

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 625

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 6885-88.I
(22) Přihlášeno 19 10 88

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

(11)

(13) B1

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

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Inhibitor koroze

(57) Řešení představuje inhibitor koroze pro prostředky dočasné ochrany kovových materiálů, který je tvořen reakčním produktem 10 až 34 dílů hmot. acylaminu s 12 až 20 atomy uhlíku v alkylovém řetězci a 8 až 60 dílů hmot. monoetanolamidů mastných kyselin na bázi přírodních tuků s 12 až 22 atomy uhlíku v řetězci výchozí kyseliny s 10 až 45 díly hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrnou délkou alkylu mezi 10 až 13 atomy uhlíku a 1 až 55 díly hmot. oxidovaného parafinu připraveného oxidací parafinu s bodem tání 48 až 62 °C, oxidovaný parafin je charakterizován číslem kyselosti 60 až 180 mg KOH/g.

Vynález se týká inhibitoru koroze pro kovové materiály. Inhibitor podle vynálezu je určen zejména pro prostředky dočasné ochrany, které jsou aplikovány v průběhu výroby, přepravy, skladování a užití kovových výrobků.

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 v masovém 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 samotné vosky a parafiny, 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 nemísitelných látek, jako jsou benziny, oleje, vazeliny a vosky, nacházejí nejčastější použití látky na bázi organických sloučenin dusíku jako nitrily, aminy, amidy mastných kyselin, jejich amidoamidy, močovina, hydrazin, hexamethylentetramin, aromatické a heterocyklické látky, které jsou popsány v řadě publikací. Nejčastěji používaným inhibitorem koroze v olejích jsou acylaminoamidy a jejich cykлизované 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 či emulze inhibitoru v nosné kapalině musí být stabilní. Vznik tuhých produktů často zcela znemožňuje použití inhibitoru. Pro průmyslovou praxi hraje svoji roli i surovinové zajištění, technologie přípravy a v neposlední řadě ekonomické faktory.

Uvedené požadavky splňuje inhibitor koroze kovů, zejména železných podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořen reakčním produktem 10 až 34 díly hmot. alkyllaminu s 12 až 20 atomy uhlíku v alkylovém řetězci a 8 až 60 díly hmot. monoethanolamidů mastných kyselin na bázi přírodních tuků s 12 až 22 atomy uhlíku v řetězci výchozí kyseliny s 10 až 45 díly hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrnou délkou alkyly mezi 10 až 13 atomy uhlíku a 1 až 55 díly hmot. oxidovaného parafinu připraveného oxidací parafinu s bodem tání 48 až 62 °C. Oxidovaný parafin je charakterizován číslem kyselosti 60 až 180 mg KOH/g.

Oxidovaný parafin představuje složitou směs mastných kyselin, oxikyselin, hydrokyselin, aldehydů, esterů, etherů a neoxidovaných zbytků. Je charakterizován především bodem tání výchozího parafinu a číslem kyselosti. Pro inhibitor podle vynálezu je požadován oxiparafin s číslem kyselosti 60 až 180 mg KOH/g.

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.

Monoethanolamid vychází z mastných kyselin, které jsou vyráběny z přírodních tuků a olejů typu řepkový, sojový, arašidový, palmojádrový, kokosový a podobně. Jako výchozí surovina může být použito i živočišných tuků. Minimální požadovaný obsah amidu

je 80 %, zbytek tvoří estery, mýdla a esteramidy. Obsah volných mastných kyselin může být maximálně 3 %.

Inhibitor koroze podle vynálezu vykazuje velmi dobrou inhibiční účinnost zejména proti korozi železa a jeho slitin účinkem vzdušné vlhkosti a kyselých agresivních plynů. S výhodou se aplikuje ve formě roztoku, disperze nebo emulze v organických rozpouštědlech, minerálních nebo syntetických olejích, vazelinách a voscích. Roztok je na chráněný materiál nanášen ponorem, stříkáním, nátěrem a může být použit i v aerosolových obalech.

Účinek inhibitoru podle vynálezu je porovnán s běžným inhibitorem na bázi oleylaminoamidu a jeho cyklizovaného derivátu - oleylimidazolu, který je označován v následujících příkladech jako "komerční inhibitor". Jak z příkladů vyplývá, dosahuje se použitím inhibitoru podle vynálezu vyššího ochranného účinku.

Příklad 1

- 10 dílů hmot. technického alkylamidu s obsahem alkyly : 1,5 % C_{12} , 2,4 % C_{14} , 4 % C_{16} , 89 % C_{18} , a 3,1 % C_{20} bylo smícháno s
- 40 díly hmot. monoethanolamidu mastných kyselin na bázi řepkového oleje. Východí kyseliny obsahovaly v koncentraci nad 1 % kyseliny se 14 až 20 atomy uhlíku. Přes 95 % kyselin obsahovalo 18 atomů uhlíku (kyseliny olejová, linolová, linolenová a stearová). Směs byla roztavena, zhomogenizována a pak k ní bylo postupně přidáváno
- 30 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrnou délkou alkyly 11,7 atomů uhlíku. Po zreagování bylo ke směsi ještě přidáno
- 15 dílů hmot. oxiparafinu připraveného oxidací parafinu s bodem tání 53°C . Oxidovaný parafin měl 90 mg KOH/g. Směs byla míchána ještě 0,5 hod a pak ochlazena.

Aplikační vlastnosti byly ověřovány ve formě 3 % roztoku v běžném lakovém benzínu. Tato směs se používá ve strojírenství k odstranění nečistot a při meziperační ochraně ocelových a litinových výrobků.

Dosažená ochrana byla zjišťována expozicí vzorků, na kterých byl uvedený roztok aplikován, v komoře se 100 % vlhkostí při teplotě 40°C . U nechráněných vzorků došlo již během 24 h ke vzniku korozních zplodin, které pokrývaly celou jeho plochu. U vzorků chráněných 3 % roztokem komerčního inhibitoru na bázi oleylaminoamidu a oleylimidazolu ke vzniku korozních zplodin během 3 dnů. Vzorky omyté 3 % roztokem inhibitoru podle vynálezu byly v téže míře napadeny korozi až po 5 dnech.

Příklad 2

Postupem podle bodu 1 byl připraven inhibitor koroze, který se sestával z reakčního produktu.

- 12 dílů hmot. čistého oktadecylaminu, roztaveného s
- 20 díly hmot. monoethanolamidu na bázi kyselin kokosového tuku, které z 80 % obsahovaly mastné kyseliny s 12 až 14 atomy uhlíku.
- 28 dílů hmot. oxidovaného parafinu připraveného z parafinu s bodem tání 58 až 60°C o číslu kyselosti 115 mg KOH/g a z
- 25 dílů hmot. technické dodecylbenzensulfonové kyseliny.

Inhibitor byl aplikován ve formě 6% roztoku v ložiskovém oleji. Aplikační vlastnosti byly ověřovány na vzorcích oceli tř. 11 konzervovaných ponorem do 20°C teplého roztoku inhibitoru. Vzorky byly exponovány za podmínek ČSN 03 8205 příloha 01 při 40°C a 100 % vlhkosti. Korozní úbytky po 30 dnech se u nechráněných vzorků pohybovaly kolem 120 g/m^2 , u vzorků chráněných samotným olejem kolem 80 g/m^2 . Při použití 6% roztoku standardního inhibitoru byl korozní úbytek 20 g/m^2 a u inhibitoru podle vynálezu 6 g/m^2 .

Příklad 3

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

produktu

20 dílů hmot. směsi okta decylaminu s hexadecylaminem

35 dílů hmot. monoethanolamidu mastných kyselin připravených z řepkového oleje. Směs kyselin s obsahem 85 % kyselin s 18 atomy uhlíku obsahovala dále i 8 % kyselin erukové.

32 dílů hmot. oxidovaného parafinu s číslem kyselosti 110 mg KOH/g a

17 dílů hmot. technické alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrnou délkou alkylu s 12,5 atomy uhlíku.

Aplikační vlastnosti byly ověřovány ve formě 10% roztoku v ložiskovém oleji. Stejně jako v příkladě 2 byla ochranná účinnost oleje s inhibitorem podle vynálezu 3 vyšší, nežli při použití komerčního inhibitoru. Při skladování při teplotě 5 °C se z roztoku komerčního inhibitoru počaly vylučovat tuhé voskovité podíly. Roztok inhibitoru podle vynálezu zůstal čirý i při skladování při teplotě 0 °C.

Příklad 4

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

10 dílů hmot. technického okta decylaminu

15 dílů hmot. monoethanolamidu mastných kyselin připravených z oleje bezerukové řepky

10 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s 11 atomy uhlíku v alkylu a

35 dílů hmot. oxidovaného parafinu s číslem kyselosti 180 mg KOH/g, který byl připraven oxidací parafinu s bodem tání 50 °C.

Připravený inhibitor byl ověřován ve formulaci ochranného vosku. Vzorky oceli tř. 11 byly postupem dle ČSN 41 1373 konzervovány 45 až 50 g vosku na m² povrchu vzorku. V atmosféře oxidu siřičitého byly za podmínek ČSN 03 8130 exponovány ve 30 cyklech. Porovnáním s nechráněnými vzorky se projevila ochranná činnost vosku 98,5 % přičemž úbytky vzorků chráněných voskem s inhibitorem měly výrazně nižší úbytky, nežli při konzervaci samotným voskem.

Příklad 5

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

34 dílů hmot. směsi hexadecyl a okta decylaminu,

14 dílů hmot. monoethanolamidu kyselin připravených z řepkového oleje

34 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrným počtem uhlíků v alkylu rovným 11,3 a

16 dílů hmot. oxidovaného parafinu s číslem kyselosti 100 mg KOH/g, který byl připraven oxidací parafinu s bodem tání 59 °C.

Připravený inhibitor byl hodnocen ve formě 5 % roztoku v ložiskovém oleji. Po 30denní expozici podle ČSN 03 8205, přílohy 01 byly korozní vzorky oceli tř. 11 prakticky bez korozního napadení. Vzorky chráněné roztokem standardního inhibitoru vykazovaly korozi v 11 % plochy a plocha nechráněných vzorků byla ze 100 % pokryta korozními zplodinami.

Příklad 6

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

14 dílů hmot. technického okta decylaminu,

10 dílů hmot. monoethanolamidu kyselin připravených z řepkového oleje

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

a

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

Připravený inhibitor byl hodnocen postupem podle příkladu 5. Po 30denní expozici bylo 6 % chráněné plochy pokryto korozními produkty v porovnání s 11 % u vzorků chráněných roztokem standardního inhibitoru a 100 % plochy pokryté korozními produkty u 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 34 dílů hmot. acylaminu s 12 až 22 atomy uhlíku v alkylu a

8 až 60 dílů hmot. monoetanolamidu mastných kyselin kde výchozí kyselina obsahuje 12 až 22 atomů uhlíku s

10 až 45 dílů hmot. alkylbenzensulfonové kyseliny s průměrnou délkou alkylu o 11 až 13 atomech uhlíku

a

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