

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003-1365

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :
C 09 K 3/18

(19)
ČESKÁ
REPUBLICA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.05.2003**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.02.2005**
(Věstník č. 2/2005)

(71) Přihlašovatel:
VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ,
Praha, CZ
VÝZKUMNÝ A ZKUŠEBNÍ ÚSTAV LETECKÝ, A.
S., Praha, CZ

(72) Původce:
Jiríček Ivo Ing. CSc., Praha, CZ
Kalivodová Jana Ing., Planá u Mladé Boleslavi, CZ
Macák Jan Ing. CSc., Loděnice, CZ
Červenka Jindřich, Praha, CZ
Pazderová Martina Ing., Neratovice, CZ
Malý Pavel Ing., Praha, CZ

(74) Zástupce:
RNDr. Hana Jandusová, Technická 5, Praha 6, 16628

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Rozmrazovací prostředek s minimalizovanou
korozivitou a přijatelný pro životní prostředí**

(57) Anotace:
Rozmrazovací prostředek s minimalizovanou korozivitou a přijatelný pro životní prostředí se skládá z vodného roztoku octanu a/nebo mravenčanu kovu alkalických zemin nebo jejich směsi jako hlavní komponenty v množství od 45 do 55 % hmotnostních, 0,001 až 0,01 % hmotnostních alespoň jednoho inhibitoru koroze, s výhodou ze skupiny alkylofosfonových kyselin, přičemž počet uhlíku v alkylu je C₁-C₄, v kombinaci se zinečnatými ionty a 0,05 až 0,15 % hmotnostních alespoň jedné sloučeniny ze skupiny polysacharidů, přičemž zbytek do 100 % představuje voda. Používáním tohoto prostředku dochází k odstranění sněhu a ledu na komunikacích a jiných provozních plochách.

CZ 2003 - 1365 A3

Název

Rozmrazovací prostředek s minimalizovanou korozivitou a přijatelný pro životní prostředí

Oblast techniky

Vynález se týká účinného rozmrazovacího prostředku s minimalizovanými korozivními účinky vůči kovovým materiálům, který je zároveň přijatelný z hlediska ochrany životního prostředí. Tento rozmrazovací prostředek je určen na odmrazování vnějších ploch jako jsou komunikace, odletové, přistávací dráhy a jiné provozní plochy letišť.

Dosavadní stav techniky

Čisté, ledu zbavené komunikace jsou v zimním období hlavním požadavkem k zajištění bezpečnosti nejen silničního, ale také letového provozu. Hlavní kritéria pro výběr rozmrazovacího prostředku na letištích v minulosti byla účinnost rozmrazování a přijatelný korozní dopad na materiály, používané při konstrukci letecké techniky. Vzhledem k nárůstu letecké dopravy, který se ročně v letech 1998-2008 předpokládá o 5,8%, nejsou tyto kritéria dostačující. Z praxe je známo, že dosud užívané prostředky mohou být velmi korozivní pro ostatní materiály užívané na letišti. Korozí trpí převážně letištní technika – postřikové vozy, osvětlení a ostatní vybavení odletových a přistávacích drah.

Dále se k předešlým dvěma kritériím, účinnosti odmrazování a korozivnímu vlivu kapalin na kovové materiály, přidává vliv rozmrazovacího prostředku na životní prostředí. Jedná se o další velmi významné kritérium, na které je v poslední době zaměřená pozornost. Vzhledem k tomu, že jsou rozmrazovací prostředky aplikovány v zimním období na rozsáhlých plochách, měli by být snadno odbouratelné, aby nedocházelo k případné kontaminaci povrchových vod.

Většina chemikálií dříve a nyní používaných na rozmrazování nesplňuje všechny tři požadavky, t. j. vysoká odmrazovací účinnost, nekorozivnost a snadná odbouratelnost

najednou. Je známo, že látky s nejlepšími odmrazujícími účinky jsou velmi korozivní. Naopak rozmrazovací kapaliny vykazující nízkou korozivitu jsou toxické a, tedy škodlivé pro životní prostředí, nejčastěji právě díky použitému inhibitoru koroze.

Nejen díky těmto zjištěným faktům jsou stále vyvíjeny nové a účinnější rozmrazovací prostředky. Způsoby jak odstranit z komunikací sníh a led jsou v podstatě dva. V prvním případě se jedná o mechanický způsob a v druhém je to chemické ošetření komunikací. Není vyloučeno používat kombinaci těchto dvou způsobů. Chemické přípravky mají za úkol rozrušit a odstranit stávající námrazu a dále působit preventivně proti dalšímu kumulujícímu se sněhu a ledu. Mechanický způsob zahrnuje shrabování, zametání popřípadě použití proudových motorů na odstranění sněhu, ledu nebo námrazy.

Látky běžně používané na odmrazování a prevenci obsahují ethylen a propylen glykol, močovinu, octan a mravenčan sodný, octan a mravenčan draselný nebo octan hořečnato-vápenatý. Další alternativou jsou písek a chlorid sodný. V patentovém spise WO 9832811 je popsán rozmrazovací prostředek na bázi chloridů s nízkým korozním účinkem na vzorky z nízkolegované oceli. Zde je třeba podotknout, že je obecně známo, že prostředí chloridů je nebezpečné z hlediska důlkové a šterbinové koroze především pro materiály jako jsou korozivzdorné oceli, hliník a jeho sloučeniny. Z důvodu mechanického nebo chemického poškození se tedy chloridy nebo písek pro rozmrazování na letištích se nedoporučují.

Dostupné rozmrazovací prostředky jsou dodávány ve dvou formách, v kapalné a pevné, ve formě granulí. Prostředky v pevné fázi jsou většinou kombinovány s kapalnými, aby lépe přilnuly k povrchu. Charakteristiky, výhody a nevýhody doposud používaných rozmrazovacích prostředků budou uvedeny níže. Většina doposud používaných prostředků nejsou z nejrůznějších příčin příliš vhodné. Jednou z těchto příčin je dopad rozmrazovacích prostředků na životní prostředí. Tento obecně popisovaný vliv je sledován pomocí měření hodnoty BSK. Jedná se o biochemickou spotřebu kyslíku, která je definována jako hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek biochemickou oxidací organických látek ve vodě. Jiným ukazatelem kontaminace povrchových vod rozmrazovacími prostředky je vysoká koncentrace amoniaku. Ten je nejen toxický k vodnímu ekosystému, ale zároveň je také na jeho rozklad spotřebováno velké množství kyslíku. Proto jsou rozmrazovací prostředky na bázi močoviny, uvedené např. v patentových spisech č. US 4,698,173 a

EP 0824575, ať už se jedná o močovinu v čisté formě nebo o směs s ethylen glykolem, popsané v patentovém spise č. WO 8602089, z hlediska vysoké toxicity nevhodné.

Jinou nevýhodou těchto prostředků je jejich vysoká korozivnost.

Dalšími používanými rozmrazovacími prostředky jsou prostředky na bázi octanu a mravenčanu sodného. Octan sodný rozmrazuje efektivněji než močovina, ale jeho velkou nevýhodou je to, že se jedná prostředek v pevné formě. Stejně jako octan sodný je ve formě granulí dodáván i mravenčan sodný. Tyto prostředky mohou být snadno z ploch odstraněny proudem vzduchu ještě před tím než splní svoji rozmrazovací funkci. Dalším prostředkem pro odmrazování leteckých ploch je prostředek na bázi octanu hořečnato-vápenatého, např. popisovaný v patentovém spisu č. US 4,855,071, také dodáván v pevné formě. Vzhledem k jeho pomalému rozmrazovacímu účinku je spíše používán na rozmrazování určitých částí dálnic nebo mostů.

I přes poměrně vysokou hodnotu BSK jsou stále ještě na mnoha letištích pro odmrazování i pojezdových ploch používány prostředky na bázi glykolů, uvedeny v US patentovém spise č. 4,283,297. Jedná se o propylen a ethylen glykol, přičemž bylo zjištěno, že zejména dříve používaný ethylen glykol je poměrně toxický vodnímu prostředí. Jinými rozmrazovacími prostředky jsou kapaliny na bázi octanu draselného. Tyto prostředky jsou díky poměrně nízké hodnotě BSK s hlediska vlivu na životní prostředí perspektivní. Dále je tento prostředek ve srovnání s ostatními schopný rychle tát sníh a led a působit i při relativně nízkých teplotách. Nevýhodou dosud dostupných prostředků na bázi octanu draselného jsou korozivní účinky především na materiály letištní techniky, jako jsou pozinkovaný plech, zinek, měď, její slitiny a některé uhlíkové oceli.

Evropský patentový spis č. 0375214 a patentový spis č. US 5,238,592 se snaží řešit korozní problematiku kapalných rozmrazovacích prostředků na bázi octanů alkalických kovů. Uvedený rozmrazovací prostředek podle evropského patentového spisu č. 0375214, obsahující kombinaci inhibitorů koroze fosforečnan alkalického kovu/dusitan alkalického kovu, vykazuje ve srovnání se známými prostředky zlepšené inhibiční účinky, nevýhodný je však jeho obsah dusitanů. V patentovém spise č. US 5,238,592 je uveden rozmrazovací prostředek opět na bázi octanu alkalických kovů, ale v inhibiční složce je dusitan alkalického kovu nahrazen látkami ze skupiny triazolů a imidazolů. Je

známo, že triazoly a imidazoly jsou látky velmi obtížně rozložitelné a toxické, proto je tento prostředek také nevýhodný.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem je prvotním cílem tohoto vynálezu poskytnutí nemrznoucího a rozmrazovacího prostředku, který je rozpustný ve vodě, má nízkou teplotu tuhnutí, je zanedbatelně korozivní, s konkurencí schopnou cenou, přijatelný pro životní prostředí a je schopný aplikace pomocí současných, dostupných zařízení.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje rozmrazovací prostředek dle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořen směsí obsahující octan a/nebo mravenčan kovu alkalických zemin, který je zde aktivní rozmrazovací složkou, dále pak aditiva a vodu. Aditivy se v tomto textu rozumí inhibitor koroze, regulátor alkality a přípravek na zvýšení viskozity. Rozmrazovací prostředek podle tohoto vynálezu se skládá z :

- a) octanu a/nebo mravenčanu kovu alkalických zemin, jehož zastoupení se pohybuje v rozmezí od 45% až 55% hmotnostních;
- b) alespoň jednoho inhibitoru koroze, jehož zastoupení se pohybuje v rozmezí od 0,001% do 0,1% hmotnostního;
- c) alespoň jedné sloučeniny ze skupiny polysacharidů, jejíž zastoupení se pohybuje v rozmezí od 0,05% do 0,15 % hmotnostních;
- d) vody, jejíž zastoupení představuje zbytek do 100% hmotnostních.

Složkou a) rozmrazovacího prostředku podle vynálezu je octan a/nebo mravenčan kovu alkalických zemin, kde ve výhodném provedení je použit octan a/nebo mravenčan draselný. Octany a/nebo mravenčany zde slouží především ke snížení bodu tuhnutí a vedle vody představují hlavní složku rozmrazovacího prostředku.

Složka b) zahrnuje inhibitory koroze, jaké se obvykle používají pro kapaliny v neutrálním až bazickém prostředí. Vhodnými inhibitory koroze jsou fosfáty s nízkým alkylem jako ethylfosfát nebo dimethylfosfát, fosforečnany alkalických kovů a podobně alkyfosfonové kyseliny, přičemž alkyfosfonové kyseliny, kde alkyl je C₁-C₄ v kombinaci se zinečnatými ionty jsou výhodnější.

Složka c) je látka ze skupiny polysacharidů a s výhodou je použit pektin, který slouží ke zvýšení viskozity kapaliny.

Složka d) je voda. S výhodou se používá odsolená voda.

Dále bylo nalezeno, že je možné dosáhnout vyšší inhibiční účinnosti, jestliže se použije kombinace alkyfosfonové kyseliny a zinečnatých iontů, Jako výhodné zinečnaté soli je možné uvést zinečnaté soli jednoduchých organických nebo anorganických kyselin. Obě látky, alkyfosfonová kyselina a zinečnatá sůl se použijí v hmotnostním poměru asi 1:1.

Hodnota pH pro rozmrazovací kapaliny má být 9 až 11. Pokud kapalina podle vynálezu nemá takovou hodnotu, může se upravit vhodnými regulátory pH. Obecně se ke kapalině přidává bazická sloučenina. Vhodnými bazickými sloučeninami jsou hydroxidy alkalických kovů jako hydroxid sodný a hydroxid draselný, alkanolaminy jako mono-, di- a triethanolamin a alkylaminy. Výhodné jsou hydroxidy alkalických kovů.

Testy ukázaly, že jeho korozní vliv na širokou škálu materiálů jako jsou např. oceli, sloučeniny hliníku, ale hlavně pozinkovaná ocel, zinek, měď a její sloučeniny je zanedbatelný, ve srovnání s ostatními doposud používanými prostředky.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude v dalším blíže popsán s pomocí konkrétních příkladů, které jsou pouze ilustrativní a neomezují nijak rozsah vynálezu.

Příklad 1

Smísením dále uvedených složek se vyrobí rozmrazovací prostředek podle vynálezu:

50	% hmotnostních octanu draselného
0,01	% hmotnostních 1-hydroxyethan-1,1-difosfonová kyselina
0,01	% hmotnostních octanu zinečnatého
0,1	% hmotnostních pektinu
0,05	% hmotnostních hydroxidu draselného
49,83	% hmotnostních vody

Korozivnost rozmrazovacího prostředku podle příkladu 1 byla testována podle normy ASTM F483 (ASTM = American Society for Testing and Materials). Jedná se o metodu, která vyhodnocuje hmotnostní úbytek materiálu vlivem korozního prostředí. Zkušební tělesa byla upravena podle normy a poté ponořena do roztoku rozmrazovacího prostředku na dobu 168 hodin o teplotě $38 \pm 3^\circ\text{C}$. Dále byla tělesa sušena a vážena. Z hmotnostních diferencí na začátku, po 24 hodinách a na konci testu byla vypočítána korozní rychlost. Korozní rychlost se vypočítá podle vzorce:

$$r = (K \cdot W) / (A \cdot T \cdot D) \quad (1)$$

kde r je korozní rychlost, K je konstanta, jejíž hodnota je $8,76 \cdot 10^4$ (mm/rok), W je naměřený úbytek kovu (g), A je exponovaná plocha vzorku (cm^2), T je doba expozice v prostředí (hod) a D je hustota kovu (g/cm^3). Při takto zvolené konstantě vychází korozní rychlost v jednotkách mm/rok.

Tento test byl prováděn s kovy mědí, uhlíkovou ocelí a pozinkovanou ocelí. Výsledky testů jsou uvedeny v tab. 1.

Příklad 2

V tomto příkladu podle vynálezu se smísí dále uvedené složky:

50	% hmotnostních mravenčanu draselného
0,01	% hmotnostních 2-karboxyethylfosfonová kyselina
0,03	% hmotnostních síranu zinečnatého
0,1	% hmotnostních pektinu
0,02	% hmotnostních hydroxidu draselného
49,84	% hmotnostních vody

Korozivnost rozmrazovacího prostředku podle příkladu 2 byla testována jako podle příkladu 1. Výsledky testů jsou uvedeny v tab. 1.

Příklad 3

V tomto příkladu podle vynálezu se smísí dále uvedené složky:

30	% hmotnostních octanu sodného
20	% hmotnostních mravenčanu draselného
0,01	% hmotnostních aminotrimethylfosfonová kyselina
0,01	% hmotnostních mravenčanu zinečnatého
0,1	% hmotnostních pektinu
0,05	% hmotnostních hydroxidu sodného
49,83	% hmotnostních vody

Korozivnost rozmrazovacího prostředku podle příkladu 3 byla testována jako podle příkladu 1. Výsledky testů jsou uvedeny v tab. 1.

Příklad 4 (srovnávací)

V tomto příkladu podle vynálezu se smísí dále uvedené složky:

50	% hmotnostních octanu draselného
0,1	% hmotnostních pektinu
0,05	% hmotnostních hydroxidu draselného
49,85	% hmotnostních vody

Korozivnost rozmrazovacího prostředku podle příkladu 4 byla testována jako podle příkladu 1. Výsledky testů jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1 Korozní rychlost kovů (mm/rok) v prostředí příkladů rozmrazovacího prostředku podle vynálezu

	1	2	3	4
Měď	0,004	0,006	0,005	0,150
Uhlíková ocel	0,009	0,006	0,008	0,120
Pozinkovaná ocel	0,020	0,008	0,120	0,323

Průmyslová využitelnost

Protože je tento prostředek kapalný může být snadno v závislosti na klimatických podmínkách aplikován za pomoci dostupné postřikové techniky.

15.05.05

Prostředek podle tohoto vynálezu může být výhodně používán na letištích, aby účinně odstraňoval stávající sníh, led a námrazu z odletových a přistávacích drah a působil jako prevence proti případnému dalšímu hromadění sněhu, ledu a námrazy.

Jadlová
VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
oddělení pro vědu a výzkum
Technická 5 166 28 Praha 6
965/1

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Rozmrazovací prostředek, s minimalizovanou korozivitou a přijatelný pro životní prostředí **vyznačující se tím**, že se skládá z :
 - a) octanu a/nebo mravenčanu kovu alkalických zemin, jehož zastoupení se pohybuje v rozmezí od 45% až 55% hmotnostních,
 - b) alespoň jednoho inhibitoru koroze, jehož zastoupení se pohybuje v rozmezí od 0,001% do 0,1% hmotnostního,
 - c) alespoň jedné sloučeniny ze skupiny polysacharidů, využívaných ke zvýšení viskozity kapaliny, jejíž zastoupení se pohybuje v rozmezí od 0,05% do 0,15 % hmotnostních,
 - d) vody, jejíž zastoupení představuje zbytek do 100% hmotnostních, přičemž hmotnostní procenta jsou vztažena na hmotnost prostředku a hodnota pH pro rozmrazovací prostředek se pohybuje v rozmezí 9 až 11.
2. Prostředek podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že obsahuje složky a) až d) s výhodou v uvedených množstvích :
 - a) 45 až 55 % hmotnostních,
 - b) 0,005 až 0,01 % hmotnostních,
 - c) 0,08 až 0,12 % hmotnostních,
 - d) voda jako zbytek do 100% hmotnostních,
3. Prostředek podle nároků 1 až 3 **vyznačující se tím**, že inhibitor koroze je vybrán s výhodou ze skupiny alkylfosfonových kyselin, přičemž počet uhlíku v alkylu je C₁-C₄, v kombinaci se zinečnatými ionty.