

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 624

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl. 4
C 23 F 11/10

(21) PV 6884-88.G
(22) Přihlášeno 19 10 88

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

ŘEPKA JAN dipl.techn., DEČÍN
NIKL STANISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM
TULKA JAROMÍR ing.,
KAVKA FRANTIŠEK ing.,
GALLEOVÁ ZDENKA ing., BRNO

(54)

Inhibitor koroze

(57) Řešení představuje formulaci inhibitoru koroze pro prostředky dočasné ochrany kovových materiálů. Tyto prostředky se používají v průběhu výroby, přepravy, skladování a užití výrobků z kovů, hlavně železa a jeho slitin.
Inhibitor koroze je připravitelný reakcí
10 až 35 dílů hmot. alkylaminu s 12 až 22 atomy uhlíku a
5 až 40 dílů hmot. produktu přímé aminolýzy přírodních tuků typu slunečnicový olej, řepkový olej, palmojádrový olej, kokosový tuk či živočišné tuky s
15 až 45 díly hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrnou délkou alkylu C₁₁ a C₁₃ a
8 až 55 díly hmot. oxidovaného parafinu s číslem kyselosti, 60 až 180 mg KOH/g, bod tání výchozího parafinu ležící mezi 48 až 62 °C.

Vynález se týká inhibitoru koroze, který je určen zejména pro prostředky dočasné ochrany kovových materiálů. Tyto prostředky se používají v průběhu výroby, přepravy, skladování a užití výrobků z kovů, hlavně železa a jeho slitin.

Koroze způsobuje v celosvětovém měřítku obrovské škody. Vznikem korozních produktů ztrácí kovové materiály svoji pevnost a jsou znehodnocovány funkčně i vzhledově. Ke snížení nebo úplnému zamezení těchto negativních jevů se ve značném měřítku používá prostředků dočasné ochrany, jejichž významnou složkou jsou inhibitory koroze. Chemickou reakcí s povrchem kovu, reakcí s agresivními složkami, bariérovým efektem vytvářeného filmu snižují inhibitory koroze pronikavě uvedené negativní jevy. Jejich účinnost se může hodnotit snížením korozních úbytků dosažených v standardním prostředí podle příslušných norem. Podle prostředí, způsobu ochrany, typu agresivní látky, nosné kapaliny, způsobu použití atd. se využívá jako inhibitorů koroze široké plejády látek jako sloučeniny na bázi jantarové kyseliny, fosforu, organické sloučeniny síry, dusitany, benzoany, sole kovů ze skupiny žiravých zemin, mastné kyseliny a jejich sole atd... Při použití ropných, s vodou nemisitelných látek, jako jsou benziny, oleje, vazeliny a vosky, nacházejí nejčastější použití látky na bázi organických sloučenin dusíku jako nitrily, aminy mastných kyselin, jejich aminoamidy, močovina, hydrazin, hexamethylentetramin, aromatické i heterocyklické látky jsou popsány v řadě publikací. Nejčastěji používaným inhibitorem koroze v olejích jsou acylaminoamidy a jejich cyklizované deriváty na bázi imidazolu.

Při hodnocení jednotlivých inhibitorů je vždy nutné vzít v úvahu několik faktorů.

Nejdůležitější aplikační vlastností je pochopitelně ochranný účinek. U kvalitních inhibitorů se například několikaprocentním přidavkem k oleji sníží korozní úbytky řádově proti použití samotného neaditivovaného oleje. Ochranný účinek do značné míry souvisí s rozpustností, či mísitelností nosné kapaliny s inhibitorem. Připravený homogenní roztok nebo emulze inhibitoru v nosné kapalině musí být stabilní. Vznik tuhých produktů často zcela znemožňuje použití inhibitoru. Pochopitelně, že pro průmyslovou praxi hraje svoji roli i surovinové zajištění, technologie přípravy a v neposlední řadě ekonomické faktory.

Shora uvedené požadavky splňují i produkty, které vznikají reakcí alkylarylsulfonových kyselin s vyššími alkylaminy v kombinaci s produkty oxidace parafinu a monoethanolamidy vyšších mastných kyselin. Monoethanolamidy vyšších mastných kyselin jako složka inhibitoru jsou však poněkud nákladné. Jejich příprava, která vede přes zmýdelnění triglyceridů, přes zpětný rozklad alkalických mýdel, oddělení glycerinu a rafinaci uvolněných mastných kyselin, vyžaduje značné energetické náklady i poměrně náročné technologické zařízení. Tyto nedostatky jsou odstraněny inhibitorem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořen reakčním produktem

5 až 40 dílů hmot. produktu přímé aminolysy, přírodních tuků a
10 až 35 dílů hmot. alkylaminu s 12 až 22 atomy uhlíku v alkylu s,
15 až 45 díly hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrným alkylem C_{11} a C_{13} a
8 až 55 díly hmot. oxidovaného parafinu s čís

Oxidovaný parafin představuje složitou směs mastných kyselin, oxikyselin, hydroxykyselin, aldehydů, esterů, esterů a neoxidovaných zbytků. Je charakterizován především bodem tání výchozího parafinu s číslem kyselosti. Pro inhibitor podle vynálezu je požadován oxiparafin s číslem kyselosti 60 až 180 mg KOH/g. Výchozí parafin má bod tání mezi 48 až 62 °C.

Alkylbenzensulfonová kyselina vhodná pro inhibitor dle vynálezu je technický produkt s obvyklým označením dodecylbenzensulfonová kyselina. Podle původu a způsobu přípravy je alkyl tvořen 10 až 14 atomy uhlíku, střed leží mezi 11,5 až 12 atomy uhlíku. Požadovaný obsah volné kyseliny sírové je max. 5 %, obsah nesulfonovaného podílu max. 3 %.

Jako alkylamin se s výhodou používá technický okta decylamin, který podle původu výchozí kyseliny obsahuje i aminy s alkylem s 12 až 20 atomy uhlíku.

Účinek inhibitoru je v následujících příkladech porovnán s běžným inhibitorem na bázi oleyldiethylendiaminamidu ve směsi s cyklizovaným imidazolinovým derivátem tak, jak vzniká při kondenzaci kyseliny olejové s diethylentriaminem. Srovnávací inhibitor je v příkladech označován jako "komerční inhibitor".

Příklad 1

10 dílů hmot. technického okta decylaminu, který průměrně obsahoval 90 % okta decylaminu, 2 % dodecylaminu, 2 % tetra decylaminu, 4 % hexa decylaminu a 2 % eikosylaminu bylo roztaveno společně s
40 díly hmot. směsi, získané aminolýzou řepkového oleje pomocí monoethanolaminu a poměru 1 mol triglyceridu : 3 molům etanolaminu. Přidáno bylo
30 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny. Alkyl v průměru obsahoval 11,7 atomů uhlíku. Nárůst teploty způsobený exotermním průběhem reakce byl kompenzován chlazením a přerušováním dávkování sulfonové kyseliny. Po skončení přidávku sulfokyseliny bylo ještě přidáno
15 dílů hmot. oxiparafinu s číslem kyselosti 90 mg KOH/g. Výchozí parafin měl bod tání 53 °C. Směs byla míchána ještě 0,5 h a pak ochlazená.

Aplikační vlastnosti byly ověřovány ve formě 3% roztoku inhibitoru v běžném lakovém benzínu. Takový přípravek se ve strojírenství běžně používá k odstraňování nečistot a při meziperační ochraně ocelových a litinových výrobků. Dosažená antikorozi ochrana byla hodnocena na vzorcích železného plechu. Po nanesení roztoku na korozní vzorky z oceli tř. 11 a zaschnutí byly zkoušené plechy exponovány při teplotě 40 °C v komoře se 100% vlhkostí. U nechráněných plechů došlo již během 24 h ke vzniku korozních zplodin, které pokrývaly prakticky celou plochu vzorku. Vzorky chráněné 3% roztokem inhibitoru byly napadeny korozi až po 5 dnech, zatímco vzorky chráněné komerčním inhibitorem byly pokryty korozními zplodinami již za 3 dny.

Příklad 2

Postupem podle příkladu 1 byl připraven inhibitor koroze, který se skládal z reakčního produktu

12 dílů hmot. okta decylaminu smíchaného se

120 g/m².

Příklad 3

Postupem podle příkladu 1 byl připraven inhibitor koroze, který se skládal z produktů vzniklých reakcí

34 dílů hmot. směsi hexadecylaminu s oktaedecylaminem

14 dílů hmot. směsi získané přímou aminolýzou řepkového oleje s monoethanolaminem v poměru 1 mol ethanolaminu : 1 molu mastné kyseliny

34 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrným počtem 11,3 atomů uhlíku v alkyllovém řetězci a

16 dílů hmot. oxidovaného parafinu, který byl připraven oxidací parafinu s bodem tání 59 °C tak, aby měl výsledné číslo kyselosti 100 mg KOH/g.

Připravený inhibitor byl hodnocen ve formě 5% roztoku v ložiskovém oleji. Po 30denní epozici byly vzorky chráněné inhibitorem prakticky bez korozního napadení. Srovnávací vzorky chráněné standardním inhibitorem vykazovaly korozi v 11 % plochy a plocha nechráněných vzorků byla ze 100 % pokryta korozními zplodinami.

Příklad 4

Postupem podle příkladu 1 byl připraven inhibitor koroze, který se skládal z reakčního produktu

14 dílů hmot. technického oktaedecylaminu

10 dílů hmot. směsi získané přímou aminolýzou směsi hovězího loje a rostlinného oleje monoethanolaminem

22 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrným počtem 12 atomů uhlíku v alkylu a

54 dílů hmot. oxidovaného parafinu s číslem kyselosti 90 mg KOH/g, který byl připraven oxidací parafinu o bodu tání = 57 °C.

Připravený inhibitor byl hodnocen postupem uvedeným v příkladě 3. Po 30denní expozici bylo 6 % chráněné plochy pokryto korozními produkty, v porovnání s 11 % u vzorků chráněných stejně koncentrovaným roztokem standardního inhibitoru, resp. 100 % plochy pokryté korozními zplodinami vzorků chráněných samotným olejem a nechráněných vzorků.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Inhibitor koroze určený zejména pro prostředky dočasné ochrany kovových materiálů, vyznačený tím, že je tvořen reakčním produktem

10 až 35 dílů hmot. alkylaminu s 12 až 22 atomy uhlíku a

5 až 40 dílů hmot. produktu přímé aminolýzy přírodních tuků typu slunečnicový olej, řepkový olej, palmojádrový olej, kokosový tuk či živočišné tuky s

15 až 45 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrnou délkou alkylu C₁₁ a C₁₃

a
8 až 55 dílů hmot. oxidovaného parafinu s číslem kyselosti 60 až 180 mg KOH/g, bod tání výchozího parafinu leží mezi 48 až 62 °C.