

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKAÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

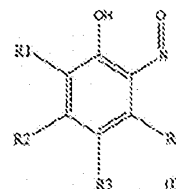
(21) Číslo přihlášky: 2017-807
 (22) Přihlášeno: 14.12.2017
 (40) Zveřejněno: 22.05.2019
 (Věstník č. 21/2019)
 (47) Uděleno: 10.04.2019
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: 22.05.2019
 (Věstník č. 21/2019)

C23G 1/24 (2006.01)
 C23F 11/14 (2006.01)
 C07C 207/04 (2006.01)
 C07C 39/06 (2006.01)
 C07C 63/04 (2006.01)
 C07C 211/29 (2006.01)
 C07C 309/28 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
 (INHIBITION OF THE CORROSION OF TITANIUM IN 10 N SULPHURIC ACID BY CUPFERRON (N-NITROSOPHENYL HYDROXYLAMINE); E.M.M. Sutter, A. Cornet, J. Pagetti; Corrosion Science (1987) Vol. 27, No. 3, pp. 229-238, ISSN: 0010-938X) 02.01.2009; (Passivating Effect of Organic Oxidizing Substances on Iron in Neutral and Weakly Acid Solutions - 1. C-Nitrosocompounds and Quinones.; G. Reinhard, M. Fischer, W. Forker; Werkstoffe und Korrosion (1973) Vol. 24, No. 10, pp. 863-866. ISSN: 0043-2822) 01.01.2009. DE 2354207 A1; GB GB1416709 A; CZ 30116 U1.

(73) Majitel patentu:
 Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ
 (72) Původce:
 prof. Ing. Radim Hrdina, CSc., Pardubice, Bílé
 Předměstí, CZ
 doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc., Pardubice, Zelené
 Předměstí, CZ
 (74) Zástupce:
 HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
 170 00 Praha 7, Holešovice

= 1 až 18;
 jako účinné komponenty do odrezovačů, zejména pro
 čištění povrchů kovových výrobků od produktů koroze a
 vytvoření pasivované vrstvy.



(54) Název vynálezu:
**Odrezovače založené na aromatických
 sloučeninách obsahujících hydroxylovou a
 nitroso skupinu**

(57) Anotace:
 Řešení poskytuje použití sloučenin obecného vzorce I
 kde substituenty R1, R2, R3, R4 jsou vzájemně nezávisle
 vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH,
 COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me
 je Li, Na, K; n = 1 až 18; nebo
 R3, R4 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny
 zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl
 C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n
 = 1 až 18, a R1 a R2 dohromady tvoří můstek
 -CR5=CR6-CR7=CR8-, kde R5, R6, R7 a R8 jsou
 vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H,
 N=O, OH, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl
 C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n
 = 1 až 18; nebo
 R1, R2 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny
 zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl
 C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n
 = 1 až 18, a R3 a R4 dohromady tvoří můstek
 -CR5=CR6-CR7=CR8-, kde R5, R6, R7 a R8 jsou
 vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H,
 N=O, OH, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl
 C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n

Odrezovače založené na aromatických sloučeninách obsahujících hydroxylovou a nitroso skupinu

5 Oblast techniky

Vynález se týká nových odrezovačů založených na aromatických sloučeninách obsahujících hydroxylovou (–OH) a nitroso (–NO) skupinu, které mají vysokou povrchovou aktivitu, chelatační vlastnosti a antikorozi vlastnosti. Odrezovač má neutrální pH. Vynález se dále týká způsobu jejich přípravy a použití.

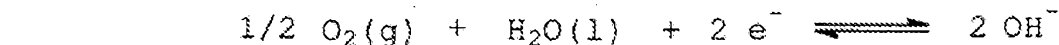
Dosavadní stav techniky

15 Koroze železných a ocelových materiálů (výrobků) je stálý problém, který dosud nenalezl trvalé řešení. Dnes všeobecně uznávaný mechanismus koroze železa lze znázornit následujícími rovnicemi, ze kterých je zřejmé, že korozi železa, čili jeho oxidaci na oxidy železa, způsobuje voda, kyslík a kyseliny, které korozi urychlují.

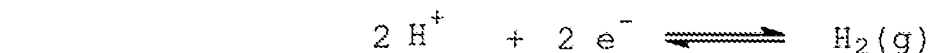
20 Anoda:



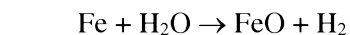
Katoda (neutrální roztok):



Katoda (kyselý roztok):



V odborné literatuře i mezi odborníky se často zapomíná na fakt, že korozi železa může způsobit samotná voda (bez kyslíku a kyseliny), podle známé Bechampovy rovnice:



Samozřejmě pokud se difúzí do místa koroze dostane kyslík, tak ten s vodíkem utvoří zpátky vodu. To je důvod faktu, že jednou již zahájená koroze (v centru koroze) se již nezastaví, protože difúze kyslíku přes veškeré nátěry je velmi rychlá. Navíc celý proces se zrychluje tak, jak roste povrch centra koroze.

40 Je celkem zřejmé, že pokud výrobek ze železa či oceli je již korozi napadený, tak se před jeho další antikorozi úpravou musí rzi zbavit – odrezit. Odstranění rzi z povrchu železného výrobku lze provést mechanicky (např. broušení, tryskání), působením chemických činidel, či kombinací mechanického a chemického působení (např. brusné pasty a podobně).

45 Na trhu se vyskytují tzv. odrezovače, což jsou obvykle roztoky účinných látek, kde zkorodovaný výrobek se buď ponoří do odrezovačí lázně, anebo se povrch výrobku tryská roztokem/kapalinou odrezovače. V současnosti dostupné odrezovače jsou obvykle koncentráty (koncentrované roztoky) účinných látek, které se pak před aplikací ředí, obvykle vodou.

50

5 Odrezovače, zjednodušeně řečeno, po fyzikálně–chemické stránce převádí oxidy železa na jiné formy, které jsou z povrchu snadněji odstranitelné, ideálně rozpustné v použitém rozpouštědle, například vodě. Mnohé z odrezovačů vyžadují pro účinné odstranění korozních zplodin z povrchu výrobku zvýšenou teplotu. Na trhu se v současnosti v podstatě vyskytují tři typy odrezovačů, které se v prvním přiblížení liší pH roztoku odrezovače.

10 Nejobvyklejší jsou kyselé odrezovače, které jsou založené na kyselině chlorovodíkové, sírové, fosforečné (účinné látky), či na jiných kyselinách, například fluorovodíkové, či organických kyselinách. Avšak při odstraňování korozních zplodin dochází i k obnažení kovu. Po použití běžných odrezovačů na bázi anorganické kyseliny (chlorovodíkové, sírové) vzniká prostředí, kde dochází k opětovnému vzniku koroze, která je velmi rychlá a nazývá se "blesková koroze". Například povrch železa obnažený kyselinou chlorovodíkovou je tzv. v reaktivním stavu – tento jev je velmi dobře znám z katalýzy. Výjimečná je pouze kyselina fosforečná, která vytváří na povrchu ochrannou fosfátovou vrstvu. Navíc kyseliny rozpouští i kov (železo), a tak dochází k úbytku "nezkorodovaného materiálu". Dále rozpouštění železa v kyselinách je doprovázeno vznikem vodíku, který je adsorbován v mikropórech a následně v krystalové mřížce, takže dochází k tzv. vodíkové křehkosti materiálu, hlavně ve svárech, a dále pak k jeho uvolňování v následných procesech úprav, kde například po náteru či galvanizaci se mohou objevit "puchýře".

20 Velkým problémem, který vede ke značným ztrátám materiálu, je nutnost odstranění okují z čerstvě vyrobených železných/ocelových plechů. Odstranění okují či oxidů železa (rzi) chemickým odrezovačem se nazývá moření, které se také provádí minerálními kyselinami. Nejčastěji jsou to kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná, případně fluorovodíková. Rez se skládá hlavně ze tří oxidů (FeO , Fe_3O_4 a Fe_2O_3), z čehož se nejlépe rozpouští FeO , zatím co zbylé dva jsou v mořicích kyselinách takřka nerozpustné. Odstranění okují spočívá v podstatě jen v rozpouštění FeO , tím se poruší mechanická soudržnost okují, a vrstvy zbylých dvou oxidů z povrchu kovu opadají a klesnou jako kal ke dnu. K moření uhlíkatých, nelegovaných ocelí se v současnosti v Evropě používá převážně kyselina chlorovodíková (HCl) a méně (okolo 5 %) kyselina sírová (H_2SO_4). Kyselinu chlorovodíkovou je ovšem potřeba při moření zahřívát. Často se též moří v kyselině fosforečné, ale její účinek není tak rychlý jako u předchozích kyselin. Po moření kyselinou fosforečnou bývá povrch kovu lehce fosfátován, což sice chrání před dalším vznikem koroze, ale pokud by měl být předmět dále ošetřen například galvanickým pokovením, tak je to spíše na závalu.

35 Pro vylepšení mořicího procesu kyselinami se často do těchto lázní přidávají chelatační sloučeniny, takové jako EDTA (ethylendiamintetraoctová kyselina).

40 Druhým typem odrezovačů jsou silně alkalické odrezovače, založené na loužích (NaOH , KOH). Tyto odrezovače mají výhodu, že se při jejich aplikaci nevyvíjí tolik plynu (vodíku). Obvykle ovšem vyžadují vysokou teplotu aplikovaného roztoku, anebo dlouhodobé působení.

45 Třetí typ odrezovačů, které výrobci označují jako "pH neutrální", jsou obvykle založené na chelatačních sloučeninách, které komplexují Fe^{2+} a Fe^{3+} do svých struktur a způsobí dva jevy. Jednak rozpustí a uvolní oxidické vrstvy z povrchu železného výrobku a dále pak obvykle jako reakční kapalina prostupuje do mikropórů, kde chemickou reakcí přitom vzniká z koroze pasivovaná vrstva zabraňující následné korozi a vytvářející podklad pro vrchní náter. Příkladem hojně používaným na trhu je odrezovač s taninem.

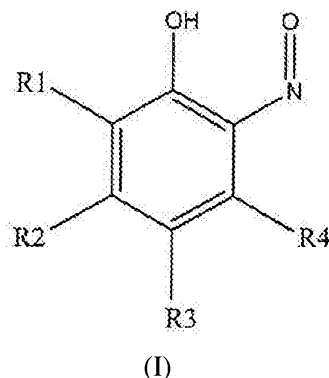
50 Jiným příkladem jsou odrezovače založené na derivátech asparagové kyseliny, EDTA (ethylendiamintetraoctová kyselina), alkylovaných polyglykosidech, a podobně (např. GB 2535131 A).

55 Nevýhodou je, že většina pH neutrálních odrezovačů používaných na trhu není dostatečně účinná, hlavně co do tvorby pasivované vrstvy po aplikaci odrezovače. Předkládaný vynález tento problém řeší.

Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je použití sloučenin obecného vzorce I

5



10 jako účinné komponenty do odrezovačů, zejména pro čištění povrchů kovových výrobků od produktů koroze a vytvoření pasivované vrstvy.

V obecném vzorci (I) jsou substituenty R1, R2, R3, R4 vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18; nebo

15

R3, R4 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1}), kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18, a R1 a R2 dohromady tvoří můstek -CR₅=CR₆-CR₇=CR₈-, kde R5, R6, R7 a R8 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, N=O, OH, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18; nebo

20

R1, R2 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18, a R3 a R4 dohromady tvoří můstek -CR₅=CR₆-CR₇=CR₈-, kde R5, R6, R7 a R8 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, N=O, OH, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18.

25

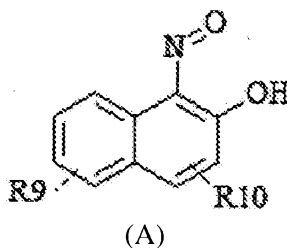
S výhodou jeden z R5, R6, R7, R8 je OH a jeden z R5, R6, R7, R8 je N=O, přičemž tyto dva substituenty jsou vázány na vzájemně sousedících atomech uhlíku.

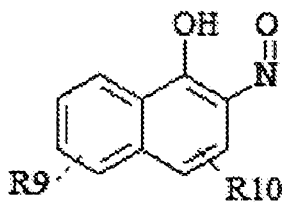
30

S výhodou je na každém aromatickém kruhu nejvýše jeden substituent N=O a jeden substituent OH a nejvýše jeden další substituent odlišný od vodíku.

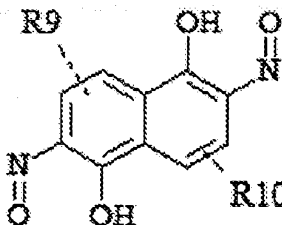
Výhodnými provedeními sloučenin vzorce I jsou sloučeniny vzorců A, B, C, D, E, F:

35

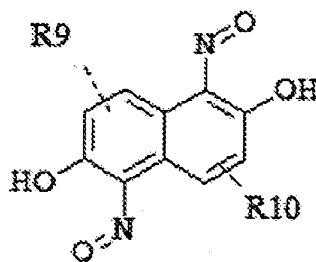




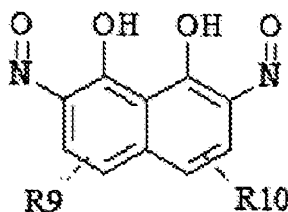
(B)



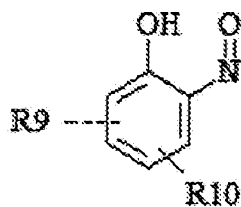
(C)



(D)



(E)



(F)

kde R9 a R10 vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18.

Sloučeniny obecného vzorce I odstraňují produkty koroze z povrchu kovových výrobků (zejména z kovů vybraných ze skupiny zahrnující železo, ocel, hliník, měď, zinek a jejich slitiny, jako mosaz) a dále pak vytváří na povrchu kovu pasivovanou vrstvu.

Odrezovače založené na sloučeninách obecného vzorce I se mohou aplikovat v celém rozsahu pH. S výhodou se aplikují při neutrálním pH.

Jako rozpouštědlo pro aplikaci sloučenin obecného vzorce I lze použít vodu, alkoholy $C_nH_{2n+1}OH$, kde $n = 1-8$, s výhodou methanol, ethanol a 2-propanol, protože jsou neomezeně mísitelné s vodou. Dále pak aceton a methyl-ethylketon.

- 5 Aplikací roztoky sloučenin obecného vzorce I mohou být s výhodou v podstatě nasycené roztoky v příslušném rozpouštědle.

Pro bližší objasnění se uvádějí dále příklady, které však nijak neomezují rozsah vynálezu.

10

Objasnění výkresů

Obrázek 1: Železný plech před použitím a po použití Odrezovače I

- 15 Obrázek 2: Železný plech před použitím (levá polovina) a po použití Odrezovače I se zaschnutím (pravá polovina).

Obrázek 3: Korozní test – 14 dní na povětrnosti (prosinec 2017), železný plech neošetřený (levá polovina) a po použití Odrezovače I se zaschnutím (pravá polovina). Druhý železný plech ošetřen Odrezovačem I.

20

Obrázek 4: Měděný plech před použitím a po použití Odrezovače I

Obrázek 5: Hliníkový plech před použitím a po použití Odrezovače I

25

Obrázek 6: Železný plech před použitím a po použití Odrezovače V

Obrázek 7: Železný plech před použitím a po použití Odrezovače SP-1

- 30 Obrázek 8: Železný plech před použitím a po použití Odrezovače SP-2

Obrázek 9: Železný plech po použití Odrezovače SP-1, SP-2 a VII.

Příklady uskutečnění vynálezu

35

Použité přístroje a techniky

- 40 Měření kontaktního (smáčecího) úhlu ϕ destilované vody na povrchu kovu ve smyslu Youngovy rovnice pro smáčení pevných povrchů bylo provedeno pomocí optického goniometru přímou metodou. Na povrch kovu různě upraveného bylo nanášeno z mikropipety přibližně 0,002 ml destilované vody a změřen její kontaktní úhel ve styku s povrchem kovu. Měření bylo provedeno při laboratorní teplotě (22 °C).

- 45 Pro smáčecí úhel ϕ blízký se hodnotě 90° se jedná o málo smáčivý povrch. Naopak, pro $\phi \rightarrow 0$ znamená, že povrch se vodou dobře smáčí.

Příklad č. 1: 1-Nitroso-2-naftol ($M_w = 173,17 \text{ g.mol}^{-1}$)

- 50 1-Nitroso-2-naftol se syntetizuje známým postupem popsáním například v Grundlegende Operationen der Farbenchemie, H.E. Fierz-David und L.Blangey, Vierte Auflage, Wien, Julius Springer, 1938.

- 55 2-Naftol (7,2 g; 0,05 molu; $M = 144,17 \text{ g/mol}$) se za míchání rozpustí v 6,5 g 35% NaOH (2,275 g NaOH; $M=40 \text{ g/mol}$) a 75 g vody při 50 °C. K roztoku se přidá 3,6 g $NaNO_2$ ($M=68,99 \text{ g/mol}$)

a směsi vody a ledu se doplní na objem 150 ml. Potom za externího chlazení (v laboratoři led/acetón) a míchání se při teplotě 0 °C velmi pomalu přidává 16 g 40% H₂SO₄. Teplota nesmí přesáhnout 5 °C. Po přidání veškeré kyseliny sírové se ještě při teplotě 0 °C hodinu míchá (kontrola – reakční pH musí být silně kyselé). Po skončení reakce se žlutá sraženina odfiltruje a na filtru důkladně promyje vodou pro odstranění veškerých kyselin a anorganických solí (hodně důležité, vzhledem k tomu, že použití bude odrezovač). Produkt se usuší volně na vzduchu při laboratorní teplotě (22 °C). Výtěžek reakce je takřka 100%, tj. 8,6 g 1-nitroso-2-naftolu.

Příklad použití 1.1

1-Nitroso-2-naftol (5 g) se rozpustí v 95 g propan-2-olu (IPA). Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač I), který působí jako výborný odrezovač železných a ocelových výrobků.

Železný plech (hmotnost 43,92 g), který je na povrchu zkorodovaný (Obrázek 1), se nejprve omyje vodou a otre houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač I a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený zelený kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač I. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se zelený kal otre houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou (bavlna, len, papír). Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 43,77 g.

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Fe ⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezavý plech)	Plech očištěný Odrezovačem I
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 68$

Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Pro smáčecí úhel ϕ blízký se hodnotě 90° se jedná o málo smáčivý povrch. Naopak, pro $\phi \rightarrow 0$ znamená, že povrch se vodou dobře smáčí.

Z výsledku je zřetelně vidět, že z povrchu plechu byly Odrezovačem I odstraněny oxidy železa (rez) a že na povrchu plechu je ochranná hydrofobní vrstvička. Při měření kontaktního úhlu smáčivosti se nesmí zapomenout najeden fakt, že povrch železa očištěného odrezovačem již není hladký, ale má malé důlky po důlkové korozi. Naopak, očištíme-li povrch plechu mechanicky a vyleštíme, potom je hodnota úhlu smáčivosti o něco vyšší.

Takže provedeme-li pokus, kdy stejně zkorodovaný železný plech nejprve zbavíme rzi mechanicky (broušením) a potom povrch vyhladíme a vyleštíme leštičkou, a posléze aplikujeme Odrezovač I, potom kontaktní úhel vody $\phi [^\circ]$ má hodnotu 76. To dokazuje vytvoření ochranné vrstvičky na povrchu železa.

Rovněž je možné očištěný povrch železného výrobku potříť Odrezovačem I a nechat zaschnout. Vznikne zelená ochranná vrstva, kde kontaktní úhel vody $\phi [^\circ]$ má hodnotu 64 (Obrázek 2).

Pokud ponecháme vzorky plechu 14 dní na povětrnosti (prosinec 2017) (Obrázek 3), potom vidíme, že povrch železného či ocelového výrobku po aplikaci Odrezovače I je 14 dní chráněn před korozi, na rozdíl od plechu zbaveného koroze mechanicky, kde se koroze objeví hned druhý den.

Příklad použití 1.2

- 5 1–Nitroso–2–naftol (5 g) se rozpustí v 95 g propan–2–olu (IPA). Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač I), který působí jako výborný odstraňovač produktů koroze a pasivátor měděných výrobků.

10 Měděný plech (hmotnost 12,54 g), který je na povrchu zkorodovaný (Obrázek 4), se nejprve omyje vodou a otře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač I a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený hnědý kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač I. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se hnědý kal otře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou. Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 12,49 g.

15

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Cu plech		
Mechanicky očištěný povrch (čistá měď)	Oxidovaný povrch	Plech očištěný Odrezovačem I
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 80$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 63$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 90$

20 Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Z výsledku je vidět, že Odrezovač I dokonale odstranil oxidy z povrchu měděného plechu a navíc "hydrofobizoval" jeho povrch.

25 Příklad použití 1.3

1–Nitroso–2–naftol (5 g) se rozpustí v 95 g propan–2–olu (IPA). Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač I), který působí jako výborný odstraňovač produktů koroze hliníkových výrobků. Hliníkový plech (hmotnost 10,55 g), který je na povrchu zkorodovaný (Obrázek 5), se nejprve
30 omyje vodou a otře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač I a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený žlutavý kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač I. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se kal otře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou. Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 10,05 g.

35

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Al plech		
Mechanicky očištěný povrch (čistý hliník)	Oxidovaný povrch	Plech očištěný odrezovačem I
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 78$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 61$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 75$

40 Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Příklad použití 1.4

1–Nitroso–2–naftol (5 g) se rozpustí v 50 g propan–2–olu (IPA). Potom se přidá 25 g destilované či demineralizované vody a 1 g H_3PO_4 . Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač V), který působí jako výborný a velmi rychlý odrezovač a pasivátor železných a ocelových výrobků, které jsou těžce poškozené korozí.

Železný plech, který je na povrchu zkorodovaný (Obrázek 6), se nejprve omyje vodou a otře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač V a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený zelený kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač V. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se zelený kal otře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou.

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Fe⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezatý plech)	Plech očištěný Odrezovačem V
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 85$

Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Z výsledku je vidět, že Odrezovač V dokonale odstranil oxidy z povrchu železného plechu a navíc "hydrofobizoval" jeho povrch.

Příklad použití 1.5

1–Nitroso–2–naftol (5 g) se rozpustí v 50 g propan–2–olu (IPA). Potom se přidá 25 g destilované či demineralizované vody a 0,5 g KOH. Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač VI), který působí jako výborný odrezovač a pasivátor železných a ocelových výrobků, které jsou těžce poškozené korozí.

Železný plech, který je na povrchu zkorodovaný, se nejprve omyje vodou a otře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač VI a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený zelený kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač VI. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se zelený kal otře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou.

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Fe⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezatý plech)	Plech očištěný Odrezovačem VI
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 69$

Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Z výsledků je vidět, že Odrezovač VI odstranil oxidy z povrchu železného plechu.

Příklad č. 2: 6-Hydroxy-5-nitroso-2-naftalen sulfonová kyselina ($M_w = 253,23 \text{ g.mol}^{-1}$)

- 5 6-Hydroxy-5-nitroso-2-naftalen sulfonová kyselina se syntetizuje postupem popsaným v příkladu 1.

Příklad použití 2.1

- 10 6-Hydroxy-5-nitroso-2-naftalen sulfonová kyselina (5 g) se rozpustí v 95 g destilované (či demineralizované) vody. Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač II), který působí jako odrezovač železných a ocelových výrobků.

- 15 Železný plech (hmotnost 36,87 g), který je na povrchu zkorodovaný, se nejprve omyje vodou a otře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač II a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) utvořený hnědý kal setře a znovu se štětcem nanese Odrezovač II. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se hnědý kal otře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou. Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 36,74 g.

20

Příklad použití 2.2

- 25 Odrezovač I (50 g) se smíchá s Odrezovačem II (50 g). Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač III), který působí jako výborný odrezovač a pasivátor železných a ocelových výrobků.

- 30 Železný plech (hmotnost 48,76 g), který je na povrchu zkorodovaný, se nejprve omyje vodou a otře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač III a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) utvořený zeleno-hnědý kal setře a znovu se štětcem nanese Odrezovač III. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se kal otře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou. Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 48,63 g.

35

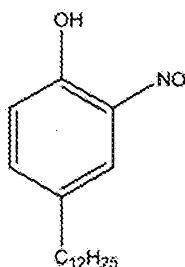
Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Fe⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezatý plech)	Plech očištěný Odrezovačem III
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 78$

Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

- 40 Z výsledků měření vyplývá, že Odrezovač III, neboli kombinace Odrezovače I a II, vede k dokonalému odstranění rzi z povrchu zkorodovaného plechu.

Příklad č. 3: 4-Dodecyl-2-nitroso-fenol ($M_w = 291,43 \text{ g.mol}^{-1}$)



5

4-Dodecyl fenol (13,12 g; 0,05 molu; $M = 262,43 \text{ g/mol}$) se za míchání rozpustí v 6,5 g 35% NaOH (2,275 g NaOH; $M=40 \text{ g/mol}$) a 75 g vody při laboratorní teplotě (22°C). K roztoku se přidá 3,6 g NaNO_2 ($M=68,99 \text{ g/mol}$) a směsí vody a ledu se doplní na objem 150 ml. Potom za externího chlazení (v laboratoři led/aceton) a míchání se při teplotě 0°C velmi pomalu přidává 16 g 40% H_2SO_4 . Teplota nesmí přesáhnout 5°C . Po přidání veškeré kyseliny sírové se ještě při teplotě 0°C hodinu míchá (kontrola – reakční pH musí být silně kyselé). Po skončení reakce, protože produktem reakce je žlutá emulze, se emulze vlije do děličky, kde po oddělení organické fáze od vodné fáze se vodná fáze vypustí a organická fáze se důkladně 2x protřepe s destilovanou vodou pro odstranění veškerých kyselin a anorganických solí (hodně důležité, vzhledem k tomu, že použití bude odrezovač). Posléze se kapalný produkt vlije do Petriho misky a usuší při laboratorní teplotě (22°C). Výtěžek reakce je takřka 100%, tj. 14,5 g 4-dodecyl-2-nitroso-fenolu.

15

Příklad použití 3.1

20

4-Dodecyl fenol (5 g) se rozpustí v 95 g destilované či demineralizované vody. Vznikne žlutý roztok (Odrezovač IV), který působí jako dobrý odrezovač železných a ocelových výrobků. Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Fe ⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezatý plech)	Plech očištěný Odrezovačem IV
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 64$

25

Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Srovnávací příklad 1 (SP-1)

30

Trisodná sůl *N*-karboxymethyl-asparagové kyseliny (5 g) se rozpustí v 95 g destilované vody (pH neutrální odrezovač). Vznikne roztok (Odrezovač SP-1), který působí jako částečný odrezovač železných a ocelových výrobků.

35

Železný plech (hmotnost 46,31 g), který je na povrchu zkorodovaný (Obrázek 7), se nejprve omyje vodou a oře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač SP-1 a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač SP-1. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se kal oře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou (bavlna, len, papír). Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 46,27 g.

40

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Fe⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezatý plech)	Plech očištěný Odrezovačem SP-1
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 42$

- 5 *Poznámka:* Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Z výsledku je vidět, že odrezovače založené na kyslíkatých chelátech (v tomto případě trisodná sůl *N*-karboxymethyl-asparagové kyseliny) nejsou schopné z povrchu železných výrobků dobře odstranit dvojmočné oxidy železa. Navíc po požití tohoto odrezovače zůstane povrch výrobku hydrofilní.

Srovnávací příklad 2 (SP-2)

- 15 Tanin (5 g) se rozpustí v 95 g destilované vody. Vznikne roztok (Odrezovač SP-2), který působí jako částečný odrezovač železných a ocelových výrobků.

Železný plech (hmotnost 48,75 g), který je na povrchu zkorodovaný (Obrázek 8), se nejprve omyje vodou a oře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač SP-2 a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený fialový kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač SP-2. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se kal oře houbičkou. Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou (bavlna, len, papír). Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 48,68 g.

- 25 Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Fe⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezatý plech)	Plech očištěný Odrezovačem SP-2
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 52$

- 30 *Poznámka:* Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Z výsledku je vidět, že odrezovače založené na kyslíkatých chelátech (v tomto případě tanin) nejsou schopné z povrchu železných výrobků dobře odstranit dvojmočné oxidy železa. Navíc po požití tohoto odrezovače zůstane povrch výrobku hydrofilní, i když méně, než původní zkorodovaný povrch.

- 35 Kombinovaný příklad 1 (KP-1)

1-Nitroso-2-naftol (2,5 g) se rozpustí v 90 g propan-2-olu (IPA) a 10 g destilované vody. K roztoku se přidá tanin (2,5 g). Vznikne žluto-hnědý roztok (Odrezovač VII), který působí jako dobrý odrezovač železných a ocelových výrobků.

Železný plech (hmotnost 47,55 g), který je na povrchu zkorodovaný, se nejprve omyje vodou a otře houbičkou na nádobí. Na vlhký povrch se nejlépe štětcem nanese Odrezovač VII a nechá se 2 minuty působit. Potom se houbičkou na nádobí (drsnější strana) setře utvořený kal a znovu se štětcem nanese Odrezovač VII. Opět se nechá 2 minuty působit a znovu se kal otře houbičkou.

5 Na závěr se povrch vyleští nejlépe celulózovou utěrkou (bavlna, len, papír). Po aplikaci odrezovače byla hmotnost plechu 36,88 g (Obrázek 9).

Výsledky měření úhlu smáčivosti jsou uvedeny v následující tabulce:

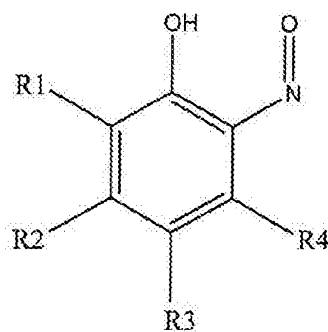
Fe ⁰ plech		
Mechanicky očištěný povrch (čisté železo)	Oxidovaný povrch (rezatý plech)	Plech očištěný Odrezovačem VII
Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 73$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 30$	Kontaktní úhel vody $\phi [^\circ] = 56$

Poznámka: Hodnoty smáčecích úhlů uvedené v tabulkách představují průměr z pěti měření provedených na různých místech povrchu kovu.

Z výsledků vyplývá, že Odrezovač VII, neboli kombinace Odrezovače I a SP-2 (taninu), vede sice k dobrému odstranění rzi z povrchu zkorodovaného plechu, ale ochranný film po použití odrezovače je více hydrofilní, než je tomu v případě použití samotného Odrezovače I.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití sloučenin obecného vzorce I



(I)

kde

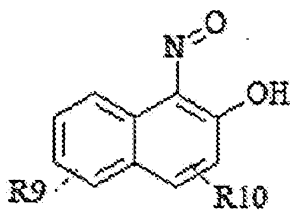
substituenty R1, R2, R3, R4 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18; nebo

R3, R4 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18, a R1 a R2 dohromady tvoří můstek -CR5=CR6-CR7=CR8-, kde R5, R6, R7 a R8 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, N=O, OH, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18; nebo

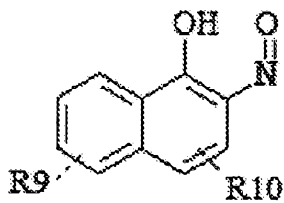
R1, R2 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n+1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18, a R3 a R4

dohromady tvoří můstek $-CR_5=CR_6-CR_7=CR_8-$, kde R_5 , R_6 , R_7 a R_8 jsou vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, N=O, OH, SO_3H , SO_3Me , $COOH$, $COOMe$, alkyl C_nH_{2n+1} , O- C_nH_{2n+1} , $N(C_nH_{2n+1})_2$, kde Me je Li, Na, K; $n = 1$ až 18;

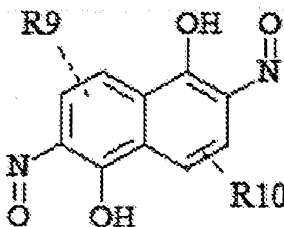
- 5 jako účinné komponenty do odrezovačů, zejména pro čištění povrchů kovových výrobků od produktů koroze a vytvoření pasivované vrstvy.
2. Použití podle nároku 1, kde ve vzorci I jeden z R_5 , R_6 , R_7 , R_8 je OH, a jeden z R_5 , R_6 , R_7 , R_8 je N=O, přičemž tyto dva substituenty jsou vázány na vzájemně sousedících atomech uhlíku.
- 10 3. Použití podle nároku 1, kde ve vzorci I je na každém aromatickém kruhu nejvýše jeden substituent N=O a jeden substituent OH a nejvýše jeden další substituent odlišný od vodíku.
- 15 4. Použití podle nároku 1, kde sloučenina vzorce I je vybrána ze sloučenin vzorců A, B, C, D, E, F:



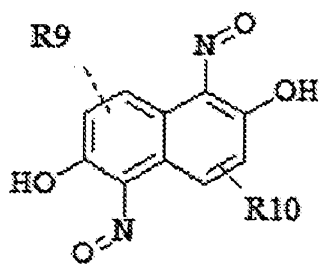
(A)



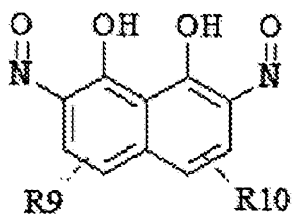
(B)



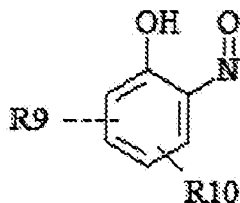
(C)



(D)



(E)



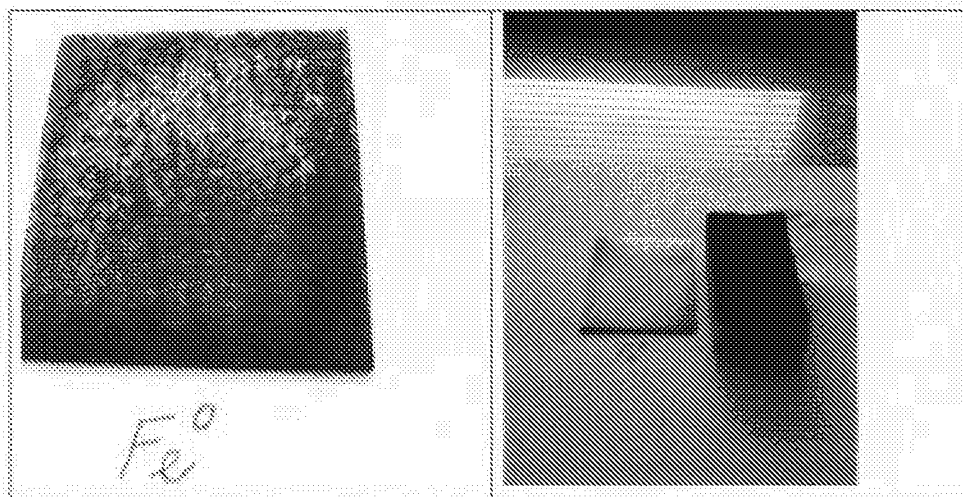
(F)

5

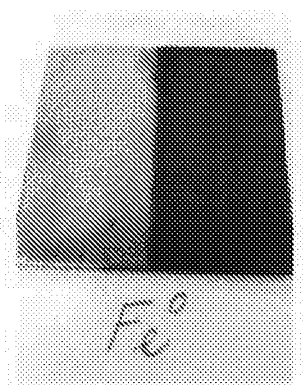
kde R9 a R10 vzájemně nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, SO₃H, SO₃Me, COOH, COOMe, alkyl C_nH_{2n-1}, O-C_nH_{2n+1}, N(C_nH_{2n+1})₂, kde Me je Li, Na, K; n = 1 až 18.

- 10 5. Použití podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, kde se sloučeniny obecného vzorce I použijí pro čištění povrchů kovových výrobků od produktů koroze a vytvoření pasivované vrstvy a kov je vybrán ze skupiny zahrnující železo, ocel, hliník, měď, zinek/ a jejich slitiny, jako mosaz.
- 15 6. Použití podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, kde se sloučeniny obecného vzorce I aplikují při neutrálním pH.
7. Použití podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, kde se sloučeniny obecného vzorce I aplikují v rozpouštědle vybraném ze skupiny zahrnující vodu, alkoholy C_nH_{2n+1}OH, kde n = 1–8, s výhodou methanol, ethanol a 2-propanol, aceton a methyl-ethylketon.
- 20

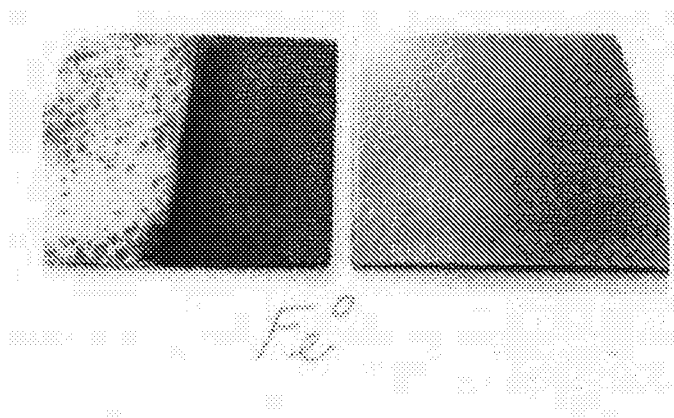
5 výkresů



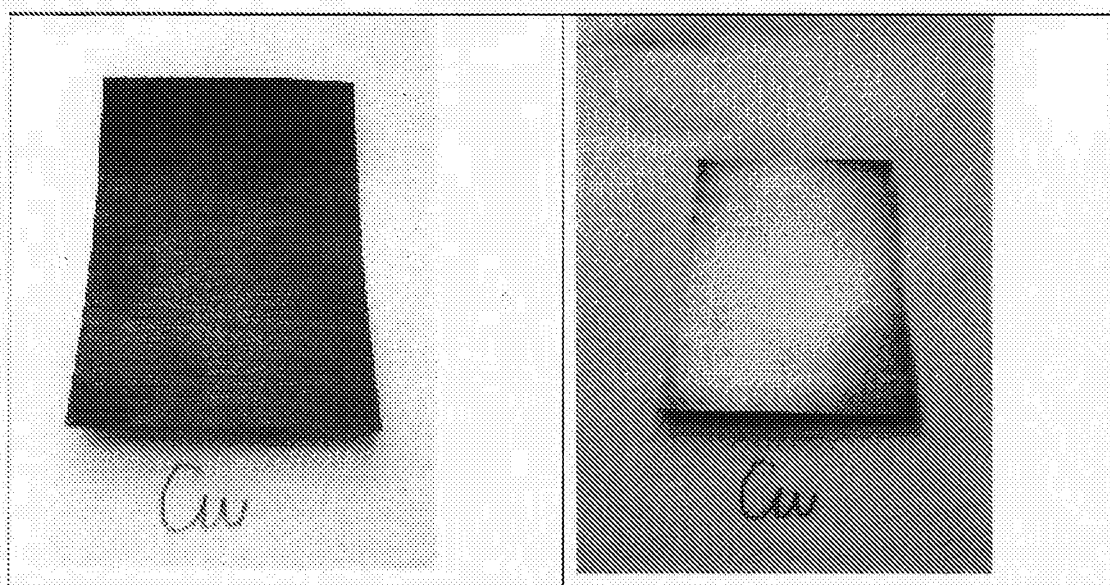
Obrázek 1



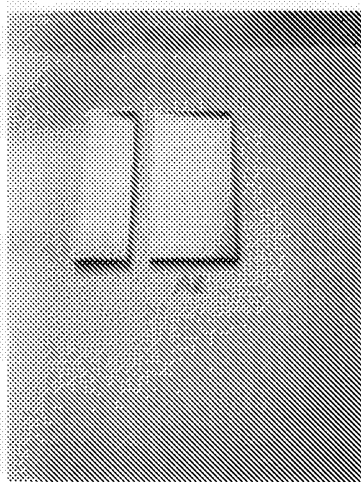
Obrázek 2



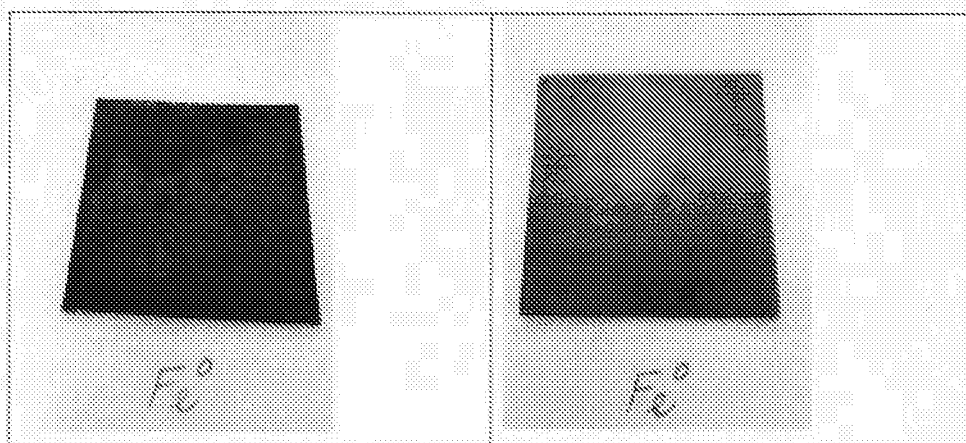
Obrázek 3



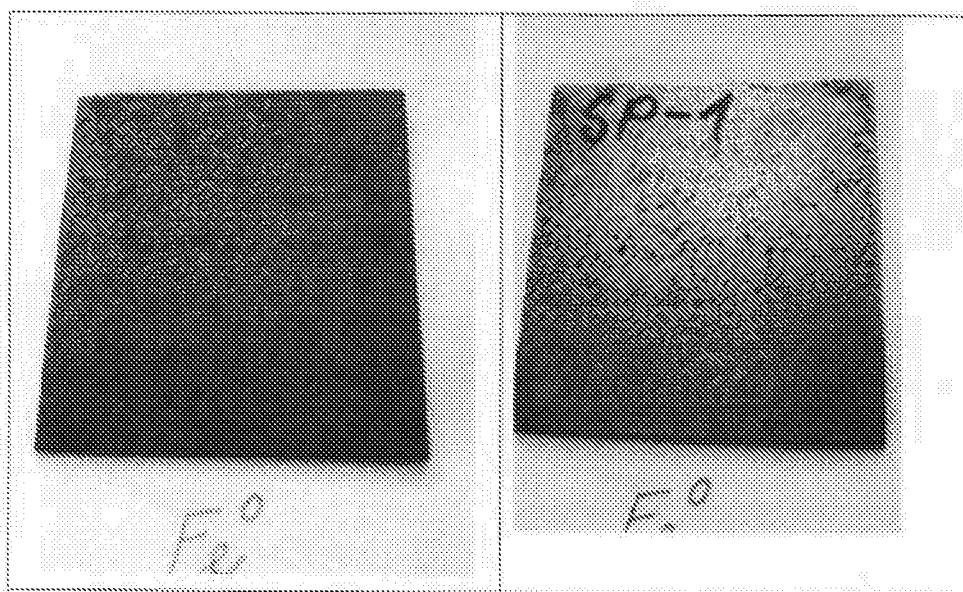
Obrázek 4



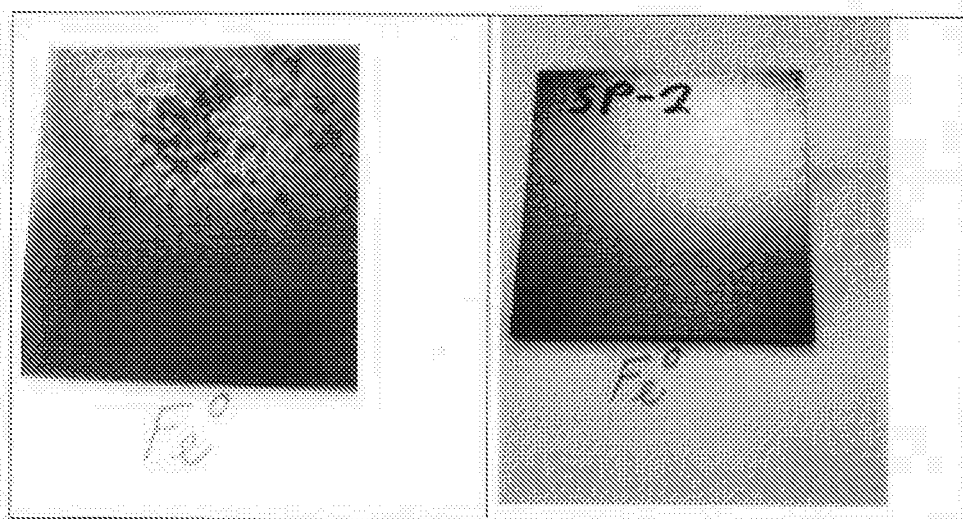
Obrázek 5



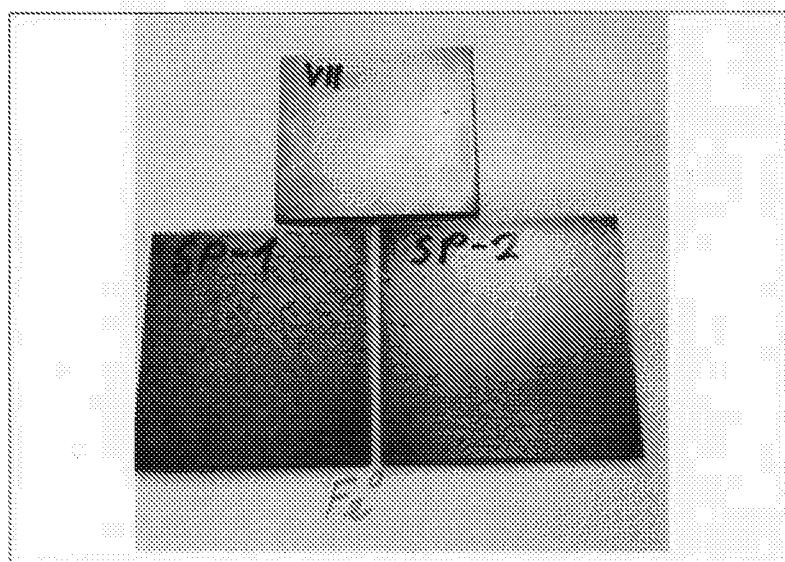
Obrázek 6



Obrázek 7



Obrázek 8



Obrázek 9