

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236210**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427223**

(22) Data zgłoszenia: **27.09.2018**

(51) Int. Cl.

C23F 11/14 (2006.01)

C07D 233/04 (2006.01)

C07D 403/06 (2006.01)

(54)

Środek myjąco-konserwujący chroniący przed korozją

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.04.2020 BUP 08/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL
PACHEMTECH SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Płock, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARBARA GAŻDZIK, Kraków, PL
STEFAN PTAK, Gorlice, PL
KAMIL POMYKAŁA, Kraków, PL
MIECZYŚŁAW SOCHA, Kraków, PL
ROMAN KEMPIŃSKI, Płock, PL
ZBIGNIEW PAĆKOWSKI, Płock, PL
AGNIESZKA SKIBIŃSKA, Kraków, PL
MAŁGORZATA MAŚLANKA,
Sieciechowice, PL
MICHAŁ PAJDA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paweł Lechowicz

PL 236210 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest środek myjąco-konserwujący chroniący przed korozją, do mycia wyrobów metalowych oraz do międzyoperacyjnej ochrony przeciwkorozyjnej.

Proces mycia lub odtłuszczania powierzchni jest stosowany w przypadku konieczności usunięcia pozostałości cieczy i olejów obróbkowych, drobnych opiłków metalowych oraz innych zanieczyszczeń przed ostatnią fazą technologiczną, jaką jest lakierowanie lub ostateczna konserwacja wyrobu. Procesy mycia odbywają się w specjalnych warunkach, w urządzeniach umożliwiających filtrację i dekantację rozpuszczalnika, często w specjalnych komorach wyposażonych w układ mycia oraz w układ płukania umytych części, w specjalnych tunelach do mycia. Środki myjąco-konserwujące oprócz zagwarantowania międzyoperacyjnej ochrony przed korozją podczas mycia wyrobów i po jego zakończeniu, muszą charakteryzować się bardzo dobrymi właściwościami myjącymi. W przypadku, gdy na wcześniejszym etapie wyrób metalowy był obrabiany cieczą emulsyjną, zawierającą wodę, zastosowany środek myjąco-konserwujący dodatkowo musi charakteryzować się dobrą zdolnością wypierania wody z powierzchni metalowych, a tym samym jej osuszania. Stosowanie środków myjąco-konserwujących przyczynia się do zmniejszenia ogólnej pracochłonności procesu wytwarzania wyrobów metalowych, umożliwiając łączenie w jedną kilku operacji technologicznych, takich jak osuszanie, mycie i konserwacja. Do międzyoperacyjnego lub końcowego mycia i czyszczenia wyrobów, stosowane są najczęściej lekkie frakcje naftowe z udziałem środków powierzchniowo-czynnych, które oprócz zagwarantowania ochrony przed korozją atmosferyczną, muszą zapewnić dobrą zwilżalność metalu oraz wysoką zdolność do wypierania wody z powierzchni metalowych. W pierwszym etapie działania środka myjąco-konserwującego następuje zwilżenie powierzchni metalu, wynikające z obniżenia napięcia powierzchniowego na granicy faz olej-woda, a w konsekwencji na granicy faz olej-woda -metal. W końcowym etapie działania środka myjąco-konserwującego następuje utworzenie się warstwy adsorpcyjno-chemisorpcyjnej przez inhibitory korozji zawarte w kompozycji środka, zapewniając skuteczną międzyoperacyjną ochronę antykorozyjną. Do mycia wyrobów metalowych oraz do międzyoperacyjnej ochrony przeciwkorozyjnej stosowane są wieloskładnikowe kompozycje, zawierające inhibitory korozji, inhibitory utleniania, środki wypierające wodę, inne substancje powierzchniowo-aktywne oraz rozpuszczalniki.

Według opisu patentowego nr P.219750 środek przeciwkorozyjny stanowi roztwór w rozpuszczalnikach typu węglowodorów aromatycznych, środków powierzchniowo-czynnych, takich jak polioksyetylowane pochodne alkilofenoli oraz polioksyetylowane pochodne aminy tłuszczowej, względnie oleinianu sorbitanu oraz jego polioksypropylenowe pochodne oraz polioksypropylenowe lub polioksyetylenowe pochodne glicerydów oleju rzepakowego, zaś w opisie patentowym nr P.262934, w skład środka przeciwkorozyjnego wchodzi inhibitor korozji, przeznaczony do zabezpieczenia powierzchni metalowych oczyszczonych metodami „na mokro” i zawiera od 10 do 90 części wag. mieszaniny mono i diestrów kwasu oleinowego i sorbitu, od 2 do 20 cz. wag. oksyetylenowanego oleju rycynowego, zawierającego od 20 do 30 moli tlenu etylenu, od 0 do 20 cz. wag. eteru nonylofenylopoliooksyetyleno-polioksypropyleno-glikolowego, posiadającego od 5 do 15 moli tlenu etylenu i od 10 do 20 moli tlenu propylenu, od 0 do 15 cz. wag. mieszaniny estrów polioksyetyleno-glikolowych kwasu oleinowego i poliglikoli, zawierających od 3 do 19 moli tlenu etylenu względnie od 0 do 15 cz. wag. mieszaniny mono i diestrów fosforowych 2-etyloheksanolu-1.

Z kolei w opisie patentowym nr P.232455 ujawniono środek do czyszczenia wyrobów stalowych, który chroni obrabiane powierzchnie przed korozyjnym działaniem atmosfery oraz nie elektryzuje się w procesie czyszczenia. Składa się on z mieszaniny frakcji nafty o zakresie temperatur wrzenia 180–320°C i temperaturze zapłonu powyżej 60°C oraz obojętnym odczynie wyciągu wodnego, z dodatkiem 0,5 mg/dm³ soli cynkowej kwasu dialkilditiofosforowego i 1 mg/dm³ rozpuszczalnego w nafcie antystatu.

W opisie patentowym nr US3441419 przedstawiono kompozycję środka przeznaczonego do czyszczenia i zabezpieczania stali przed korozją elementów stalowych. W skład kompozycji wchodzi rozpuszczalnik węglowodorowy o temperaturze wrzenia w zakresie 60°C do 260°C, woda, sól kwasu sulfonowego, korzystnie sulfonianu naftowego o masie cząsteczkowej w zakresie 400–540, sole aminowe zawarte w grupie dietanolo i trietanoloaminowych soli kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze fenyl-R-COOH, gdzie R wybrane jest z grupy nasyconych i nienasyconych węglowodorowych rodników z prostym łańcuchem węglowym zawierającym od 0 do 3 atomów węgla, niejonowy, rozpuszczalny w wodzie emulgator zawierający estry wybrane z grupy estrów kwasu oleinowego lub kwasu rycynowego z adduktem tlenu etylenu wybranym z grupy obejmującej glikol i heksitol, hydrofilowa część

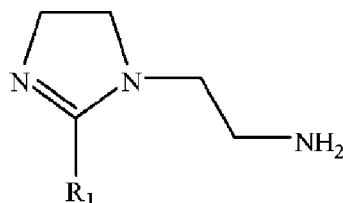
emulgatora posiadająca masę cząsteczkową w zakresie 200–1400. Kompozycja może dodatkowo zawierać środek przeciwkorozyjny, solubilizator i dodatek obniżający lepkość.

Znane ze stanu techniki środki myjąco-konserwujące często niewystarczająco chronią stalowe elementy przed korozją. Słabsza ochrona przed korozją wiąże się z mniejszą dpornością na działanie wysokiej temperatury i wilgoci. Często dostępne środki myjąco-konserwujące mają skłonność do tworzenia z wodą emulsji. Skłonność do tworzenia się emulsji z wodą środków myjąco-konserwujących najczęściej jest wynikiem nieodpowiedniego charakteru hydrofobowo-hydrofilowego stosowanych w nich środków powierzchniowo-czynnych. W niektórych przypadkach, środki myjąco-konserwujące mają bardzo słabe właściwości myjące.

Ponadto, część z dostępnych środków ma szkodliwe oddziaływanie na zdrowie człowieka, czego przyczyną jest obecność węglowodorów aromatycznych zawartych w stosowanych rozpuszczalnikach, a w szczególności zawarty w nich rakotwórczy benzen. Niektóre z nich charakteryzują się intensywnym zapachem, uciążliwym dla człowieka, a inne z kolei posiadają zbyt niską temperaturę zapłonu, co stwarza duże zagrożenia pożarowe w zakładzie.

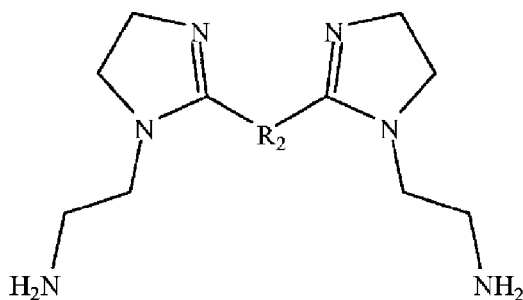
Celem wynalazku jest opracowanie kompozycji/składu środka myjąco-konserwującego, który będzie wykazywał doskonałe właściwości myjące, będzie tworzył trwałą powłokę ochronną, odporną na działanie wody, zapewniając wysoką międzyoperacyjną ochronę antykorozyjną detali i urządzeń po obróbce. Celem wynalazku jest również opracowanie środka myjąco-konserwującego bezzapachowego, o jasnej barwie, o niskiej lepkości, łatwego do aplikacji oraz o wysokiej temperaturze zapłonu powyżej 100°C, niestwarzającego zagrożenia pożarowego. Dodatkowo środek myjąco-konserwujący nie powinien pozostawiać żadnych osadów i nalotów na mytych lub odtłuszczonych częściach wyrobu.

Cel ten osiągnięto w rozwiązaniu według wynalazku, w którym środek myjąco-konserwujący chroniący przed korozją, zawierający pochodne imidazoliny, pochodne kwasu bursztynowego, węglowodorowe rozpuszczalniki, charakteryzuje się tym, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę inhibitora: od 0,0005 do 5,0% masowych polietarów silikonowych; od 0,0005 do 3,0% masowych oleju metylosilikonowego o wzorze $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, gdzie n oznacza ilość segmentów dimetylosiloksanowych, gdzie $n = 15 - 840$, o masie cząsteczkowej od 1200 do 62000 i lepkości od 10 do 10000 mm^2/s w 25°C; od 0,05 do 30,0% masowych pochodnej kwasu bursztynowego, korzystnie wybranej spośród: ester glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo)-bursztynowym lub ester glikolu trimetylenowego z kwasem (tetrapropenylo)-bursztynowym; od 0,05 do 30,0% masowych pochodnych imidazolin, wybranych spośród: produkt kondensacji dietylenotriaminy z kwasami oleju talowego lub aminoetylo-imidazolina lub mieszanina zmodyfikowanych pochodnych imidazoliny, o wzorach ogólnych (1) i (2),



gdzie R_1 : $\text{C}_{11}-\text{C}_{21}$

(1)



gdzie R_2 : C_7 lub C_8

(2),

oraz od 0,05 do 30,0% masowych estrów sorbitanu; od 0,03 do 5,0% masowych dodatków przeciwutleniających pochodnych fenolowych; od 0,03 do 5,0% masowych rozpuszczalnych w węglowodorach inhibitorów korozji miedzi; od 0,03 do 40,0% masowych eteru monobutyłowego glikolu dietylenowego; od 10,0 do 99,6% masowych co najmniej jednego rozpuszczalnika węglowodorowego.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie ma polietery silikonowe o lepkości od 40 do 2100 mm²/s w temperaturze 25°C i ekwiwalencie HLB od 6 do 13.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie ma oleje metylosilikonowe o wzorze (CH₃)₃Si-O-[Si(CH₃)₂O]_n-Si(CH₃)₃ które mają n wynoszące od 80 do 375, i masę cząsteczkową od 6000 do 28000 oraz lepkość w temperaturze 25°C od 100 do 1000 mm²/s.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie ma pochodną kwasu bursztynowego zawierającą monoester glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo) bursztynowym, o liczbie kwasowej od 150 do 200 mg KOH/g, lepkości w temperaturze 40°C od 800 do 1500 mm²/s i barwie nie wyższej niż 3,0 wg ASTM D 1500.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie ma pochodną kwasu bursztynowego, zawierającą estry glikolu trimetylenowego z kwasem (tetrapropenylo) bursztynowym, o liczbie kwasowej od 150 do 200 mg KOH/g i lepkości w temperaturze 40°C od 800 do 2 000 mm²/s.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie ma pochodną imidazoliny, zawierającą produkt kondensacji dietylenotriaminy z kwasami oleju talowego, o liczbie neutralizacji 100 do 300 mg KOH/g.

Ponadto, pochodna imidazolin zawiera aminoetylo imidazolinę, o masie cząsteczkowej ok. 310, o liczbie neutralizacji 100 do 300 mg KOH/g.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie, gdy ester sorbitanu stanowi monooleinian 1,4 sorbitanu, o liczbie jodowej 60–85 gJ₂/100 g i liczbie zmydlenia 145–170 mg KOH/g i/lub monostearynian sorbitanu o liczbie zmydlenia 145–160 mg KOH/g.

Środek myjąco-konserwujący ma dodatek przeciwutleniający pochodnych fenolowych, w których zastosowano 4,4'-metylenobis (2,6-di-tert-butylofenol).

Środek myjąco-konserwujący korzystnie ma rozpuszczalne w węglowodorach inhibitory korozji miedzi, stanowiące rozpuszczalne w węglowodorach pochodne tolyltrialzolu i/lub rozpuszczalne w węglowodorach pochodne benzotriazolu.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie ma rozpuszczalnik węglowodorowy, który zawiera w ilości od 60,0 do 99,0% masowych hydrorafinowanych parafinowych i/lub naftenowych olejów bazowych, o zawartości aromatów poniżej 1,0%, o zakresie temperatur wrzenia od 140°C do 310°C, o lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C od 3,0 do 5,0 mm²/s.

Środek myjąco-konserwujący dodatkowo zawiera w ilości od 1,0 do 40,0% masowych, oleju mineralnego o lepkości 15 do 25 mm²/s w temperaturze 40°C.

Środek myjąco-konserwujący charakteryzuje się tym, że korzystnie zawiera hydrorafinowane parafinowe i/lub naftenowe oleje bazowe, o zawartości aromatów poniżej 0,5%, o zakresie temperatur wrzenia od 240 °C do 267°C, o lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C wynoszącej 5,0 mm²/s i temperaturze zapłonu 102°C.

Środek myjąco-konserwujący może zawierać dodatkowo olej mineralny o lepkości w 40°C powyżej 15 mm²/s, o temperaturze zapłonu powyżej 160°C.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie, gdy zawiera dodatek rozpuszczalnika alkoholu amyłowego lub butylowego lub 2-etoksyetanolu lub cykloheksanolu.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie, gdy zawiera od 0,05 do 1,0% masowych dodatku przeciwzużyciowego, korzystnie dialkilditiofosforanu cynku.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie, gdy zawiera dodatek środka alkalizującego, korzystnie trietanolaminy.

Środek myjąco-konserwujący korzystnie, gdy zawiera dodatek środka przeciwmgielnego.

Zaletą takiego rozwiązania jest opracowanie składu środka myjąco-konserwującego o podwyższonej zdolności do wypierania wody ze środka myjąco-konserwującego, a tym samym z powierzchni przedmiotu metalowego, chroniąc go przed korozją. Synergizm działania poszczególnych składników spowodował znaczne obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy faz olej-woda, powodując wysoką efektywność zwilżenia powierzchni metalu i wysoką efektywność mycia wyrobów metalowych oraz dodatkowo znaczne obniżenie punktu anilinowego środka myjąco-konserwującego w porównaniu do komercyjnych środków. Dodatkowym atutem środka myjąco-konserwującego wg wynalazku jest brak jego negatywnego wpływu na środowisko naturalne i wody powierzchniowe oraz całkowicie nietoksyczne oddziaływanie na człowieka.

Zastosowanie w składzie środka myjąco-konserwującego pochodnej kwasu bursztynowego, pochodnych imidazolin, estrów sorbitanu oraz inhibitorów korozji miedzi spowodowało synergizm w zakresie przeciwdziałania korozji, a skuteczność tego działania w stosunku do znanych środków myjąco-konserwujących wzrosła dziesięciokrotnie. Środek myjąco-konserwujący tworzy trwały film ochronny na powierzchniach metalowych detali oraz urządzeń i jest odporny na działanie wysokich temperatur i wilgoci. Dodatkowo istnieje łatwość jego aplikacji na metalowe powierzchnie, z uwagi na niską lepkość oraz wysokie bezpieczeństwo użytkowania, ze względu na wysoką temperaturę zapłonu.

Przedmiot wynalazku w przykładach wykonania opisano poniżej.

Przykład 1

Do reaktora wprowadzono 103,17 kg dietylenotriaminy, 254,22 kg kwasów tłuszczowych oleju talowego i 10,11 kg kwasu sebacynowego. Zawartość ogrzewano przy ciągłym mieszaniu mieszadłem mechanicznym i dodatkowo stosowano barbotaż azotem w celu usunięcia wody powstającej podczas reakcji. Po uzyskaniu temperatury 150°C utrzymywano ją przez 3 godziny do uzyskania produktu o liczbie kwasowej 6,3 mg KOH/g, a następnie ogrzewano nadal, aż do osiągnięcia temperatury 220°C. Reakcję prowadzono 2 godziny, utrzymując temperaturę na stałym poziomie 220°C i równocześnie stosując barbotaż azotem, w celu usunięcia wody z reakcji. Uzyskano 308 kg produktu (mieszaniny zmodyfikowanych pochodnych imidazolin) o liczbie kwasowej 0,8 mg KOH/g.

Przykład 2

Do mieszalnika wprowadzono 884 kg (88,4% masowych) hydrorafinowanego parafinowego oleju bazowego, o zawartości aromatów 0,4%, o zakresie temperatur wrzenia od 240°C do 267°C, lepkości kinematycznej w 25°C wynoszącej 3,2 mm²/s i temperaturze zapłonu 102°C oraz 100 kg (10% masowych) butylodiglikolu. Następnie wprowadzono 1 kg (0,1% masowych) polieterów silikonowych, Dow Corning DM1, o lepkości w 25°C wynoszącej 2000 mm²/s oraz 3 kg (0,3 % masowych) oleju metylosilikonowego o ciężarze cząsteczkowym 17 000, o lepkości 500 mm²/s. Zawartość mieszalnika ujednoludniono. Następnie wprowadzono 5 kg (0,5% masowych) znanego produktu kondensacji kwasów tłuszczowych oleju talowego C17 i dietylenotriaminy w stosunku molowym 1:1,1, masie cząsteczkowej 580, liczbie kwasowej 0,5 mg KOH/g i stopniu cyklizacji około 90%. Po ujednoludnieniu wprowadzono 2,5 kg (0,25% masowych) monoestru glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo)-bursztynowym, o lepkości w 40°C 1100 mm²/s i liczbie kwasowej 160 mg KOH/g oraz 2,5 kg (0,25% masowych) monooleinianu 1,4 sorbitanu, o liczbie jodowej 65 gJ₂/100 g i liczbie zmydlenia 150 mg KOH/g. Po całkowitym ujednoludnieniu składników, wprowadzono w ilości 1,0 kg (0,1% masowych) rozpuszczalnego w węglowodorach inhibitora korozji miedzi Additive CI 189 oraz 1,0 kg (0,1% masowych) antyoksydantu 4,4'-metylenobis (2, 6-di-tert-butylofenolu) .

Proces rozpuszczania składników odbywał się w temperaturze do 70°C, przy ciągłym mieszaniu. Po całkowitym rozpuszczeniu wszystkich składników uzyskano środek myjąco-konserwujący w ilości 1000 kg (100,0% masowych) stanowiący bezzapachową, klarowną, niskolepką ciecz, o jasnej barwie, o temperaturze płynięcia -30°C, lepkości w 20°C wynoszącej 3,9 mm²/s i temperaturze zapłonu powyżej 100°C.

Przykład 3

Do mieszalnika wprowadzono 872,99 kg (87,299% masowych) hydrorafinowanego parafinowego oleju bazowego, o zakresie temperatur wrzenia od 187°C do 216°C, o zawartości aromatów 0,06%, lepkości kinematycznej w 25°C wynoszącej 1,6 mm²/s i temperaturze zapłonu 63°C, 100 kg (10,0% masowych) hydrorafinowanego parafinowego oleju bazowego, o lepkości kinematycznej w 40°C wynoszącej 21 mm²/s i temperaturze zapłonu 180°C oraz 10 kg (1% masowych) butylodiglikolu. Następnie wprowadzono 5 kg (0,5% masowych) polieterów silikonowych, Dow Corning DM5, o lepkości w 25°C wynoszącej 350 mm²/s oraz 0,01 kg (0,001% masowych) oleju metylosilikonowego o ciężarze cząsteczkowym 49 000 i lepkości 5000 mm²/s. Zawartość mieszalnika ujednoludniono. Następnie wprowadzono 7 kg (0,7% masowych) znanego produktu kondensacji kwasów tłuszczowych oleju talowego C17 i dietylenotriaminy w stosunku molowym 1:1,1, masie cząsteczkowej 580 i liczbie kwasowej 0,5 i stopniu cyklizacji około 90%. Po ujednoludnieniu wprowadzono 1 kg (0,1% masowych) estru glikolu trimetylenowego z kwasem (tetrapropenylo)-bursztynowym, o liczbie kwasowej od 165 mg KOH/g, lepkości w 40°C 1400 mm²/s oraz 2 kg (0,2% masowych) monostearynianu sorbitanu o liczbie zmydlenia 153 m g KOH/g. Po całkowitym ujednoludnieniu składników, wprowadzono 1 kg (0,1% masowych) rozpuszczalnego w węglowodorach inhibitora korozji miedzi Irgamet 39 oraz 1 kg (0,1% masowych) 4,4'-metylenobis (2,6-di-tert-butylofenolu). Proces rozpuszczania składników odbywał się w temperaturze do 70°C, przy ciągłym mieszaniu. Po całkowitym rozpuszczeniu wszystkich składników uzyskano

środek myjąco-konserwujący w ilości 1000 kg (100,0% masowych), bezzapachową, klarowną, niskolepką ciecz, o jasnej barwie, o temperaturze płynięcia -30°C , lepkości w 20°C wynoszącej $4,7\text{ mm}^2/\text{s}$ i temperaturze zapłonu powyżej 100°C .

Przykład 4

Do mieszalnika wprowadzono 928 kg (92,8 % masowych) hydrorafinowanego naftenowego oleju bazowego, o zawartości aromatów 1%, o zakresie temperatur wrzenia od 215°C do 250°C , lepkości kinematycznej w 40°C wynoszącej $2,8\text{ mm}^2/\text{s}$ i temperaturze zapłonu 94°C oraz 50 kg (5% masowych) butylodiglikolu. Następnie wprowadzono 1 kg (0,1% masowych) polieterów silikonowych, Dow Corning DM1, o lepkości w 25°C wynoszącej $2000\text{ mm}^2/\text{s}$ oraz 5 kg (0,5 % masowych) oleju metylosilikonowego o ciężarze cząsteczkowym 17 000, o lepkości $500\text{ mm}^2/\text{s}$. Zawartość mieszalnika ujednoludniono. Następnie wprowadzono 7 kg (0,7% masowych) pochodnej imidazoliny wg Przykładu 1, o liczbie kwasowej 0,8 mg KOH/g. Po ujednoludnieniu wprowadzono 2,5 kg (0,25% masowych) monoestru glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo) bursztynowym, o lepkości w 40°C $1100\text{ mm}^2/\text{s}$ i liczbie kwasowej 172 mg KOH/g oraz 2,5 kg (0,25% masowych) monooleinianu 1,4 sorbitanu, o liczbie jodowej $82\text{ gJ}_2/100\text{ g}$ i liczbie zmydlenia 150 mg KOH/g. Po całkowitym ujednoludnieniu składników, wprowadzono 2 kg (0,2% masowych) rozpuszczalnego w węglowodorach inhibitora korozji miedzi Irgamet 39 oraz 2 kg (0,2% masowych) 4,4'-metylenobis (2,6-di-tert-butylofenolu). Proces rozpuszczania składników odbywał się w temperaturze do 70°C , przy ciągłym mieszaniu. Po całkowitym rozpuszczeniu wszystkich składników uzyskano środek myjąco-konserwujący w ilości 1000 kg (100,0% masowych), bezzapachową, klarowną, niskolepką ciecz, o jasnej barwie, o temperaturze płynięcia -30°C , lepkości w 20°C wynoszącej $3,7\text{ mm}^2/\text{s}$ i temperaturze zapłonu powyżej 100°C .

Przykład 5

Do mieszalnika wprowadzono 872,97 kg (87,297% masowych) hydrorafinowanego parafinowego oleju bazowego, o zakresie temperatur wrzenia od 205°C do 237°C , o zawartości aromatów 0,06%, lepkości kinematycznej w 25°C wynoszącej $3,0\text{ mm}^2/\text{s}$ i temperaturze zapłonu 94°C oraz 80 kg (8% masowych) butylodiglikolu i 20 kg (2% masowych) alkoholu amyłowego.

Następnie wprowadzono 1 kg (0,1% masowych) polieterów silikonowych, Dow Corning DM1, o lepkości w 25°C wynoszącej $1950\text{ mm}^2/\text{s}$ oraz 0,03 kg (0,003% masowych) oleju metylosilikonowego o ciężarze cząsteczkowym 6 000 i lepkości $100\text{ mm}^2/\text{s}$ w 25°C . Zawartość mieszalnika ujednoludniono. Następnie wprowadzono 20 kg (2,0% masowych) aminoetylo-imidazoliny opartej na bazie kwasu oleinowego C17, gdzie pochodna imidazoliny charakteryzuje się o masę cząsteczkową 310 i liczbą neutralizacji 180 mg KOH/g. Po ujednoludnieniu wprowadzono 1 kg (0,1% masowych) estru glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo)-bursztynowym, o lepkości w 40°C około $1100\text{ mm}^2/\text{s}$ i liczbie kwasowej około 160 mg KOH/g oraz 1 kg (0,1% masowych) monostearynianu sorbitanu o liczbie zmydlenia 157 mg KOH/g. Po całkowitym ujednoludnieniu składników, wprowadzono 1 kg (0,1% masowych) rozpuszczalnego w węglowodorach inhibitora korozji miedzi Additive CI 189 oraz 1 kg (0,1% masowych) 4,4'-metylenobis (2,6-di-tert-butylofenolu). Po całkowitym ujednoludnieniu składników wprowadzono 2 kg (0,2% masowych) dialkyloditiofosforan cynku o lepkości $230\text{ mm}^2/\text{s}$ w 40°C . Proces rozpuszczania składników odbywał się w temperaturze do 70°C , przy ciągłym mieszaniu. Po całkowitym rozpuszczeniu wszystkich składników uzyskano środek myjąco-konserwujący w ilości 1000 kg (100,0% masowych), bezzapachową, klarowną, niskolepką ciecz, o jasnej barwie, o temperaturze płynięcia -30°C , lepkości w 20°C wynoszącej $4,1\text{ mm}^2/\text{s}$ i temperaturze zapłonu powyżej 100°C .

Przykład 6

Do mieszalnika wprowadzono 882,6 kg (88,26% masowych) hydrorafinowanego parafinowego oleju bazowego, o zakresie temperatur wrzenia od 187°C do 216°C , o zawartości aromatów 0,06%, lepkości kinematycznej w 25°C wynoszącej $1,6\text{ mm}^2/\text{s}$ i temperaturze zapłonu 102°C oraz 100 kg (10% masowych) butylodiglikolu. Następnie wprowadzono 5 kg (0,5% masowych) polieterów silikonowych, Dow Corning DM5, o lepkości w 25°C wynoszącej $350\text{ mm}^2/\text{s}$ oraz 0,5 kg (0,05% masowych) oleju metylosilikonowego o ciężarze cząsteczkowym 10 200 i lepkości $300\text{ mm}^2/\text{s}$. Zawartość mieszalnika ujednoludniono. Następnie wprowadzono 3,3 kg (0,33% masowych) pochodnej imidazoliny wg Przykładu 1, o liczbie kwasowej 0,8 mg KOH/g. Po ujednoludnieniu wprowadzono 3,3 kg (0,33% masowych) monoestru glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo)-bursztynowym, o lepkości około $1100\text{ mm}^2/\text{s}$ i liczbie kwasowej 160 mg KOH/g oraz 1,5 kg (0,15% masowych) monooleinianu 1,4 sorbitanu, o liczbie jodowej $75\text{ gJ}_2/100\text{ g}$ i liczbie zmydlenia 165 mg KOH/g i 1,8 kg (0,18% masowych) monostearynianu sorbitanu o liczbie zmydlenia 145 mg KOH/g. Po całkowitym ujednoludnieniu

składników, wprowadzono 1,0 kg (0,1% masowych) rozpuszczalnego w węglowodorach inhibitora korozji miedzi Irgamet 39 oraz 1 kg (0,1% masowych) 4,4'-metylenobis (2,6-di-tert-butylofenolu). Proces rozpuszczania składników odbywał się w temperaturze do 70°C, przy ciągłym mieszaniu. Po całkowitym rozpuszczeniu wszystkich składników uzyskano środek myjąco-konserwujący w ilości 1000 kg (100,0% masowych), stanowiący bezzapachową, klarowną, niskolepką ciecz, o jasnej barwie, o temperaturze płynięcia -30°C, lepkości w 20°C wynoszącej 3,9 mm²/s i temperaturze zapłonu powyżej 100°C.

Przykład 7

Słonność do tworzenia emulsji wykonywano wg ASTM G 170-06 (2012) „Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory”. Słonność do emulgowania jest właściwością, która powoduje, że woda i mieszanina węglowodorów tworzą emulsję. Utworzona emulsja może być stabilna, co prowadzi do intensywnej korozji.

Badania przeprowadzano dla mieszaniny: środek myjąco-konserwujący oraz woda destylowana, zmieszanych w stosunku 50:50% (v/v). Obydwie fazy mieszano intensywnie w temperaturze otoczenia, po czym odstawiano i obserwowano wygląd warstw: węglowodorowej i wodnej oraz wygląd granicy międzyfazowej po 2, 5, 30, 60 minutach i 24 godzinach.

Następnie dokonywano porównania z komercyjnym środkiem myjąco-konserwującym. Oceniono również czas potrzebny na pełne oddzielenie się obu faz.

Wyniki badań właściwości środków myjąco-konserwujących wg wynalazku wykonanych wg przykładu 2, 3, 4,5 i 6, w porównaniu z komercyjnym środkiem myjąco-konserwującym przedstawiono w Tabeli 1.

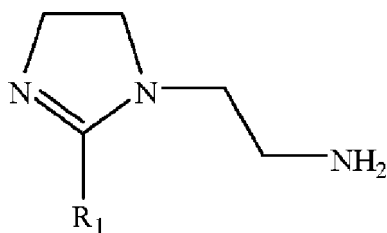
Środek myjąco-konserwujący wg wynalazku	Przykład 2	Przykład 3	Przykład 4	Przykład 5	Przykład 6	Komercyjny	Normy/ Procedury
Napięcie powierzchniowe, 20°C [mN/m]	27,0	26,9	26,5	27,05	26,8	30,0	PN-C-04809:1990
Punkt anilinowy	74	65	68	71	67	80	PN-ISO 2977:2012
Słonność do tworzenia emulsji z wodą 50/50 %, po 15 minutach odstawiania	całkowity rozdział, brak emulsji	całkowity rozdział, brak emulsji	całkowity rozdział, brak emulsji	całkowity rozdział, brak emulsji	całkowity rozdział, brak emulsji	częściowy rozdział, 40 % emulsji	wg przykładu 7
Właściwości przeciwkorozyjne w wilgotnej atmosferze, 50°C, na płytkach ze stali węglowej – brak korozji [h]	360	288	312	336	360	24	ASTMD 665
Działanie korodujące na miedzi w temp. 50°C w czasie 96 godzin, stopień korozji	1	1	1	1	1	1	PN-C-04093

Przedmiot według wynalazku może być stosowany do ochrony przed korozją i rdzewieniem wyrobów metalowych głównie w przemysłach, w których wytwarzane są wyroby metalowe o wysokim stopniu obróbki powierzchni, między innymi w przemyśle precyzyjnym, łożyskowym, narzędzi pomiarowych i w przemyśle motoryzacyjnym.

Ponadto, środek myjąco-konserwujący może być używany do mycia i do międzyoperacyjnej ochrony przeciwkorozyjnej (konserwacji) wyrobów z metalu podczas magazynowania i transportu.

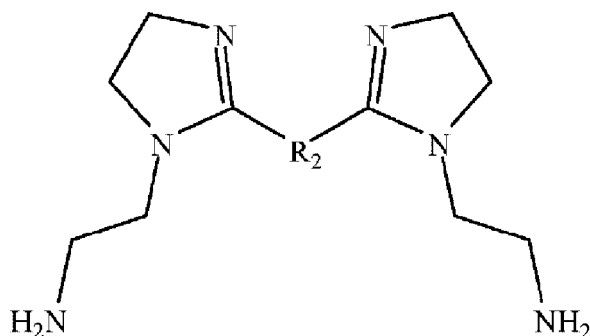
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek myjąco-konserwujący chroniący przed korozją, zawierający pochodne imidazolin, pochodne kwasu bursztynowego, węglowodorowe rozpuszczalniki, **znamienny tym**, że zawiera, w przeliczeniu na całkowitą masę inhibitora: od 0,0005 do 5,0% masowych polietarów silikonowych; od 0,0005 do 3,0% masowych oleju metylosilikonowego o wzorze $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, gdzie n oznacza ilość segmentów dimetylosiloksanowych, gdzie $n = 15-840$, o masie cząsteczkowej od 1200 do 62000 i lepkości od 10 do 10000 mm^2/s w 25°C ; od 0,05 do 30,0% masowych pochodnej kwasu bursztynowego, wybranej spośród: ester glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo)-bursztynowym lub ester glikolu trimetylenowego z kwasem (tetrapropenylo)-bursztynowym; od 0,05 do 30,0% masowych pochodnych imidazolin, wybranych spośród: produkt kondensacji dietylenotriaminy z kwasami oleju talowego lub aminoetylo-imidazolina lub mieszanina zmodyfikowanych pochodnych imidazolin, o wzorach ogólnych (1) i (2),



gdzie R_1 : $\text{C}_{11}-\text{C}_{21}$

(1)



gdzie R_2 : C_7 lub C_8

(2),

oraz od 0,05 do 30,0% masowych estrów sorbitanu; od 0,03 do 5,0% masowych dodatków przeciwutleniających pochodnych fenolowych; od 0,03 do 5,0% masowych rozpuszczalnych w węglowodorach inhibitorów korozji miedzi; od 0,03 do 40,0% masowych eteru monobutylenowego glikolu dietylenowego; od 10,0 do 99,6% masowych co najmniej jednego rozpuszczalnika węglowodorowego.

2. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polietery silikonowe mają lepkość od 40 do 2100 mm^2/s w temperaturze 25°C i ekwiwalencie HLB od 6 do 13.

3. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oleje metylosilikonowe o wzorze $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, mają n wynoszące od 80 do 375, i masę cząsteczkową od 6000 do 28000 oraz lepkość w temperaturze 25°C od 100 do 1000 mm^2/s .
4. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pochodna kwasu bursztynowego zawieraj a monoester glikolu propylenowego z kwasem 2-(tetrapropenylo) bursztynowym, o liczbie kwasowej od 150 do 200 mg KOH/g, lepkości w temperaturze 40°C od 800 do 1500 mm^2/s i barwie nie wyżej niż 3,0 wg ASTM D 1500.
5. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pochodna kwasu bursztynowego, zawiera estry glikolu trimetylenowego z kwasem (tetrapropenylo) bursztynowym, o liczbie kwasowej od 150 do 200 mg KOH/g i lepkości w temperaturze 40°C od 800 do 2000 mm^2/s .
6. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pochodna imidazoliny, zawiera produkt kondensacji dietylenotriaminy z kwasami oleju talowego, o liczbie neutralizacji 100 do 300 mg KOH/g.
7. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pochodna imidazolin zawiera aminoetylo imidazolinę, o masie cząsteczkowej ok. 310, o liczbie neutralizacji 100 do 300 mg KOH/g.
8. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ester sorbitanu stanowi monooleinian 1,4 sorbitanu, o liczbie jodowej 60–85 $\text{gJ}_2/100 \text{ g}$ i liczbie zmydlenia 145–170 mg KOH/g i/lub monostearynian sorbitanu o liczbie zmydlenia 145–160 mg KOH/g.
9. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek przeciwutleniający pochodnych fenolowych, zastosowano 4,4'-metylenobis (2,6-di-tert-butylofenol).
10. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalne w węglowodorach inhibitory korozji miedzi, stanowią rozpuszczalne w węglowodorach pochodne tolyltriazolu i/lub rozpuszczalne w węglowodorach pochodne benzotriazolu.
11. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik węglowodorowy, zawiera w ilości od 60,0 do 99,0% masowych hydrorafinowanych parafinowych i/lub naftenowych olejów bazowych, o zawartości aromatów poniżej 1,0%, o zakresie temperatur wrzenia od 140°C do 310°C, o lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C od 3,0 do 5,0 mm^2/s .
12. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 12 **znamienny tym**, że rozpuszczalnik zawiera w ilości od 1,0 do 40,0% masowych, oleju mineralnego o lepkości powyżej 15 mm^2/s w temperaturze 40°C.
13. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatek rozpuszczalnika alkoholu amyłowego lub butylowego lub 2-etoksyetanolu lub cykloheksanolu.
14. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera od 0,05 do 1,0% masowych dodatku przeciwzużyciowego.
15. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 16, **znamienny tym**, że dodatek przeciwzużyciowego stnowi dialkiloditiofosforan cynku.
16. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiera dodatek środka alkalizującego.
17. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 18 **znamienny tym**, że środkiem alkalizującym jest trietanolamina.
18. Środek myjąco-konserwujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatek środka przeciwmgielnego.