

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 960649 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **960649**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09K 3/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.07.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.02.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.02.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **28.07.1994** PCT/EP1994/002489
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority
14.08.1993 DE 4327360

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schrimpf, Hans, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Pfitzner, Klaus, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Jäänpoistoaine ja jäätymisenestoaine lentokoneille

Avisningsämne och antiisningsämne för flygplan

Jäänpoistoaine ja jäätyminenestoaine lentokoneille

Selitysosaa

5 Tämä keksintö koskee lentokoneiden jäänpoistoainetta ja jäätyminenestoaainetta, joka perustuu glykoleihin ja veteen.

10 Lentokoneiden jäänpoistoaineita levitetään talvissa sääolosuhteissa ennen lähtöä lentokoneiden päälle, jotta näistä saataisiin jää poistetuksi ja jotta estettäisiin jäätyminen tietyksi ajanjaksoksi (suoja-aika). Tämä tavoite saavutetaan usein aineilla, jotka sisältävät glykolin ja veden lisäksi vielä paksunnosaineita, jotka nostavat jäänpoistoaineen viskositeettia ja estävät siten aineiden nopean valumisen pois lentokoneen päältä. Paksunnosaineilla tarkoitetaan esimerkiksi verkkoutuneita, suurimolekyyllisiä polyakryylihappoja. Sellaisten paksunnosaineita sisältävien jäänpoistoaineiden koostumus on tunnettu esimerkiksi julkaisusta DE-A 3 832 310. Sellaisilla aineilla voidaan saavuttaa pitkiä suoja-aikoja.

20 Lentoasemilla on nykyisin yhä lisääntyvää mielenkiintoa jäänpoistonesteiden uudelleenkäyttöön. Tällöin yritetään ennen kaikkea erottaa glykolikomponentit tislamalla käytetystä aineesta ja käyttää muiden jäänpoistoainekomponenttien liuottamiseen.

25 Sellainen menetelmä ei ole kuitenkaan toteutettavissa taloudellisesti paksunnosaineita sisältäville aineille, koska paksunnosaineet reagoivat vaikutuksensa kannalta äärimmäisen herkästi jäänpoistoaineiden koostumusten pieniin muutoksiin, ja sen vuoksi sellaisten aineiden sekoittaminen on erittäin työlästä käytettäessä uudelleenkäsiteltyä glykolia.

35 ISO-normi 11075 kuvaa sellaisten paksuntamattomien lentokoneenjäänpoistoaineiden teknisiä vaatimuksia, joiden glykolipitoisuus on yli 80 massa-% ja jotka käytännössä laimennetaan vesipitoisuuksiin 25 - 50 massa-% vettä. Sel-

laisten aineiden haitta, jollaiset ovat tunnettuja esimerkiksi USA:n ilmavoimien julkaisusta MIL A-8243 D, on niiden vähäinen suoja-aika, jonka vuoksi käytännössä tarvitaan usein lentokoneiden uusi jäänpoisto, jos käsitellyn lentokoneen lähtö viivästyy muutamia minuutteja. Sellaisen jäänpoistoaineiden jatkokäsittely ja glykolikomponentin uudelleenkäyttö on sitä vastoin teknisesti suhteellisen ongelmatonta.

Sen vuoksi oli olemassa tarve saada käyttöön paksunososaineita sisältämättömiä jäänpoisto- ja jäätyminenestoaineita, joilla on pitkät suoja-ajat. Erityisesti oli olemassa tarve löytää sellaisia aineita, joiden ISO-normin 11075 vähimmäissuoja-aika 3 minuuttia ylitetään selvästi.

Sen mukaan keksittiin lentokoneita varten paksunososaineita sisältämättömiä jäänpoistoaineita ja jäätyminenestoaineita, jotka perustuvat glykoleihin ja veteen ja joissa on oleellisesti seuraavat komponentit:

a) 80 - 92 massa-% alkyleeniglykolia, jossa on 2 - 3 hiiliatomia, oksalkyleeniglykolia, jossa on 4 - 6 hiiliatomia, tai niiden seoksia,

b) 0,05 - 1,0 massa-% vähintään yhtä ei-ionista tensidiä, joka koostuu alkoholeista, joissa on 10 - 20 hiiliatomia ja jotka on alkoksiloitu 1 - 10 ekvivalentilla etyleenioksidia, propyleenioksidia tai niiden seoksia,

c) 0,1 - 0,8 massa-% polymeeristä karboksyylihapoa, jonka moolimassa on 1 000 - 10 000,

d) 0 - 1,5 massa-% ammoniakkia tai hydroksialkyyliamiinia,

e) 0 - 1,5 massa-% jotain muuta tensidiä,

f) 0,01 - 0,8 massa-% vähintään yhtä korroosioinhibiittia ja

g) loput massaosat vettä.

Massaprosentit koskevat aina aineen kokonaismassaa, jolloin vesimäärä toimii aina täydennyksenä 100 %:iin.

Keksinnön mukaisissa aineissa käytetään yksityiskohtaisesti seuraavia komponentteja:

a) Tällä komponentilla tarkoitetaan edullisesti propyleeniglykolia ja dietyleeniglykolia. Komponenttia a) 5 käytetään edullisesti määrinä 85 - 90 massa-%.

b) Tämä tensidikomponentti koostuu edullisesti C_{13-15} -oksoalkoholeista, jotka on alkoksiloitu 1 - 10 ekvivalentilla etyleenioksidia, edullisesti 3 - 5 molekyyllä. Kyseeseen tulevat kuitenkin myös tensidit, jotka perustuvat lauryylialkoholiin, myristyylialkoholiin, palmityylialkoholiin ja stearyylialkoholiin sekä talirasva-alkoholeihin. Voidaan käyttää myös mainittujen tensidien seoksia. Tensidit ovat kaupallisesti saatavissa tai niitä voidaan valmistaa tunnetuilla menetelmillä, esimerkiksi saattamalla mainitut alkoholit reagoimaan 1 - 10 ekvivalentin kanssa etyleeni- tai propyleenioksidia. Tensidin edullinen määrä on 0,1 - 0,5 massa-%. 10 15

c) Polymeerisenä karboksyylihappona käytetään edullisesti polyakrylaatteja, jotka voivat sisältää 15 massaprosenttiin saakka polymeerin suhteen komonomeerejä kuten maleiinihappoanhydridiä ja itakonihappoa. 0,2 - 0,5 massa-% on tälle polymeerille edullinen määrä. 20

d) Ammoniakkia ja hydroksialkyyliamiineja, kuten monoetanoliamiinia, dietanoliamiinia ja trietanoliamiinia, käytetään keksinnön mukaisissa aineissa edullisesti määrinä 0,1 - 0,5 massa-%. 25

e) Edullisesti keksinnön mukaiset aineet sisältävät yhtä komponenttiin b) verrattuna erilaista tensidiä määrinä 0,05 - 1,0 massa-%, erityisen edullisesti 0,1 - 0,4 massa-%. Erityisesti käytettäessä komponenttina b) alkoholeja, joissa on vähemmän kuin 6 oksialkyleeniryhmää, on osoittautunut edulliseksi lisätä aineisiin jotain muuta tensidiä. 30

Tensideinä kyseeseen tulevat anioniset tensidit kuten alkyyliaryylisulfonaattien alkalimetallisuolat, esi- 35

merkiksi natriumdodekylibentseenisulfonaatti, ja rasva-alkoholi(eetteri)sulfaatit, mutta myös kationiset tensidit. Tyypillinen anioninen tensidi on myös 2 moolin kanssa etyleenioksidia reagoanut, sen jälkeen sulfatoitu ja natriumhydroksidilla neutraloitu C₁₂₋₁₄-rasva-alkoholi (lauryylialkoholi).

Edullisia ovat kuitenkin ei-ioniset tensidit kuten C₁₃₋₁₅-alkoholeista olevat tensidit, jotka on alkoksiloitu 11 - 20 molekyyllillä etyleenioksidia, lisäksi rasvahappoamidit ja kahtaisioniset yhdisteet kuten glysiinijohdokset. Erityisen edullinen on N-metyyli-N-oleoyyliglysiini (kutsutaan myös N-oleoyylisarkosiiniksi tai mediallylaanihapoksi).

f) Komponentti f) käsittää korroosioinhibiittejä, jollaiset ovat käyttökelpoisia glykoliin ja veteen perustuville nesteille. Kyseeseen tulevat esimerkiksi natriumnitraatti, sebasiinihapon kalium- tai natriumsuola, bentsotriatsoli ja tolutriatsoli.

g) Tällä komponentilla tarkoitetaan edullisesti täysin ionivaihdettua vettä.

Jäänpoistoaineen valmistus tapahtuu sekoittamalla komponentit mielivaltaisessa järjestyksessä sekoitussäiliössä. On edullista lisätä komponentit b) - f) glykoliin a) ja lisätä sitten vesi g).

Keksinnön mukaisilla paksuntamattomilla jäänpoistoaineilla on pitkät suoja-ajat, jotka ylittävät selvästi sellaisille seoksille ISO-normissa vaaditun 3 minuutin vähimmäisajan. Suoja-ajan pidentäminen nostaa turvallisuusvaraa sellaisissa tapauksissa, joissa tapahtuu lyhytaikainen lentokoneen lähdön siirtyminen. Lisäksi keksinnön mukaisilla aineilla on pieni pintajännitys, mikä auttaa vähentämään nostehäviöitä lähdön yhteydessä.

Esimerkkejä**Esimerkki 1**

Komponentit:

- 5 a) 89,0 massa-% dietyleeniglykolia
 b) 0,3 massa-% C₁₃₋₁₅-oksoalkoholia, joka on alkoxi-
 loitu 3 ekvivalentilla etyleenioksidia
 c) 0,35 massa-% polyakryylihappoa, moolimassa noin
 4 000,
 d) 0,50 massa-% trietanoliamiinia
 10 e) 0,20 massa-% N-metyyli-N-oleoyyliglysiiniä
 f) 0,05 massa-% bentsotriatsolia
 g) 9,6 massa-% vettä

Komponentit b) - f) lisättiin komponenttiin a) ja sekoitettiin hämmentämällä komponenttiin g).

15 **Esimerkki 2**

- a) 89,0 massa-% 1,2-propyleeniglykolia
 b) 0,4 massa-% C₁₃₋₁₅-oksoalkoholia, joka on alkoxi-
 loitu 5 ekvivalentilla etyleenioksidia
 c) 0,40 massa-% polyakryylihappoa, moolimassa noin
 20 4 000,
 d) 0,25 massa-% dietanoliamiinia
 e) 0,20 massa-% N-metyyli-N-oleoyyliglysiiniä
 f) 0,05 massa-% bentsotriatsolia
 g) 9,7 massa-% vettä

25 **Esimerkki 3**

- a) 89,00 massa-% 1,2-propyleeniglykolia
 b) 0,15 massa-% C₁₂₋₁₄-rasva-alkoholia (lauryylialko-
 holi), joka on oksetyloitu 2 moolilla etyleenioksidia,
 sulfatoitu ja neutraloitu natriumhydroksidilla
 30 c) 0,30 massa-% C₁₃₋₁₅-oksoalkoholia, joka on oksety-
 loitu 3 - 5 molekyylillä etyleenioksidia
 d) 0,40 massa-% polymeeristä karboksyylihappoa,
 jonka moolimassa on noin 4 000, neutraloitu NaOH:lla
 e) 0,05 massa-% bentsotriatsolia
 35 f) 0,20 massa-% trietanoliamiinia
 g) jäljellä olevat massaprosentit vettä

Esimerkki 4

- a) 82,00 massa-% 1,2-propyleeniglykolia
 b) 0,30 massa-% C₁₂₋₁₄-oksoalkoholia, oksetyloitu 8
 molekyyllillä etyleenioksidia
 5 c) 0,01 massa-% N-oleoyylisarkosiinia
 d) 0,05 massa-% bentstriatsolia
 e) 0,07 massa-% natriumsilikaattia (natronvesila-
 sia)
 f) 0,40 massa-% polymeeristä karboksyylihappoa,
 10 jonka moolimassa on noin 4 000, neutraloitu NaOH:lla
 g) jäljellä olevat massaprosentit vettä

Vertailuesimerkki 1

Komponentit:

- a) 89,0 massa-% 1,2-propyleeniglykolia
 15 b') 0,05 massa-% natriumdi-(2-etyyliheksyyli-
 fosukkinaattia)
 c') 0,09 massa-% dikaliumvetyfosfaattia
 d') 0,5 massa-% Na-tolutriatsolia
 e') 10,36 massa-% vettä

20 Tämä jäänpoistoneste valmistettiin USA:n ilmavoii-
 mien julkaisun MIL A-82 43 D mukaan.

Vertailuesimerkki 2

Komponentit:

- a) 89,0 massa-% 1,2-propyleeniglykolia
 25 b') 0,05 massa-% dodekyylibentseenisulfonaattia
 c') 0,09 massa-% dikaliumvetyfosfaattia
 d') 10,86 massa-% vettä

Vertailuesimerkki 3

Komponentit:

- a) 84,0 massa-% dietyleeniglykolia, 5,0 massa-%
 30 1,2-propyleeniglykolia
 b) -
 c) 0,35 massa-% polyakryylihappoa, moolimassa noin
 4 000,
 35 d) 0,35 massa-% trietanoliamiinia

e) 0,4 massa-% dodekylibentseenisulfonaattia

f) 0,05 massa-% bentsotriatsolia

g) 9,85 massa-% vettä

Valmistus tapahtui kuten esimerkissä 1.

5

Kaikki aineet testattiin seuraavalla tavalla:

1. Suoja-ajan (hold over time) määrittäminen uudelleenjäätymistä vastaan kokeella Water Spray Endurance Test ISO-normin 11075, A 2.1. mukaan käyttämällä jäänpoistoainetta, joka laimennettiin kovalla vedellä suhteessa 50:50 ISO-normin 11075 mukaan

10

2. Pintajännitys ASTM D 1331:n mukaan

Seuraavasta taulukosta saadaan testitulokset jäänpoistonesteille:

15

Esimerkki	Suoja-aika Water spray test (ISO 11075) [min]	Suoja-aika High hu- midity test (ISO 11075) [min]	Pintajännitys lämpötilassa 23 °C (ASTM D 1331) [mN/m]
Esimerkki 1	10	60	29
Esimerkki 2	9	80	29
Esimerkki 3	6	80	32
Esimerkki 4	6	60	32
Vertailu- esimerkki	3	20	33
Vertailu- esimerkki 2	3	10	34
Vertailu- esimerkki 3	5	22	34

20

25

Keksinnön mukaisilla jäänpoisto- ja jäätymisenesto-
nesteillä on suoja-ajat, jotka ovat selvästi vertailuesi-
merkkien suoja-aikoja pitemmät. Lisäksi keksinnön mukais-
ten aineiden pintajännitys on pienempi kuin vertailuai-
neilla.

5

Patenttivaatimukset

1. Lentokoneille tarkoitettuja jäänpoistoaineita ja jäätymisenestoaineita, jotka perustuvat glykoleihin ja veteen, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät ~~edull-~~
 5 lisesti *oleellisesti*

- a) 80 - 92 massa-% alkyleeniglykolia, jossa on 2 - 3 hiiliatomia, oksalkyleeniglykolia, jossa on 4 - 6 hiiliatomia, tai niiden seoksia,
- 10 b) 0,05 - 1,0 massa-% vähintään yhtä ei-ionista tensidiä, joka koostuu alkoholeista, joissa on 10 - 20 hiiliatomia ja jotka on alkoksiloitu 1 - 10 ekvivalentilla etyleenioksidia, propyleenioksidia tai niiden seoksia,
- c) 0,1 - 0,8 massa-% polymeeristä karboksyylihap-
 15 poa, jonka moolimassa on 1 000 - 10 000,
- d) 0 - 1,5 massa-% ammoniakkaa tai hydroksialkyyliamiinia,
- e) 0 - 1,5 massa-% jotain muuta tensidiä,
- f) 0,01 - 0,8 massa-% vähintään yhtä korroosioin-
 20 hibiittiä ja
- g) jäljellä olevat massaosat vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia aineita, t u n n e t t u siitä, että komponentti a) on propyleeniglykoli tai dietyleeniglykoli.

25 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia aineita, t u n n e t t u siitä, että komponentti b) on C₁₃₋₁₅-oksoalkoholeista oleva tensidi.

30 4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukaisia aineita, t u n n e t t u siitä, että komponentti e) on 0,05 - 1,5 massa-% N-metyyli-N-oleoyyliglysiiniä.

Patentkrav

1. För flygplan avsedda avisningsmedel och antifrysmedel, vilka baserar sig på glykoler och vatten, k ä n n e t e c k n a d e av, att de väsentligen innehåller

5 a) 80-92 vikt-% av en alkylenglykol med 2-3 kolatomer, en oxalkylenglykol med 4-6 kolatomer eller blandningar av dessa,

10 b) 0,05-1,0 vikt-% av åtminstone en icke-jonisk tensid bestående av alkoholer med 10-20 kolatomer, vilka är alkoxkylerade med 1-10 ekvivalenter etylenoxid, propylenoxid eller blandningar av dessa,

c) 0,1-0,8 vikt-% av en polymer karboxylsyra, vars molmassa är 1000-10 000,

15 d) 0-1,5 vikt-% ammoniak eller av en hydroxialkylamin,

e) 0-1,5 vikt-% av någon annan tensid,

f) 0,01-0,8 vikt-% av minst en korrosionsinhibitor, och

20 g) resterande viktdelar vatten.

2. Medel enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av att komponent a) är propylenglykol eller dietylenglykol.

3. Medel enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e av att komponent b) är en tensid bestående av C₁₃ - C₁₅-oxoalkoholer.

4. Medel enligt patentkrav 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d e av att komponent e) är 0,05 - 1,5 vikt-% N-metyl-N-oleoylglycin.

PATENTTIHAKEMUS NRO 960649	LUOKITUS
--------------------------------------	----------

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US), tutkitut luokat
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	DE hakemusjulkaisu 3142059 (L09K 3/12) EP hakemusjulkaisu 360183 (L09K 3/18)	
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys 17. 01. 2001	Tutkija Riitta Järvelä	