

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

30 116

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C07C 229/24 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-32926**

(22) Přihlášeno: **11.10.2016**

(47) Zapsáno: **06.12.2016**

(73) Majitel:
Univerzita Pardubice, Pardubice II, Polabiny, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc., Pardubice, CZ
prof. Ing. Radim Hrdina, CSc., Pardubice, CZ
doc. Ing. Petra Bajarová, Ph.D., Pardubice, CZ
prof. Dr. Ing. Andréa Kalendová, Pardubice, CZ
doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D., Pardubice, CZ
doc. Ing. Jarmila Vytřasová, CSc., Pardubice, CZ
Ing. Iveta Brožková, Ph.D., Pardubice, CZ
Tiago Alexandre Marquez Dinis Pinto, 4715-278
Braga, PT
Mario Celso Genovez, 17048-690 Bauru/SP, BR

(74) Zástupce:
INVENTIA s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na
Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název užitého vzoru:
**Antikorozní sekvestrant a přípravek pro
kapaliny do potrubních systémů**

CZ 30116 U1

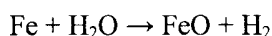
Antikoroziční sekvestrant a přípravek pro kapaliny do potrubních systémůOblast techniky

Technické řešení se týká antikorozičního přípravku pro kapaliny do potrubních systémů a jeho účinné složky - sekvestrantu s antikorozičními vlastnostmi, chelatačními vlastnostmi, a vysokou biologickou odbouratelností.

Dosavadní stav techniky

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

V odborné literatuře se již méně připomíná fakt, že korozi železa může způsobit samotná voda (bez kyslíku a kyseliny), podle známé Bechampovy rovnice:



Pokud se difuzí do místa koroze dostane kyslík, s vodíkem utvoří další molekuly vody. To je důvod toho, že jednou zahájená koroze se již nezastaví, protože difuze kyslíku přes veškeré nátěry je velmi rychlá. Navíc celý proces se zrychluje tak, jak roste povrch centra koroze.

Po chemicko-fyzikální stránce centra koroze (spoty) fungují jako elektrické mikročlánky, kde mezi katodou a anodou protéká elektrický proud. Pokud se mezi katodická a anodická místa vloží látka, která v daném systému vykazuje korozně inhibiční vlastnosti (například může působit jako elektrický izolant), potom se zpomalí koroze povrchu kovového materiálu. Pro zpomalení koroze je tedy potřeba zvýšit polarizační napětí jak katody, tak anody, neboli zvýšit elektrický odpor.

Ve většině případů je inhibice dosaženo interakcí nebo reakcí mezi inhibitorem a povrchem kovu, jejichž výsledkem je tvorba inhibičního povrchového filmu. V jiných případech může být korozní prostředí ovlivněno tak, že se stává méně korozivním. Pak dochází ke snižování koncentrace rozpuštěného kyslíku, k neutralizaci rozpustných kyselých plynů, k regulaci pH pro podporu trvalé pasivace kovového povrchu. Inhibitory a pigmenty inhibují zpravidla jednu ze dvou elektrochemických parciálních reakcí.

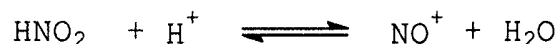
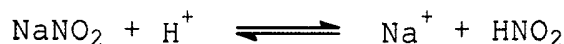
Zdroj protonů pro korozní jevy může být jednak například v „kyselých deštích“, ale kyseliny (např. octová, sirovodíková) jsou i produktem mikrobiálního života. Z tohoto důvodu antikoroziční sloučeniny by ideálně měly mít i antimikrobiální účinek.

Speciálním případem povrchově aktivních látek jsou anionické tenzidy se samosekvestrujícími vlastnostmi, čili tenzidy, které vedle svých povrchových vlastností jsou schopné rovněž komplexovat kovy. Povrchová aktivita tenzidů se hodnotí stalagmometrickou metodou. Metoda je popsána např.: Holmberg K.: Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Vol. 2, str. 230 - 232. Dále je popsána: Döcke W.: Prüfen von Textilie, VEB Fachbuchhandlung, Leipzig 1977, str. 127-129. Sekvestrační kapacita prostředků se testuje tzv. Hampshirským testem, tj. srážecí zákalovou titrací, kdy se k roztoku sekvestrující látky přidává roztok vápenaté soli. Po překročení sekvestrační kapacity hodnocené sloučeniny vznikne přetrvávající zákal, který indikuje konec titrace. Metoda je popsána např. v patentu DE 1904914.

Samosekvestrující tenzid byl již uveden na trh v 70. letech minulého století. Náročnost předpisů pro ochranu životního prostředí, které požadují, aby obdobné látky byly za definovaných podmínek alespoň z 60 % biologicky odbouratelné, však zamezil výrobu uváděného typu tenzidu, kterým byl C8 až C18 alkylamid ethylendiamin tetraoctové kyseliny ve formě sodné soli.

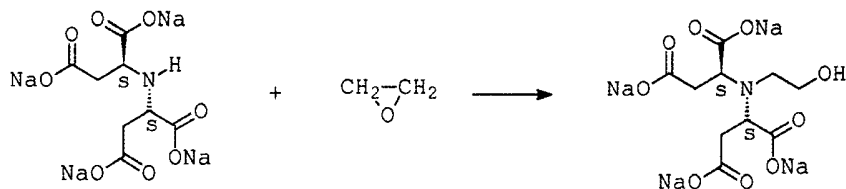
V odborné literatuře jsou popsány samosekvestrující tenzidy, které jsou N-deriváty karboxylových kyselin, zejména kyseliny asparagové (např. Piispanen. Peter S. and Pihko. Petri M., Tetrahedron Letters, 46(16), 2751-2755; 2005; Suzuki, Ryo et al: JP09157232; látky mající CAS: 7408-20-0, CAS: 193207-34-0). Tyto tenzidy však obsahují sekundární aminoskupinu.

- Nevýhoda všech tenzidů a sekvestrantů, které mají ve své molekule -NH- skupinu, spočívá ve faktu, že v chladicích kapalinách pro obrábění kovů, a/nebo v kapalinách v chladicích okruzích (auta, solární panely, mrazicí boxy, apod.) mohou jako antikorozi sloučeniny být přítomny dusitany, např. NaNO_2 , KNO_2 , kdy za vysokých teplot (obráběcí kapaliny), nebo dlouhodobým působením (chladicí kapaliny) může dojít k „nitrosaci“ aminové skupiny (- NH_2 , -NH-) za vzniku velmi jedovatých a karcinogenních nitrosoaminů; v tomto procesu hlavní roli hrají kyseliny, ať už se do kapaliny dostaly či vznikly jakýmkoliv způsobem.



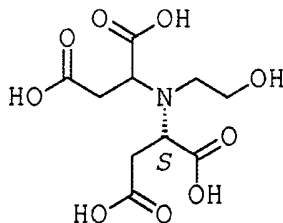
- Rovněž se nesmí zapomenout na fakt, že ve vzduchu může být přítomen oxid dusíku (NO) z výfukových plynů automobilů, který má rovněž „nitrosační účinek“. Problém NO je obzvláště velký u chladicích kapalin pro obrábění kovů, kde vysoká teplota procesu (například vrtání, soustružení) může vést ke vzniku NO z dusíku přítomného ve vzduchu.

- Dokument JP 2001172241 popisuje *N*-[(1*S*)-1,2-dikarboxyethyl]-*N*-(2-hydroxyethyl)-*L*-asparagovou kyselinu, kde její syntéza vychází z tetrasodné soli *N*-[(1*S*)-1,2-dikarboxyethyl]-3-hydroxy-*L*-asparagové kyseliny, kde se na ní působí oxiranem. Syntéza probíhá ve vodě v autoklávu. Výtěžek je ovšem pouze 10 %, navíc stanoven v reakční směsi chromatograficky, produkt nebyl z reakční směsi izolován. Jedná se tak o průmyslově těžko aplikovatelný postup.

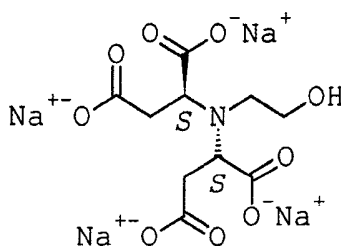


- Zcela jistě po zavedení oxiranu do autoklávu probíhají vedlejší reakce, a to esterifikace karboxylové skupiny.

V tomto dokumentu JP 2001172241 je popsána sloučenina *N*-(1,2-dikarboxyethyl)-*N*-(2-hydroxyethyl)-*L*-asparagová kyselina (CAS 107426-99-3)



- a její tetrasodná sůl (CAS 345969-95-1) jako komponenta výše uvedeně.

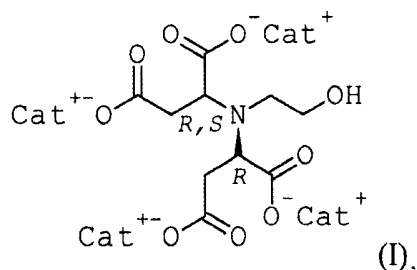


Deriváty D-asparagové kyseliny však popsány nejsou. V citovaném dokumentu je sloučenina připravována výhradně ve formě derivátů L-asparagové kyseliny.

Podstata technického řešení

5 Předkládané technické řešení řeší problém biologické odbouratelnosti. Nárokovaná molekula neobsahuje primární ani sekundární aminovou skupinu, nemohou se tedy tvořit nebezpečné nitrosoaminy. Nárokovaný sekvestrant má vysokou chelatační schopnost, a překvapivě má rovněž vysoké antikoroziční vlastnosti.

Předmětem technického řešení je derivát asparagové kyseliny obecného vzorce I ve formě D-izomeru (D-asparagové kyseliny), popřípadě ve formě směsi D-izomeru s L-izomerem:



10

kde 1,2-dikarboxyethylová skupina může být 1*S* nebo 1*R*, přednostně racemát. D-izomerem je míněna látka mající konfiguraci (*R*) na chirálním uhlíku asparagové kyseliny.

15 Dále Cat⁺ jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, N⁺HR¹R²R³, kde R¹, R², R³ jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 28 atomů uhlíku, cykloalkyl obsahující 3 až 28 atomů uhlíku, alkenyl obsahující 2 až 28 atomů uhlíku, cykloalkenyl obsahující 3 až 28 atomů uhlíku. CH₂CH₂OH, nebo R² a R³ dohromady tvoří řetězec -CH₂CH₂OCH₂CH₂-.

V jednom výhodném provedení je Cat^+ vybráno ze skupiny zahrnující H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ,

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		$\text{R}^1-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}^3}{\text{N}^+}}-\text{R}^2$
---	---	---

20 Sloučenina vzorce I je biologicky odbouratelná, působí jako účinný sekvestrant, má antikoroziní vlastnosti, a je tudíž vhodná pro výrobu antikoroziních přípravků pro potrubní systémy a pro ob-
rábění kovů.

25 Vlastním výzkumem jsme zjistili, že sloučenina vzorce I má silné antikoroziční účinky, principiálně zabraňuje korozi železných a ocelových výrobků. Je tak vhodná jako aditivum do kapalin na obrábění kovů. Pro toto použití výhodou předkládaného vynálezu je to, že tyto kapaliny jsou založené na vodě, která má na rozdíl od minerálních olejů vysokou tepelnou kapacitu, a může tak účinně chladit proces obrábění, a kde sloučenina vzorce I je ve vodě rozpustná, jakož je rozpustná i ve vícesytných alkoholech jako je glykol, glycerin, propylenglykol a podobně.

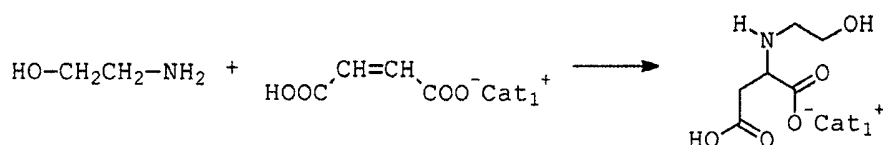
Dále je sloučenina vzorce I vhodná jako aditivum do kapalin do chladicích systémů, například do 30 chladiců aut, chlazení solárních panelů, barev, laků a podobně.

Princip funkce antikoroziční ochrany je ten, že sloučenina vzorce I jako elektrický izolant přeruší korozivní proudy v mikročláncích na povrchu kovů.

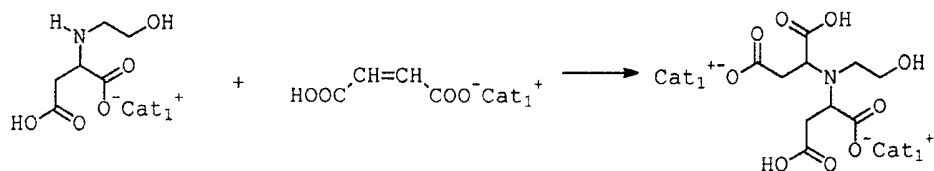
Sloučeninu vzorce I lze použít i pro výrobu prostředků na de-emulgaci slané vody ze surové ropy, kde je výhodný antikoroziční účinek pro antikoroziční ochranu potrubí, nádrží a dalších potřebných zařízení.

- 5 Sloučeniny vzorce I se připravují tak, že se známým postupem provede adice sloučeniny obsahující primární aminovou skupinu na aktivovanou dvojnou vazbu kyseliny maleinové nebo fumarové nebo jejich monosoli. Tento krok popisuje rovnice 1. Vzniklý intermediát („monoaddukt“) pak reaguje s druhou molekulou kyseliny maleinové nebo fumarové či jejich monosoli za vzniku sloučeniny vzorce I („viadukt“), tento krok je popsán rovnicí 2.

Rovnice 1:



Rovnice 2:



10

Vzniklý diadukt, přesněji řečeno „volné karboxylové skupiny“ (-COOH) mohou být neutralizovány alkálií (LiOH, NaOH, KOH), a/nebo aminovou bází (NH₄OH, triethanolamin, N-methylmorpholin, trialkylamin, obecně terciárními aminy).

- 15 Vstupní surovinou syntézy sloučenin popsanych vzorcem I může být s výhodou relativně levná velkotonážní sloučenina maleinanhydrid, který snadno reaguje s jedním ekvimolárním množstvím alkálie (LiOH, NaOH, KOH, NH₄OH) za vzniku monosoli kyseliny maleinové (rovnice 3).

Rovnice 3:

Rovnice 3:



- 20 Reakční prostředí může být vedle vody, mono- nebo bifunkční alkohol, který je mísitelný s vodou, takové jako methanol, ethanol, propanoly, etylenglykol, propylenglykol, rovněž tak aceton.

Produkt vzorce I se z reakční směsi může, nebo nemusí izolovat, s výhodou, pokud je reakčním prostředím voda.

Popsaný způsob dovoluje připravit D-izomer nebo směs izomerů, na rozdíl od způsobu podle stavu techniky. Způsob přípravy je rovněž levnější a dovoluje dosáhnout vyšších výtěžků.

- 25 Pro bližší objasnění technického řešení se uvádějí dále příklady, které však nijak neomezují nárokový rozsah.

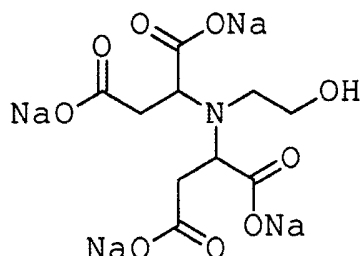
Příklady provedení technického řešení

Použité přístroje a techniky

- 30 Biologická odbouratelnost byla testována podle normy OECD, Paris 1981, Test Guideline 301D pro testování chemických látek s názvem „Biologická rozložitelnost - Zkouška v uzavřených lahvíčkách“. Akreditovaný postup č. 308; SOP ET 8.

Sekvestrační kapacita látky vzorce I byla testována tzv. Hampshirským testem, tj. srážecí zákalo-
vou titrací, kdy se k roztoku sekvestrující látky přidává roztok vápenaté soli. Po překročení
sekvestrační kapacity hodnocené sloučeniny vznikne přetrvávající zákal, který indikuje konec
titrace. Metoda je popsána např. v patentu DE 1904914.

- 5 Příklad 1: Tetrasodná sůl *N*-(1,2-dikarboxyethyl)-*N*-(2-hydroxyethyl)-asparagové kyseliny
($C_{10}H_{11}NO_9Na_4$; $M_w = 381,15$; látka A)



- 10 Ve 200 g vody se opatrně smíchá 98,06 g (1 mol) maleinanhydridu a 40 g (1 mol) hydroxidu
sodného, pozor, jedná se o silně exotermní neutralizační reakci, kde teplota nesmí přestoupit
80 °C. Ke vzniklému roztoku (suspenzi) monosodné soli kyseliny maleinové se přidá ještě za
15 tepla 30,55 g monoethanolaminu (0,5 molu) a směs se míchá po dobu 5 hodin pod zpětným chla-
dičem při teplotě bodu varu vody. Po této době ochladíme a směs se zneutralizuje 1 molem hyd-
roxidu sodného (40 g NaOH). Po ochlazení na laboratorní teplotu (22 °C) je výsledkem vodný
roztok (o celkové hmotnosti 408,6 g) účinné látky (tetrasodná sůl *N*-(1,2-dikarboxyethyl)-*N*-(2-
hydroxyethyl)-asparagové kyseliny), kde její koncentrace je 46,6 % hmotn. Nebo vodu lze odpa-
řit například na rotační vakuové odparce (90 °C, 1,1 kPa) a získá se (po umletí odparku) bílý
práškový produkt (190 g) - racemát tetrasodné soli *N*-(1,2-dikarboxyethyl)-*N*-(2-hydroxyethyl)-
asparagové kyseliny.

Sekvestrační kapacitu látky A v závislosti na teplotě a pH ukazuje následující tabulka.

20 °C		90 °C	
pH	S [mg Ca ²⁺ /1g]	pH	S [mg Ca ²⁺ /1g]
9	-	9	-
10	97,8	10	23,1
11	41,1	11	10,1
12	44,0	12	16,5

- 20 Z výsledku je zřejmé, že sekvestrační kapacita látky A je velmi vysoká zejména za „nízkých
teplot“ (okolo 20 °C) a pH středně alkalického (okolo pH 10). To například předurčuje látku I
jako sekvestrant pro praní celulózových vláken (např. bavlněného) v tvrdé vodě za nízkých teplot
(20 - 40 °C) a mírně až středně alkalickém pH (7,5 - 10).

- 25 Korozní test pro látku A

- 30 Do směsi ethylenglykolu a vody (hmotnostně 1:2) - voda použita z vodovodního řadu - byla za
míchání přidána sloučenina A (v množství 2 g /1000 g směsi). Do 60 g této směsi /lázně byl vlo-
žen plíšek z nerez oceli třídy 11 - hluboko za studena tažený (ISO 1514), hmotnosti cca 2,2 g
- váženo na čtyři desetinná čísla. Testovací lázeň byla periodicky ohřívána (12 hodin při 90 °C)
35 a chlazená (12 hodin při 22 °C) a to po dobu 21 dní. Po této době byl železný plíšek z lázně vyta-
žen. Po vytažení plíšku z lázně byly z povrchu lehce setřeny korozní zplodiny papírovým
ubrouskem, poté byl zbytek korozních zplodin odstraněn krátkým (cca 10 sec) oplachem v mořicí
lázni (508,5 ml HCl 35%, 450 ml destilované vody, 5 g urotropinu). Následoval krátký oplach
destilovanou vodou a oplach bezvodým ethanolem. Poté byly plíšky usušeny v sušárně při 50 °C
a zváženy s přesností na 4 desetinná místa, a byl stanoven hmotnostní úbytek.

Látka	Hmotnostní úbytek (% hm.)	Kvalita lázně po testu
Bez přídavku	0,842	Lázeň silně znečištěna rezavými kaly
látka A	0,000	Lázeň nezměněna, naprosto čirá

Z výsledku je vidět, že látka I je rovněž velmi účinnou antikorozií sloučeninou (pro železné a ocelové výrobky) a tudíž velmi vhodnou pro výrobu detergentů s antikorozií vlastnostmi.

- 5 Biologická rozložitelnost byla testována podle OECD 301 D (test v uzavřených lahvičkách) v Ekologických laboratořích EMPLA (EMPLA AG spol. s.r.o.). Zkouška v uzavřených lahvičkách (akreditovaný postup č. 308 - SOP ET 8 - Nařiz. Komise 440/2008 met. C4-E, ČSN ISO 10707). Jako referenční látka snadno biologicky odbouratelná byl zvolen benzoan sodný.

Látka	Biologická rozložitelnost po 28 dnech
Benzoan sodný	82,5 %
látka A	44,2 %

Z výsledku měření je vidět, že látka A je středně biologicky odbouratelná.

- 10 **Příklad 2:** Tetradraselná sůl *N*-(1,2-dikarboxyethyl)-*N*-(2-hydroxyethyl)-asparagové kyseliny ($C_{10}H_{11}NO_9K_4$, M_w - 445,59 g.mol⁻¹, látka B) ve směsi voda/ethylenglykol

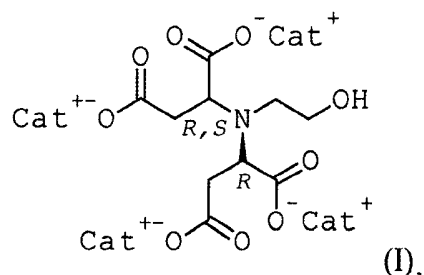
- Ve směsi 334 g ethylenglykolu a 100 g vody se opatrně zneutralizuje 196,12 g (2 moly) maleina-
nhydridu pomocí 112,2 g (2 moly) hydroxidu draselného - pozor - silně exotermní neutralizační
reakce. Ke vzniklému roztoku (suspenzi) monodraselné soli kyseliny maleinové přidáme ještě za
15 tepla (50 °C) 61,1 g monoethanolaminu (1 mol) a směs mícháme po dobu 5 hodin pod zpětným
chladičem při teplotě bodu varu vody. Po této době ochladíme na laboratorní teplotu (22 °C)
a směs zneutralizujeme 2 moly hydroxidu draselného (112,2 g KOH). Po neutralizaci chladný
roztok (22 °C) doplníme vodou (198,38 g) na celkovou hmotnost 1114 g. Získáme 40%-ní roztok
účinné látky (tetradraselná sůl *N*-(1,2-dikarboxyethyl)-*N*-(2-hydroxyethyl)-asparagové kyseliny)
20 ve formě racemátu ve směsi vody a ethylenglykolu (30 % hmotn.)

Tento koncentrát látky B ve směsi vody a ethylenglykolu je určen jako antikorozií aditivum například do chladicích směsí do chladiců aut, dále pak pro přípravu chladicích kapalin pro obrábění železných a ocelových výrobků.

25

NÁROKY NA OCHRANU

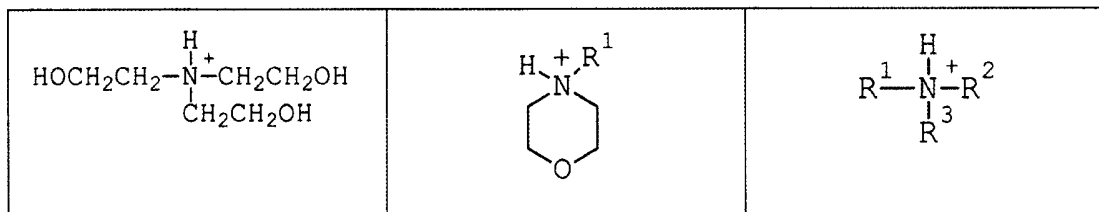
1. Derivát asparagové kyseliny obecného vzorce I:



ve formě D-izomeru, popřípadě ve formě směsi D-izomeru s L-izomerem, jako je racemát, kde

- 5 Cat⁺ jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, N⁺HR¹R²R³, kde R¹, R², R³ jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 28 atomů uhlíku, cykloalkyl obsahující 3 až 28 atomů uhlíku, alkenyl obsahující 2 až 28 atomů uhlíku, cykloalkenyl obsahující 3 až 28 atomů uhlíku. CH₂CH₂OH, nebo R² a R³ dohromady tvoří řetězec -CH₂CH₂OCH₂CH₂-.

2. Látka vzorce I podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že Cat⁺ je vybráno ze skupiny zahrnující H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺,



- 10 3. Antikorozní přípravek pro potrubní systémy a/nebo pro obrábění kovů, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje alespoň jednu látku vzorce I podle nároku 1 nebo 2, a alespoň jedno rozpouštědlo, jímž je s výhodou voda a/nebo vícesytný alkohol.

Konec dokumentu
