



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005112718/04, 27.04.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.04.2005

(45) Опубликовано: 10.10.2006 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2205854 C1, 10.06.2003. RU 2173329
C2, 10.09.2001. US 5064551 A, 12.11.1991. DE
4242697 A1, 23.06.1994.

Адрес для переписки:
127287, Москва, ул. 2-я Хуторская, 27,
кв.100, В.Н. Попову

(72) Автор(ы):

Попов Алексей Васильевич (RU),
Попов Василий Николаевич (RU),
Кучеров Сергей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Попов Алексей Васильевич (RU),
Попов Василий Николаевич (RU),
Кучеров Сергей Викторович (RU)

(54) АНТИГОЛОЛЕДНАЯ ЖИДКАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к геокриологии, а более конкретно к противообледенительным жидкостям. Антигололедная жидкая композиция содержит: от 45,0 до 60,0% ацетата калия, от 5,0 до 12,5% ацетата натрия, от 3,7 до 4,2% едкого калия, от 0,1 до 0,2% гликоля, а также от 0,01 до 1,0% уротропина, а остальное воду. Антигололедная жидкая композиция обладает: достаточно высокой

вязкостью, обеспечивающей возможность нанесения большого ее количества (до 250-350 г/м²) в зависимости от температуры окружающей среды), высокой проплавляющей способностью, ингибированием как коррозии металлов, так и образованию в них трещин под действием водорода, высокой стабильностью технико-эксплуатационных параметров. 2 табл.

RU 2 285 028 С1

RU 2 285 028 С1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2005112718/04, 27.04.2005

(24) Effective date for property rights: 27.04.2005

(45) Date of publication: 10.10.2006 Bull. 28

Mail address:

127287, Moskva, ul. 2-ja Khutorskaja, 27,
kv.100, V.N. Popovu

(72) Inventor(s):

Popov Aleksej Vasil'evich (RU),
Popov Vasilij Nikolaevich (RU),
Kucherov Sergej Viktorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Popov Aleksej Vasil'evich (RU),
Popov Vasilij Nikolaevich (RU),
Kucherov Sergej Viktorovich (RU)

(54) ANTIGLAZE LIQUID COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: geocryology, in particular antiglaze liquids.

SUBSTANCE: claimed composition contains (%): potassium acetate 45.0-60.0; sodium acetate 5.0-12.5; potassium hydroxide 3.7-4.2; glycol 0.1-0.2; urotropine 0.01-1.0; and balance: water. Antiglaze composition has high viscosity and may

by applied in large amount (up to 250-350 g/m²) according to environment temperature.

EFFECT: antiglaze composition with high fusion penetrative ability, corrosion inhibiting properties and high stability.

2 tbl

RU 2285028 C1

RU 2285028 C1

Изобретение относится к геокриологии, а более конкретно к противообледенительным жидкостям.

Из уровня техники известны противообледенительные жидкости, в которых в качестве компонента, обеспечивающего снижение температуры таяния снежно-ледяных

- 5 образований, используются соли органических низкомолекулярных кислот и щелочных и/или щелочноземельных металлов.

Наибольший интерес (что подтверждается числом опубликованных патентов) представляет ацетат калия, который обладает достаточно высокой растворимостью в воде, низкой коррозионной активностью по отношению к металлам, а также является 10 экологически безвредным веществом (см. например патенты EP - B1 - №0483721, 1991, US - A - №5435930, 1995).

Общий недостаток упомянутых выше антигололедных жидких композиций на основе водного раствора ацетата калия заключается в том, что при их длительном (полгода и более) хранении в объеме антигололедной жидкой композиции идет седиментация на 15 молекулярном уровне. В результате разложения ацетата калия его концентрация в композиции (особенно в верхних слоях) уменьшается, вследствие чего повышается температура замерзания композиции. Иными словами, антигололедные жидкие композиции на основе ацетатов щелочных металлов нестабильны при хранении.

Известна антигололедная жидкая композиция, взятая в качестве прототипа и 20 содержащая ацетат калия, едкий калий, гликоли, загустители, ингибиторы коррозии и воду, при этом в качестве загустителей используют гидроксиэтилцеллюлозу в количестве 0,001-0,01 мас.%, соли фосфорной кислоты в количестве 0,5-1,6 мас.% при соотношении динатрийфосфата к тринатрийфосфату как 1:3, в качестве ингибиторов коррозии используют жидкое стекло в количестве 0,5-2,0 мас.%, бензоат натрия - 0,1-0,7 мас.% и 25 нитрит натрия в количестве 0,04-0,09 мас.%, а в качестве гликоля - или пропиленгликоль, или моноэтиленгликоль, или диэтиленгликоль, или триэтиленгликоль в количестве 0,2 мас.% (см. патент RU - C1 -№2205854, 2003).

Стабильность во времени технико-эксплуатационных параметров известной антигололедной жидкой композиции обеспечивается, по мнению автора изобретения, 30 взятого в качестве прототипа, введением в нее дополнительного антифризного компонента - (пропилен-, моно-, ди-, три-) гликоля в количестве 0,2 мас.%, имеющего меньший удельный вес по сравнению с ацетатом калия и водой и образующего с ионами щелочных металлов более стойкие к разложению (по сравнению с ацетатами) гликоляты щелочных металлов, которые хорошо растворимы в воде, и, имея низкую температуру замерзания, не 35 оказывают влияния на температуру замерзания хранимой композиции. В результате при хранении описанной выше антигололедной жидкой композиции происходит увеличение концентрации гликоля (имеющего меньший удельный вес по сравнению с ацетатом калия и водой) в ее верхних слоях, а следовательно, обеспечивается более эффективная защита ацетатов от разложения именно в той области, где процесс разложения протекает 40 наиболее интенсивно.

Однако как показали исследования использование в прототипе жидкого стекла в качестве одного из компонент ингибирующей добавки приводит к тому, что при хранении антигололедной жидкой композиции образуются (в процессе коагуляции жидкого стекла) коллоидные соединения. В результате антигололедная жидкая композиция становится 45 непрозрачной и неподдающейся ни фильтрации, ни распыливанию, вследствие практически мгновенного "забивания" фильтрующих тканых материалов или форсунок. Таким образом, добавка гликоля в антигололедную жидкую композицию на основе ацетата калия позволяет стабилизировать в процессе ее хранения только один ее параметр, а именно: температуру замерзания. Следствием же используемых в прототипе ингибиторов 50 коррозии является полная непригодность к использованию известной антигололедной жидкой композиции после ее хранения.

Использование в прототипе в качестве загущающих компонент гидроксиэтилцеллюлозы и соли фосфорной кислоты, выбранной из ряда динатрийфосфат и тринатрийфосфат, не

обеспечивает соответствия известной из прототипа антигололедной жидкой композиции требованиям, предъявляемым к композициям того же назначения при испытании их на "охрупчивание" металлов по тесту ASTM F 519 вследствие наличия в ней солей фосфорной кислоты. Кроме того, комбинация достаточно большого числа (до 10) составных частей известной из прототипа антигололедной жидкой композиции не обеспечивает ее гомогенности при температурах ниже -14°C вследствие образования взвеси из очень мелких частиц твердой фазы, вызывающее обратимое помутнение композиции и исчезающее при последующем ее нагреве.

В соответствии со сказанным выше задача настоящего изобретения заключается в том,

10 что при сохранении:

- достаточно высокой вязкости антигололедной жидкой композиции на основе ацетата калия, обеспечивающей возможность нанесения большого ее количества на единицу площади обрабатываемой поверхности;

- высокой проплавляющей способности;

15 - высокого ингибирования коррозии металлов,

обеспечить, при одновременном упрощении состава антигололедной жидкой композиции, высокое ингибирование образования под действием водорода трещин в металлах и высокую стабильность всех технико-эксплуатационных параметров антигололедной жидкой композиции в диапазоне температур от плюс 40°C до минус 60°C,

20 в том числе и при длительном (не менее шести месяцев) ее хранения.

Поставленная задача решена тем, что антигололедная жидккая композиция, содержащая ацетат калия, едкий калий, гликоль, ингибирующую добавку и воду, согласно изобретению, дополнительно содержит ацетат натрия, а в качестве ингибирующей добавки используют уротропин, при следующем соотношении компонентов, мас.%:

25	Ацетат калия	45,0-60,0
	Ацетат натрия	5,0-12,5
	Едкий калий	3,7-4,2
	Гликоль	0,1-0,2
	Уротропин	0,01-1,0
	Вода	остальное

30

Предложенная антигололедная жидккая композиция не содержит загустителя, а комбинация ее составных частей обладает неожиданным техническим результатом, который не описан и с очевидностью не следует из уровня техники. Так настоящее изобретение основано на неизвестном из уровня техники влиянии добавки ацетата натрия (AcNa от 5,0 до 12,5 мас.%) на кинематическую вязкость (см. Таблицу 1) водного раствора ацетата калия (AcK от 45 до 60 мас.%) при одновременном сохранении прозрачности этого водного раствора вплоть до температуры его замерзания.

Из уровня техники известны антиобледенительные жидкые композиции, содержащие ацетаты нескольких (двух, трех) металлов. Так в патенте BE - A1 - №4242697, 1994

40 описана антигололедная жидккая композиция содержащая ацетаты кальция, магния и калия, либо ацетаты кальция и калия. В другом патенте DE - A1 - №4242698, 1994 описана антигололедная жидккая композиция, содержащая ацетаты кальция, магния и натрия, либо ацетаты кальция и натрия. Однако ни в указанных выше (в качестве примера) ни в других патентах-аналогах отсутствуют сведения об влиянии ацетата натрия или ацетата калия на вязкостные параметры водных растворов ацетатов. Что касается только ацетатов калия и натрия, то в ряде патентов отмечается возможность использования (в описываемых в этих патентах антигололедных жидких композициях) либо ацетата калия, либо ацетата натрия (см. например патенты US - A - №5064551, 1989, US - A - №5350533, 1994, а также возможность их совместного использования в антигололедных жидких композициях (см. патент RU - C1 - №2017785, 1994, авторское свидетельство SU - A1 - №1827382, 1993). При этом, в патенте RU - C1 - №2017785, 1994 отмечается, что может быть использован или ацетат щелочного металла, или смесь ацетатов щелочных металлов в количестве 20-60 мас.%. Однако в этом патенте только в одном примере (Примере 7) описывается

композиция, содержащая смесь ацетатов: 25% ацетата натрия, 25% ацетата калия, 0,5% имидиазола и 49% воды. Иными словами, с суммарным содержанием ацетатов, равным нижнему пределу в предложенной антигололедной жидкой композиции, но при существенно другом соотношении ацетатов калия и натрия, а именно 1:1, в отличие от предложенного 5 9:1. Но в указанном выше патенте не приводятся какие-либо параметры единственного примера композиции, содержащей смесь ацетатов калия и натрия.

Что касается авторского свидетельства SU - A1 - 1827382, 1993, то в нем отсутствуют какие-либо примеры, подтверждающие возможность использования смеси ацетатов щелочных металлов в антигололедной жидкой композиции. Таким образом, ни в одном из 10 указанных выше патентов, отражающих известный уровень техники, не раскрывается какого-либо влияния добавки ацетата натрия на вязкостные свойства водного раствора ацетата калия. Нужно отметить также, что полученный технический результат, заключающийся в увеличении на 25-35% кинематической вязкости водного раствора ацетата калия при одновременном сохранении своей прозрачности вплоть до температуры 15 его замерзания, находится в противоречии с известным принципом аддитивности для растворов солей.

Таким образом, выбор предельных значений количества ацетата калия (от 45 до 60 мас.%) определяется тем, что температура замерзания антигололедной жидкой композиции не должна превышать минуса 56°C. Нижний предел количества (5 мас.%) 20 ацетата натрия в антигололедной жидкой композиции определяется необходимостью увеличения ее вязкости, до крайней мере на 25%. При содержании ацетата натрия в антигололедной жидкой композиции, превышающем 12,5% наблюдается ее помутнение при температурах ниже 40-45°C. Хотя отмеченное выше помутнение композиции носит обратимый характер (иными словами помутнение исчезает при нагреве композиции и вновь 25 появляется при ее повторном охлаждении), однако это обстоятельство определило выбор верхнего предела количества ацетата натрия, равного 12,5 мас.% в антигололедной жидкой композиции. Как показали исследования, влияние содержания (в предложенных интервалах значений) гликоля, едкого калия и ингибирующих добавок никак не влияет на кинематическую вязкость предложенной антигололедной жидкой композиции. Приведенные 30 в Таблице 1 результаты измерений кинематической вязкости были получены при содержании в предложенной композиции гликоля, едкого калия и ингибирующей добавки, соответствующем верхнему значению каждого из упомянутых выше компонент в предложенной композиции.

Кроме того, для обеспечения высоких показателей ингибиравания как коррозии 35 металлов, так и образования в них трещин под воздействием водорода предложенная антигололедная жидккая композиция содержит в качестве ингибирующей добавки уротропин в количестве от 10^{-2} до 1,0 мас.%.

Результаты коррозионных испытаний предложенной антигололедной жидкой 40 композиции, содержащей едкий калий и гликоль в количествах, соответствующих их верхним пределам содержания в композиции (соответственно 4,2 мас.% и 0,2 мас.%), а также уротропин и ацетаты калия и натрия в количествах, соответствующих их граничным значениям в предложенной композиции, а также их оптимальному содержанию в композиции, приведены в Таблице 2. Здесь необходимо отметить, что содержание гликоля 45 и едкого калия (в предложенном интервале их значений) никак не влияет на ингибирующие свойства композиции.

Коррозионные испытания проводились по ГОСТ 28084, 1989 в течение 15 суток при температуре $20\pm2^{\circ}\text{C}$ тест на водородное охрупчивание металлов под действием водорода проводили по AS TMF 519 на образцах стали 30ХГСА. Образцы испытания выдержали.

Введение уротропина в антигололедную жидкую композицию не приводит к изменению 50 температуры ее замерзания, в том числе и при ее длительном хранении. Кроме того, антигололедная жидккая композиций, содержащая в качестве ингибирующей добавки уротропин, характеризуется высокой стабильностью своих параметров (в частности, ингибирующими показателями, вязкостью, прозрачностью) в процессе длительного

хранения. Что касается pH антигололедной жидкой композиции, то введение уротропина приводит к увеличению ее буферной емкости.

Таким образом, предложенная антигололедная жидккая композиция, практически полностью (4 из шести компонент) содержащая органические соединения, обладает

- 5 - достаточно высокой вязкостью, обеспечивающей возможность нанесения большого ее количества (до 250-350 г/м² в зависимости от температуры окружающей среды),
- высокой проплавляющей способностью от 1,05 до 0,9 мл/мин в интервале времени плавления от 0 до 30 мин., что на 3-6%, в зависимости от количества в композиции ацетата натрия, больше по сравнению с проплавляющей способностью композиции, не
- 10 содержащей ацетат натрия,
- ингибирированием как коррозии металлов, так и образованию в них трещин под действием водорода,
- высокой стабильностью технико-эксплуатационных параметров, и обеспечивает также расширение арсенала технических средств борьбы со снежно-ледяными образованиями.

15 Выбор предельных значений ингибирующей добавки от 10⁻² до 1,0 мас.% связан с эффективностью ее действия на металлы, а именно: при содержании ингибирующей добавки меньшей 10⁻² мас.% эффективность ее действия ниже требуемого уровня, а при содержании добавки выше 1,0 мас.% практически не влияет на ингибирующие параметры антигололедной жидкой композиции.

20 Содержание едкого калия в антигололедной жидкой композиции определяется получением значения pH, равным 9,0-11,0.

В качестве гликоля в предложенной антигололедной жидкой композиции могут быть использованы любые гликоли из ряда: моно-, ди-, три- или пропиленгликоли в количестве от 0,1 до 0,2 мас.%, при этом верхний предел количества гликолей соответствует

25 прототипу, а при содержании гликоля меньшем 0,1 мас.% не обеспечивается стабильность ацетатов при длительном хранении композиции. Следует также отметить, что наличие в антигололедной жидкой композиции гликоля приводит к устраниению неприятного запаха, обусловленного уксусной кислотой, образующейся в результате разложения ацетатов.

Предложенная антигололедная жидккая композиция получается следующим образом. 30 Сначала получают водный раствор ацетата калия путем нейтрализации уксусной кислоты едким калием до pH 9,0-11,0 и плотности ρ²⁰=1,24-1,3 г/см³. После этого в полученный раствор вводят ацетат натрия, например тригидрат ацетата натрия, гликоль или их смесь, а также ингибирующую добавку.

35 Изобретение может быть использовано для удаления снежно-ледяных образований, а также для предотвращения их образования на дорожных, аэродромных покрытиях, а также на строительных конструкциях.

Таблица №1

Содержание ацетатов (Ac) в водном растворе, мас %	Кинематическая вязкость, мм ² /сек				
	Temperatura, °C				
	-10	-20	-30	-40	-50
AcK - 50	19	44	70	119	225
AcK - 45, AcNa - 5	24	55	95	150	285
AcK - 45, AcNa - 10	25	58	97	160	290
AcK - 45, AcNa - 12,5	25,1	58	98	162	293
AcK - 50, AcNa - 5	25,3	56	96	151	288
AcK - 50, AcNa - 10	25,3	58	99	162	292
AcK - 50, AcNa - 12,5	26	59	99	162	292
AcK - 60, AcNa - 5	25	57	97	151	290
AcK - 60, AcNa - 10	26	58	100	163	292
AcK - 60, AcNa - 12,5	26,2	60	102	163	293

Таблица №2

Содержание основных компонентов в композиции, мас %	Коррозионные потери, г/м ² .час				
	Медь, М1	Латунь, Л63	Сталь, СТ20	Чугун, СЧ-40	Алюминий, Ал-9
AcK - 45, AcNa - 5, уротропин - 5×10 ⁻¹	1,7×10 ⁻³	4×10 ⁻³	3,6×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁻⁴	2,8×10 ⁻²
AcK - 50, AcNa - 10, уротропин - 6×10 ⁻¹	0,8×10 ⁻³	3,5×10 ⁻³	2,7×10 ⁻⁴	1,2×10 ⁻⁴	2,4×10 ⁻²

AcK - 60, AcNa - 12,5, уротропин - 1.0	$0,83 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-2}$
--	-----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

Формула изобретения

5 Антигололедная жидккая композиция, содержащая ацетат калия, едкий калий, гликоль, ингибирующую добавку и воду, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит ацетат натрия, а в качестве ингибирующей добавки используют уротропин при следующем соотношении компонентов, мас.%:

10	Ацетат калия	45,0-60,0
	Ацетат натрия	5,0-12,5
	Едкий калий	3,7-4,2
	Гликоль	0,1-0,2
	Уротропин	0,01-1,0
	Вода	Остальное

15

20

25

30

35

40

45

50