[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C09K 3/18

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93117220.9

[45]授权公告日 1997 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1034951C

[22]申请日 93.9.8 [24]颁证日 97.1.4
[21]申请号 93117220.9
[30]优先权
[32]92.9.9 [33]US[31]942,400
[73]专利权人 联合碳化化学品及塑料技术公司
地址 美国康涅狄格州
[72]发明人 M·Y·波卢克 M·S·扎列特
B·J·布赖马 G·阿寮姆包特
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华
[56]参考文献
CN87106033
审查员 张木兰

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有改进的防冰性能的除冰组合物

[57]摘要

提供一种减小冰的粘附性的乙二醇基除冰剂组合物。对冰粘附作用的控制源自在除冰的表面上保留一层组合物膜而干扰了新冰的粘附。该组合物包括一种或几种选出的阴离子型或非离子型表面活性剂，以提供 0 至约-5 度／厘米的铺展湿润值。

权 利 要 求 书

1.一种具有改进的防冰性能的除冰组合物，其中包括占组合物总重量的约25%至约95%的二醇，该二醇选自一甘醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丙三醇，和其混合物； pH 调节剂，其量为足以达到 pH7 至约 10; 和至少一种非离子或阴离子表面活性剂，或其混合物，其量为足以使组合物在铝上的接触角θ达到0°至约35°和表面张力δ达到约15至约40达因/厘米，从而获得以公式 $w = \delta(\cos\theta - 1)$ 计算为0至约-5达因/厘米的铺展润湿值w；另外任选加入缓蚀剂；组合物其余部分为水。

2.根据权利要求1的组合物，其中二醇选自一甘醇、二甘醇，和其混合物。

3.根据权利要求2组合物，其中一甘醇和二甘醇按相互的重量比为约3:1至1:1的量存在。

4.根据权利要求1的组合物，其中表面活性剂是非离子表面活性剂。

5.根据权利要求1的组合物，其中表面活性剂是阴离子表面活性剂。

6.根据权利要求1的组合物，其中表面活性剂是阴离子和非离子表面活性剂的混合物。

7.根据权利要求4组合物，其中表面活性剂选自分子量为约250至约650的聚乙二醇醚或其混合物。

8.根据权利要求1的组合物，其中缓蚀剂由包括磷酸酯、芳族三唑和螯合剂的组合物构成。

说　　明　　书

具有改进的除冰性能的除冰组合物

本发明涉及水/ 乙二醇组合物，当它施用于表面时，具有除冰、防冰和控制冰粘附的性质。更具体地说，它涉及能施用于飞机表面的组合物，用以从表面除冰、雪和霜，并能保持在表面上防止冰和/ 或雪的累积，这些累积的冰和/ 或雪是由在飞机起飞期间产生的剪切应力容易从表面除去的。即使在累积层厚和/ 或等待时间长，雪和/ 或冰累积在飞机表面时，该流体的剩留膜仍可防止冰粘在表面上。这就容许以最小量的除冰流体在最短时间内容易而快速地再次除冰。

当飞机停留在地面上，在冷的天气，在较大湿度、下雨和/ 或下雪时，飞机表面会积冰、霜和/ 或雪。冰雪和金属表面粘结性很强。一旦冰雪与金属表面形成强粘合时，从表面融化这些冰雪并除去它们需要花去很长时间和大量除冰流体。因为飞机表面累积冰、霜和/ 或雪对飞机功能会造成不利影响，应该从飞机表面除去这些累积物，飞机起飞前应该不受这些累积物的沾染。

除冰溶液，例如那些基于1,2-亚乙基醇和水的溶液，已应用于从飞机表面除冰、霜和/ 或雪多年。这些除冰组合物能从飞机表面有效地除去冰、霜和/ 或雪，但由于它们粘度低，与飞机表面的界面相互作用弱，它们不能在飞机表面形成一种膜而停留其上。因此它们对于在飞机表面上对抗冰霜和/ 或雪的进一步形成或雪的累积提供的保护有限。而且，一旦在飞机表面发生冰、霜和/ 或雪的累积，常规的除冰流体不会降低冰在金属飞机表面上的粘结强度。这就造成了这种除

冰是一种长时间和消耗大量除冰流体的方法。

防冰流体是那些防止在较长的时期内冰霜形成或雪累积在表面的流体。使用防冰液体对于过夜防霜保护特别需要，也特别适用于坏天气操作以对飞机除冰和起飞之间有较长延迟时间起调节作用。

配置防冰流体的一种方法是向除冰流体中加增稠剂。增稠剂的作用是为了增加流体的粘度，因而减小它流出飞机表面的倾向。在世界上有大量增稠液体商品出售。这些包括Kilfrost 防冰屏障化合物-3，Hoechtst A.G飞机除冰流体1704和SPCA飞机除冰剂84，联碳公司UCON(TM)防冰流体E，一种含聚丙烯酸酯的一甘醇基流体，联碳公司飞机除冰流体251，一种丙二醇基产品，这是一种含有交联的聚丙烯酸作为增稠剂的非牛顿型流体，以及美国专利4954279 中公开的那些流体。

一种防冰流体必须满足一系列标准。最重要的标准之一是在飞机起飞期间，这种防冰流体可容易从飞机表面除去。从飞机表面释除的能力即使在使用防冰流体和某些流体蒸发以后无沉淀发生，也必须存在。而且，该流体应具有特殊的流变性质，其中当飞机停飞时，它必须有足够的粘度使之保留在飞机表面，而从表面将其除去时只需花少量力气。提供一种防冰流体的另一重要考虑是该流体能在常规的喷雾设备中供喷雾使用。因为这些喷雾设备使稠粘的流体受压，在喷雾防冰流体期间使用一种交联聚丙烯酸酯增稠剂，常常导致流变性质的损失。

在防冰剂加增稠流体另一个关心的问题是，贮存期间流体的稳定性。例如，若一种防冰流体在贮存期间倾向于胶凝，当施用时该流体对于从飞机上有效除去可能太粘，或者，若胶凝造成相分离，流体就发生去粘性，因而不能提供所需的防冰性能。

除上述要求外，良好的除冰和防冰剂应不引起明显的腐蚀活性，

特别是对铝、非铁金属、钢、玻璃和聚丙烯的薄板。该防冰流体也应是一种有效的除冰剂，能快速而完全地除去冰、霜和/或雪，并且当其用于飞机表面后，应能提供一种粘附膜，即它能湿润它所接触的表面。最优良的防冰流体应是环境可接受的，给动植物提供的毒性最小，可燃烧危险最低。

将商品防冰剂流体施用于一飞机机翼的模拟片段的试验表明，与除冰(未增稠)流体相比，防冰流体会造成相当大的提升力损失。因此，飞机用防冰流体方面存在很大的改进余地。

美国专利2,373,727号公开了防止或减少冰在飞机表面形成和/或生长的组合物。该组合物包括一种由下列物质组成的胶状基料：胶质材料和乙二醇或丙三醇或其类似物或聚乙二醇或聚丙三醇，例如二甘醇或三甘醇，以及5-20Wt%的一种与冰或水不互溶并在10°F的温度时仍为液态的液体。这类液体已知为无机的、植物的和动物的油类，包括基本油类如石油润滑油、蓖麻油和松油；合成油类；水不溶醇和类似液体。该专利权的所有人说，有必要加入一种分散剂，如碱金属皂或有机碱皂或脂肪酸或油酸、萘酸、磺酸的盐类，商品皂和一元醇类。该胶状碱可由能与乙二醇或丙三醇形成一种热可逆的胶样物质的任何合适材料如明胶、动物胶、皂或树胶制备。

美国专利4,358,389号公开了一类防说组合物，它含0.05至1.5Wt%特定交联的聚丙烯酸脂、乙二醇、水、0.05-1Wt%的水可溶组分，它包括脂族烃和环烷等混合基矿物油,0.05-1Wt%表面活性剂，它包括碱金属烷芳基磺酸盐，缓蚀剂，和一定量选自碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物和胺类，这样组合物的pH在约7.5-10之间。专利权人在第5栏第54行等处公开了：

“除了这些组分外，……，该试剂……也可包含适当的添加剂，最好是有效量的抗氧化剂和多糖类(树胶类)(树胶类是附加的增稠

剂）。已经发现，多糖类在对于交联的聚丙烯酸酯的流变性质方面具有有益的效果，特别是那些粘度值处于上述粘度低限范围内的，即处于1000至5000mPas化合物。优选的多糖类是那些高分子汉生胶型化合物”。

专利权人公开了合适的缓蚀剂，包括那些属于无机金属盐、脂肪酸的碱金属盐、单烷基胺类、可以烷氧基化的二烷基胺类和其盐类、磷酸或膦酸的酯类，以及三唑类化合物。

德国专利申请3,143,059，公开于1983年5 月5 日，公开了一种使用纤维素衍生物增稠剂的防冻组合物，可提供20℃的粘度为100-5000 mPa.s 的溶液。该组合物含有是一种碱性烷芳基磺酸盐或烷氧基化的脂肪醇的表面活性剂、缓蚀剂和碱性碳酸盐、碱性氢氧化物或胺，给出pH为7.5-10。该申请叙述了该组合物可含有其它增稠剂，尤其是聚丙烯酸酯或汉生胶。

一份题为“飞机除冰剂”的研究报告，1985 年3 月出版，编号为25246，作者不详，描述了飞机防冰剂浓缩液，可以向其中加入水和/或乙二醇。该防冰浓缩液包括水和一种抗冻剂为两种主要成分；增稠剂重量最多可达5%，选自纤维素衍生物，如烷基、羟烷基和羧烷基的衍生物，纤维素醚类或混合醚类，交联的或未交联的聚丙烯酸酯，汉生胶，淀粉或淀粉衍生物，和瓜耳胶，除聚丙烯酸酯外，所有的举出的增稠剂均可作为共增稠剂；一种活性量的表面活性剂，它也可以是与一种水溶性化合物结合的，该表面活性剂选自聚乙二醇、醇类的多烷基草酸酯、羧酸类、胺类或酰胺类、烯磺酸酯、脂肪醇硫酸酯和烷基苯磺酸酯，以及水溶性化合物，选自脂肪醇、脂肪酸酯、脂肪酸链烷醇酰胺、矿物油、烷基苯酚和烷基苯；惯常用的缓蚀剂，如碳酸盐、磷酸盐、磷酸盐、硅酸盐、胺类、乙醇胺类和苯并三唑；还有足够的碱性物质，使该试剂的pH值保持在所需的碱性范围内。

本发明提供一类未增稠的除冰流体，它具优良的除冰性能。本发明的除冰流体也提供有用水平的防冰性能和减少冰对各种表面的粘附，例如铝表面、油漆表面和复合材料表面，例如用于飞机的那些复合材料。因为这些除冰组合物不含任何增稠剂，它们是低粘度的牛顿流体，它们不需要高速起飞就可除去，因此除可用于喷气机外，还可用于飞艇和一般军用机型飞机。而且，由于这些流体是非增稠的，因此涂布时，它们不需要特殊喷嘴和泵送设备。更具体说，本发明提供一种除冰组合物，它具有改进的防冰和减少或抑制冰对表面的粘附的性能，它包含以组合物总量计，约25%-约95% 的乙二醇，该乙二醇选自一甘醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丙三醇和其混合物；一种pH调节剂，其量为足以提供pH达7 至约10；和至少一种非离子或阴离子表面活性剂，或其混合物，其量为足以引起组合物在铝上的接触角θ 为0 至约35°和表面张力δ 约15至约40达因/ 厘米，以提供一种在公式$W=\delta(\cos\theta-1)$ 中0 至约-5达因/ 厘米的铺展润湿值W；另外还可加入一种缓蚀剂；组合物其余部分为水。

本发明进一步提供一种改进的减少冰对飞机表面的粘附的方法，包括用常规技术，将本发明的一种组合物施加到这类表面上，并允许这种组合物由铺展湿润作用涂布在这些表面上，因而给这类表面提供一层冰不能粘附或粘附力弱的组合物薄膜。因此，本发明也提供一种更容易地除去后来积累的冰的方法，即由使用比起始除冰所需量少得多的除冰流体进一步除冰。

如上所述，飞机除冰流体的基本特征是其从飞机表面尤其是翅膀表面，由起飞期间产生的力量使之除去的能力。然而，为了获得有用水平的防冰性能，在飞机滑行期间以及在等待飞机起飞的间隙中遇到不利的气候条件时，又有必要使流体保留在这种飞机表面上。

本发明的除冰流体与典型除冰流体的易除去性结合，同时提供商

用有用水平的防冰性能。该防冰性能源自该流体的优良的铺展湿润的特征膜的形成。由于本发明组合物的最佳化铺展湿润特征，在飞机表面上沉积和保留了一层约几微米厚的残留膜。虽然后来在此膜上能形成冰，但是该冰不会与飞机表面粘附或粘附很弱，因而在后续的除冰中很容易被除去。因此这就大大帮助了在长久恶劣天气下除冰。这些优点的结合是在不使用增稠剂的情况下，由下列方法达到的：选择一种或几种具有赋予该流体组合物的接触角θ和表面张力δ以所需的平衡的功能性质的表面活性剂，θ和δ需满足下列公式：

$$W = \delta \ (\cos \theta - 1)$$

这是描述的称为“铺层湿润”(W)现象(见，如，“表面活性剂和界面现象”第二版，John Wiley 和Sons著(1989))。

在该公式中，θ为0至约35°，优选0至约25°，更优选0至约20°。δ的有用范围为约15-约40达因/厘米，优选约20-约40，更优选约20至35达因/厘米。解该公式得到的结果W，所需值为0至约-5，优选0至约-4，更优选0至约-3达因/厘米。满足这些标准的除冰流体具有必需的铺展湿润性能。

本发明组合物中有用的乙二醇类化合物包括那些已建议的除冰用的乙二醇类化合物，代表性的是一甘醇、二甘醇、三甘醇、分子量范围为约62至约150的、优选约62至约106的聚乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇和1,3 丙二醇)、二丙二醇、丙三醇及其混合物。例如可见美国专利2,373,727，3,940,389和4,358,389。

乙二醇类化合物典型用量为约25至约95%，优选45至约80%，以组合物总重量计。当一甘醇和二甘醇一起使用时，优选的用量为它们之比为约3:1至约1:1。

本组合物的第二关键组分，表面活性剂，可以是满足上列公式的任何材料。有用的阴离子表面活性剂，可以举出线性烷芳基磺酸盐，

如Siponate A-2466,Siponate DS 和Siponate DDB-40,得自Rhone-Poulenc Surfactant & Speciality Division. 这些中间，α-烯烃C_{14}-C_{16}磺酸钠较好。

在有用的非离子表面活性剂中，可以举出乙氧基化的仲醇。优选的是分子量为约250-约650,优选约300-约600 的聚乙二醇醚。

本领域的技术人员了解，表面活性剂的混合物也可使用。选择混合物的标准是减小接触角θ 而不使表面张力减小到约30达因/ 厘米以下。

本发明的除冰和防冰组合物应具有7 至约10的pH，优选7 至约9 。所需的pH可由使用无机碱，如氢氧化钠和氢氧化钾，或胺类，如三乙醇胺、二乙醇胺或一乙醇胺。组合物中可包括缓冲剂，也可含有消泡剂。可以使用商品消泡剂或防泡剂，但特别优选的消泡剂是联合碳化物公司的硅氧烷消泡剂，销售商标为SAG 和新泽西州Patterson的Ultra Additives Inc.的FOAMBAN™ 消泡剂。消泡剂用量优选组合物总重的约0.05% 至约0.5%的范围。

该组合物也可含有至少一种非极性油，如脂族或芳族油如矿物油、石蜡油、硅油、环氧丙烷/ 环氧乙烷共聚物。这些油的用量通常为约0.01%-约5%，以组合物总重计，优选范围为0.1%-1.0% 。

一个可加可不加，但极为优选的附加组分是缓蚀剂。合适的缓蚀剂在本领域中是已知的，典型地包括各种功能材料混合物，如缓冲剂、螯合剂等、无机酸如磷酸或硼酸的酯、芳族三唑如甲苯基三唑和苄基三唑等，以它们溶在一种或几种溶剂中的形式。一种特别优选的抑制腐蚀混合物是Sandoz以Sandocorin8132的名称销售的产品。

选择功能性添加物，如消泡剂、油类、缓蚀剂等的范围并不很严格，但应在本领域技术人员的范围内。然而，功能性添加物不应用于对组合物的铺展湿润性质有重大的不希望的影响的场合。

本发明的防冰性质可以使用下述步骤来衡量。相应于MIL-A-8243D(第II型)的防冰除冰除霜流体用作为参考物质，因它被工业界所公认。在设定-5℃和沉淀速度为5.0 克/ 分米^2/小时的条件下，测得参考物质的防冰时间为0 分。该试验步骤描述见飞机除冰/ 防冰流体G6807 的AEA 物质说明书，附录A，它在此引作参考。(该试验被称为“喷水耐久试验”(WSET))。

在该试验中，参考物质和本发明的组合物两者，被加到各块铝板(30cm ×10cm大小，与水平成10°角)表面，冷却到-5℃，向这些表面喷冰冷水雾，直至两者发生冰冻。记录经过的时间。用参考物质处理的首25mm部分完全直接发生冰冻。用本发明组合物处理在WSET中的保护时间为约3 分钟至约9 分钟。

下面为举例用的列出本发明除冰防冰组合物的实例，但不打算以任何方式限制本发明的范围。

实例 I

制备了下列混合物:

a) 82.0% 的一甘醇

b) 9.0%的二甘醇

c) 2.0%的α 烯烃C_{14}, C_{16}磺酸钠

d) 0.20% 的硅消泡剂(SAG 7133)

e) 0.85% 的缓蚀剂(Sandoz, Sandocorin 8132B)

f) 0.07% 的KOH(50% 溶液)

g) 0.60% 的三乙胺(TEA)(98%)

h) 5.28% 的水

将该组合物用于WSET试验和减少冰粘附试验。在后一个试验中，从WSET试验来的样品板被评估除去任何累积的冰的难易程度。用刀和手指压力轻轻刺这种冰，对冰的粘附情况(强、弱或无减轻粘附) 或

是否容易被裂或是否容易从表面上落下(这是减小粘附的最优情况)进行主观评估。本发明组合物的基本优点是它们在飞机表面上能形成一层薄膜，如前所述，它能提供一种冰对其不粘附或弱粘附的屏障。因此，气候条件引起在这种膜表面上进一步结冰。这种冰能很容易而有效地除去，只要后面进行补充除冰处理。

使用上述AEA 试验步骤，测得该组合物的WSET值为9 分钟，并具有优良的抑制冰粘附性能。

实例 II

制备下列混合物并按上述方法试验:

a) 45.0% 一甘醇

b) 1.0% α 烯烃C_{14}, C_{16}磺酸钠

c) 0.20% 甲苯基三唑

d) 0.30% 氢氧化钾(50%溶液)

e) 53.50%水

WSET值测得为7 分钟。抑制冰粘附性优良，即它在被涂表面形成的冰容易破裂和被除去。

实例 III

制备下列混合物并按上述方法试验:

a) 54% 一甘醇

b) 0.30% 乙氧基化三甲基壬醇

c) 0.20% 甲苯基三唑

d) 0.07% KOH(50% 溶液)

e) 0.60% TEA(98%)

f) 44.83% 水

WSET值测得为5 分钟，抑制冰粘附性优良。

实例 IV

制备下列混合物并按上述方法试验:

a) 41%0 一甘醇

b) 4.5%的二甘醇

c) 0.40% 甲苯基三唑

d) 0.20% 硅消泡剂

e) 0.035% KOH

f) 0.30% 三乙醇胺

g) 0.4 % 芳烷基磺酸钠

h) 53.165% 水

物理性质和试验结果列于下表I 。

实例 V

制备下列混合物并按上述方法试验:

a) 92% 一甘醇

b) 0.2% Tergitol TMN-10(从联合碳化物公司来的一种聚乙二醇醚)

c) 0.2% Tergitol 2X (联碳公司的一种环氧乙烷/ 环氧丙烷烷氧基化物)

d) 0.06% KOH(50% 溶液)

e) 0.40% Sandocorin 8132C

f) 7.14% 水

物理性质和试验结果列于下表I 。

实例 VI

实例V的组合物用1:1 重量的水稀释。物理性质和试验结果列于下表I 。

表I 表明上述各种组合物的物理性质和性能结果。为了比较目的, 表I 也报告了一种典型的商品预配制除冰流体, UCAR ADF-D 和一

种熟知的军用除冰流体(MIL-A-8243D II型) 的性质和结果。尽管未在表I 上表明,UCAR ADF-D 和军用流体两者抑制冰粘附性差或没有，而实例4-6 的流体提供优良的抑制冰粘附性能。

表 I

组合物	接触角，°	表面张力 (达因/ 厘米)	W (达因/ 厘米)	WSET (分)
UCAR ADF-D	31	45	-6.4	0
MIL-A-8243D II型	35	37	-6.7	0
实例 4	19	35	-1.9	7
实例 5	15	37	-1.3	6
实例 6	6	34	-0.2	7