4-aminofenolsulfát (Metol), pyrokatechinsulfoftaleinová violet' (pyroka- techinsulfonftalein), hexamethylentetramin, síran amonný, citran draselný nebo sodný, glukóza, ethylenglykolmonomethylether (diglym) apod., které lze nahradit dimethyl-formamidem.

Bylo experimentálně zjištěno, že místo kterékoli organické sloučeniny z uvedeného typického
 25 předpisu, tj. 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonové kyseliny, N-methyl-4-aminofenolsulfátu nebo pyro- katechinsulfoftaleinové violeti, je možné použít organickou sloučeninou, která se chová jako donor elektronů a má schopnost tvořit koordinační sloučeniny s kovovými ionty. Takovými slou- čeninami jsou zejména sloučeniny obsahující struktury s rozsáhle delokalizovanými elektrony
 30 nebo struktury obsahující atomy s volnými elektronovými páry jako jsou např. kyslík, dusík nebo halogeny v molekule, např. aromatické uhlovodíky s kyslíkatými, dusíkatými nebo halogenovými substituenty, lineární polyethery, isocyklické aminy nebo dusíkaté heterocykly s alespoň jedním
 35 atomem dusíku v cyklu, například mesoxallymočovina monohydrát (alloxan), 1,2-dihydroxyan- trachinon-3-sulfonan sodný (alizarinsulfonan sodný), 3'-nitro-4-azobenzen-3-karbonová kyselina (alizarinová žluť GG), nikotinamid, difenylamin, 1,5-difenyلكarbazid, fenanthrolin hydrochlorid- monohydrát, dichlorfenolsulfoftalein (chlor-fenolová červeň), kyselina askorbová, m-kresolsul-
 40 fonftalein (m-kresolový purpur), kyselina 2,3,4-trihydroxybezoová (kyselina pyrogallolkarbono- vá), kyselina 1-aminobenzen-4-sulfonová (kyselina sulfanilová), tertabromfenolsulfonftalein (modř bromfenolová), thymolsulfonftalein (modř thymolová), 2-naftol, 1-nitroso-2β-naftol (ko- balton), 1,3-benzendiol (resorcin), thymolftaleinový indikátor, 2-methylanilin (o-toluidin), 2-
 45 nitrofenol, 4'-(N,N-dimethylamino)azobenzen-4-sulfonová kyselina (methyloranž, indikátor), violet' krystalová (Gentianová violet'), fenolsulfonftalein (červeň fenolová), 4'-(N,N-dimethyl- amino)azobenzen-4-sulfonová kyselina (methyloranž), 3'-nitro-4-azobenzen-3-karbonová kyseli-
 na (alizarinová žluť GG), difenylkarbazid v množství 1,0 až 9,0 % hmotn.

Organické sloučeniny, zejména kapalné, se při přípravě prostředku adsorbují na oxid křemičitý,
 45 čímž se jejich hořlavost i vzhledem k vysokému obsahu vody prakticky úplně potlačí. Oxid kře- mičitý současně zvyšuje i viskozitu disperze a tak umožňuje nanášet prostředek v požadované silné vrstvě, aniž by stékala, např. v převislé pozici. Odstranění korozních zplodin se provádí nejlépe nanesením 2,0 až 2,5 mm tlusté vrstvy prostředku na předmět a nechá se působit po dobu 6 až 12 hodin při teplotě 0 až 40 °C, optimálně při 15 až 20 °C. Pokud po této době není nános

ještě suchý, je možné jej odstranit opláchnutím vodou. Při delší době působení nános vyschne a lze jej omést nebo oloupat. Konečný oplach vodou je ale žádoucí.

Použití prostředku podle tohoto technického řešení je zvlášť výhodné tam, kde jsou odrezované součásti zvlášť náchylné k vodíkové korozi, která vzniká při použití odrezovacích prostředků obsahujících anorganické kyseliny, zejména u součástí z pružinové oceli (pružiny, péra, lamely, jehly, lože aj.), dále všude tam, kde se vyžaduje jistý stupeň pasivace povrchů vůči korozi jako jsou mostní konstrukce nerozebíratelné, nýtované, stožáry a jiné. Také jako povrchovou předúpravu pro následné pokovení: prostředek umožní zušlechťovat železné povrchy k pokovování kromě jiných kovů i železem. Vzniklý povrch kovu bez otevřených galvanických článků (která tvoří korozní centra) výrobku a čisté železo na něm galvanicky vyloučené je kvalitativně novou ochranou železa.

Příklady provedení

Příklad 1

K 29,6 g destilované vody se za míchání přidá 1 g xanthanu a po rozmíchání se přidá 32,8 g oxidu křemičitého, který byl připravený srážením křemičitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou s 5% přebytkem a sraženina byla poté dvakrát dekantována s vodou. Za stálého míchání se pod ochrannou atmosférou dusíku do suspenze postupně přidávají další složky: 7,8 g N-methyl-4-aminofenolsulfátu, 2,5 g hexamethylentetraminu, 8,2 g síranu amonného, 9,6 g citranu draselného - monohydrátu, 4,6 g glukózy a 3,9 g ethylenglykolmonomethyletheru. Po nadávkování všech složek se směs míchá do homogenního stavu po dobu 30 minut. Vzniklá hmota s konzistencí řídké pasty je prostředkem pro odstraňování korozních zplodin z povrchu kovů.

Příklad 2

K 32,3 g destilované vody se za míchání přidá 1,1 g xanthanu a po rozmíchání se přidá 35,8 g oxidu křemičitého, který byl připravený způsobem podle příkladu 1. Za stálého míchání se pod ochrannou atmosférou dusíku do suspenze postupně přidávají další složky: 1,6 g N-methyl-4-aminofenol sulfátu, 6,7 g pyrokatechinsulfoftaleinové violeti, 2,7 g hexamethylentetraminu, 10,5 g citranu draselného - monohydrátu, 5,0 g glukózy a 4,3 g ethylenglykolmonomethyletheru. Po nadávkování všech složek se směs míchá do homogenního stavu po dobu 30 minut. Vzniklá hmota s konzistencí řídké pasty je prostředkem pro odstraňování korozních zplodin z povrchu kovů.

Příklad 3

K 29,6 g destilované vody se za míchání přidá 0,8 g xanthanu a po rozmíchání se přidá 41,7 g oxidu křemičitého, který byl připravený způsobem podle příkladu 1. Za stálého míchání se pod ochrannou atmosférou dusíku do suspenze postupně přidávají další složky: 3,6 g 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonové kyseliny, 3,6 g pyrokatechinsulfoftaleinové violeti, 1,9 g hexamethylentetraminu, 6,4 g síranu amonného, 6,7 g citranu draselného - monohydrátu, 3,0 g glukózy a 2,7 g ethylenglykolmonomethyletheru. Po nadávkování všech složek se směs míchá do homogenního stavu po dobu 30 minut. Vzniklá hmota s konzistencí řídké pasty je prostředkem pro odstraňování korozních zplodin z povrchu kovů.

Průmyslové využití

Prostředek pro odstraňování korozních zplodin podle tohoto technického řešení je způsobilý pro průmyslovou výrobu a použitelný k odstraňování koroze s povrchu kovových výrobků.

Použití prostředku podle tohoto technického řešení je výhodné tam, kde jsou odrezované součásti zvlášť náchylné k vodíkové korozi, který se uvolňuje při použití kyselých odrezovacích prostředků, zejména u součástí z pružinové oceli (pružiny, péra, lamely, jehly, lože aj.), dále všude tam,

kde se vyžaduje jistý stupeň pasivace povrchů vůči korozi, jako úpravu před pokovením povrchu např. i železem, které jako metalicky čisté nepodléhá korozi.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Prostředek pro odstraňování korozních zplodin z povrchu kovů, ve formě vodné suspenze,
 5 **vyznačující se tím**, že obsahuje 30 až 45 % hmotn. vody, 25 až 33 % hmotn. oxidu křemičitého n-hydrátu, 0,5 až 1,5 % hmotn. xanthanu a 1,0 až 9,0 % hmotn. alespoň jedné sloučeniny vybrané ze skupiny zahrnující ftaleiny, sekundární aminy substituované aromatickým a/nebo alifatickým substituentem a/nebo -OH skupinou, heterocyklické sloučeniny s alespoň jedním atomem kyslíku nebo dusíku v cyklu, aromatické nebo alicyklické sloučeniny s alespoň
 10 jedním kondenzovaným cyklem substituované alespoň jedním substituentem vybraným ze skupiny -NH₂, -NO, -NO₃, -SO₃H, -OH, -COOH, azosloučeniny, azidy.
2. Prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučeninou zahrnující ftaleinovou strukturu je:
 2',2''-dimethyl-5,5-di-iso-propylfenolftalein (thymolftalein),
 15 ((4-bis(p-(dimethylamino)fenyl)methylene)-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)dimethylamonium chlorid (Gentianová violet'),
 pyrokatechinsulfonftalein (violet pyrokatechinová),
 m-kresolsulfonftalein (m-kresolový purpur),
 thymolsulfonftalein (modř thymolová),
 20 tertabromfenolsulfonftalein (modř bromfenolová),
 dichlorfenolsulfonftalein (chlorfenolová červeň),
 fenolsulfonftalein (červeň fenolová).
3. Prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučeninou zahrnující sekundární amin substituovaný alifatickým substituentem a/nebo fenolickou skupinou je difenyl-
 25 amin, N-methyl-4-aminofenolsulfát.
4. Prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že heterocyklickou sloučeninou zahrnující alespoň jeden atom dusíku v cyklu je:
 kyselina nikotinová,
 amid kyseliny nikotinové,
 30 alloxan (mesoxallylmočovina)
 1,10-fenanthrolin.
5. Prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že aromatickou sloučeninou s alespoň jedním kondenzovaným cyklem, která je substituovaná alespoň jedním substituentem vybraným ze skupiny -NH₂, -NO, -NO₃, -SO₃H, -OH, =O, -COOH je
 35 1,3-benzendiol (resorcin),
 2-nitrofenol,
 2-naftol,
 1-nitroso-2-naftol (kobalton),
 2-methylanilin (o-toluidin),
 40 1,2-dihydroantrachinon-3-sulfonan sodný (alizarinsulfonan sodný),
 kyselina 1-aminobenzen-4-sulfonová (kyselina sulfanilová),
 kyselina 2,3,4-trihydroxybezoová (kyselina pyrogallolkarbonová),
 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonan sodný (alizarinsulfonan sodný),
 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonová kyselina (kyselina flaviánová).

6. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že azosloučeninami jsou 4'-(N,N-dimethylamnino)azobenzen-4-sulfonová kyselina (methylořanž) ve formě sodné soli, 3'-nitro-4-azobenzen-3-karbonová kyselina (alizarinová žluť GG) ve formě sodné soli.

7. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že azidem je difenylkarbazid.

5 8. Prostředek podle nároků 1 až 7, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že dále obsahuje 0,001 až 9,0 % hmotn. síranu amonného a 6,0 až 11,0 % hmotn. citranu draselného nebo 5,04 až 9,24 % hmotn. citranu sodného, 2,5 až 5,0 % hmotn. ethylenglykolnonomethyletheru a/nebo diethylenglykoldimethyletheru, 1,0 až 9,0 % hmotn. dimethylformamidu, 1,0 až 9,0 % hmotn. kyseliny citronové.

10

Konec dokumentu
