(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 035996 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.09.10

(21) Номер заявки
201990173

(22) Дата подачи заявки
2017.06.15

(51) Int. Cl. ***C09K 3/18*** (2006.01)
C09K 5/20 (2006.01)
B64D 15/06 (2006.01)

(54) ИНГИБИРОВАННАЯ ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОБЛЕДЕНЕНИЯ

(31) **1630169-9**
(32) **2016.06.30**
(33) **SE**
(43) **2019.06.28**
(86) **PCT/SE2017/050643**
(87) **WO 2018/004423 2018.01.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПЕРСТОРП АБ (SE)

(72) Изобретатель:
Сёренсен Кент, Вестерблад Мари (SE)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) US-A1-20090250654
US-A1-20090001313
US-A1-20060163528
US-A1-20140138105

(57) Раскрыта водная композиция для удаления и/или предотвращения обледенения и ее применение на участках, нуждающихся в удалении и/или предотвращении обледенения, проявляющая значительно улучшенное ингибирование коррозии, ингибирование электрической проводимости и/или ингибирование водородного охрупчивания. Указанная композиция содержит 40-60 мас.% по меньшей мере одного карбоксилата щелочного металла, 0,1-0,5 мас.% бензойной кислоты и/или по меньшей мере одного бензоата щелочного металла, 0,05-0,5 мас.% по меньшей мере одного фосфата щелочного металла, 0,005-0,05 мас.% по меньшей мере одного метасиликата щелочного металла и 0,01-0,15 мас.% янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла. Баланс до 100 мас.% представляет вода, и pH указанной композиции доведен до pH 9-12 путем добавления по меньшей мере одного гидроксида и/или карбоната щелочного металла. Также раскрыт способ получения ингибирования коррозии, ингибирования электрической проводимости и/или ингибирования водородного охрупчивания путем добавления 0,01-0,15 мас.% янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла в водную композицию для удаления и/или предотвращения обледенения.

035996 B1

035996 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композиции для удаления и/или предотвращения обледенения с ингибированной коррозией, электрической проводимостью и/или водородным охрупчиванием, которая содержит в качестве основного компонента один или несколько карбоксилатов щелочных металлов. В других аспектах изобретение относится к применению указанной композиции для удаления и/или предотвращения обледенения, образованного снегом и/или льдом, в первую очередь на проезжих частях, таких как улицы, дороги и взлетно-посадочные полосы, а также к способу достижения ингибирования коррозии, ингибирования электрической проводимости и/или ингибирования водородного охрупчивания в водной композиции для удаления и/или предотвращения обледенения.

Предшествующий уровень техники

Удаление (удаление обледенения) и предотвращение (предотвращение обледенения) скопления инея, льда или снега, например, на проезжих частях, таких как взлетно-посадочные полосы, улицы, дороги, велосипедные дорожки, пешеходные дорожки, тротуары, мосты, дворы, парковки, спортивные площадки и аналогичные участки, является важным для того, чтобы избежать значительного ухудшения личной и дорожно-транспортной безопасности. Поэтому уже давно известно о нанесении на такие участки композиции или соединения для расплавления и/или оттаивания снега и льда. Материалы, из которых состоят такие участки, и материал, из которого, например, изготовлены транспортные средства и воздушные судна, перемещающиеся по таким участкам, такие как бетон, камень, битум и различные металлы, не должны повреждаться или иным образом разрушаться вследствие воздействия композиции для удаления или предотвращения обледенения. Таким образом, важно исключить коррозионное влияние, например, на металлы, особенно легкие металлы, используемые, например, в самолетах и автомобилях. Кроме того, композиция для удаления или предотвращения обледенения может попадать в сточные воды, и поэтому дополнительным требованием является биологическая разрушаемость. Также важно, чтобы оттаивание достигалось очень быстро.

Для очистки снега и льда используют как твердые, так и жидкие удаляющие и предотвращающие обледенение соединения и композиции. Средства для удаления и предотвращения обледенения, обычно используемые, например, на проезжих частях, включают карбоксилаты щелочных металлов, щелочноземельных металлов, амина и аммония, а также соли, такие как формиат, ацетат, пропионат, бутират, изобутират, оксалат, малонат, сукцинат, глутарат, адипат, цитрат, глюконат, бензоат, карбонат, бикарбонат, фторид, хлорид и бромид калия, натрия, лития, магния, кальция и аммония. Кроме того, обычно используемые средства для удаления и предотвращения обледенения включают мочевину и гликоли, такие как этиленгликоль и пропиленгликоль. Мочевину больше не рекомендуется использовать, поскольку она разлагается до аммиака, обладающего нежелательными эффектами на окружающую среду, и так как мочевина теряет способность расплавлять и/или оттаивать снег и лед при температурах ниже -7°C.

Важным испытанием композиций для удаления и предотвращения обледенения, используемых на таких участках, как взлетно-посадочные полосы, является испытание на коррозионную стойкость в условиях погружения, описанное в ASTM F 483-98, AMS 143 ID и AMS 1435C, согласно которым панели из бихромированного магниевого сплава AZ31B-H26 погружают в водную композицию для удаления и предотвращения обледенения при концентрации 5 мас.%, а также 15 мас.% или жидкую композицию для удаления и/или предотвращения обледенения в неразбавленной форме при 38°C на 24 ч, при этом изменение веса указанных панелей составляет менее чем 0,2 мг/см^2.

Предпринимались многочисленные попытки решить проблемы, такие как коррозия и водородное охрупчивание, путем использования ингибиторов. В EP 0375214 раскрыта жидкая композиция для удаления обледенения, состоящая из 45-60 мас.% ацетата щелочного металла и/или формиата щелочного металла, 0,1-0,4 мас.% фосфата щелочного металла и 0,2-0,6 мас.% нитрита щелочного металла. Ингибирующее действие фосфата щелочного металла и нитрита щелочного металла оставляет желать лучшего, особенно в отношении магния. Другим недостатком является содержание нитрита. В DE 4034217 описана жидкая или твердая композиция для удаления обледенения на основе водорастворимых солей щелочных металлов муравьиной и/или уксусной кислоты, содержащая ингибирующую систему против коррозии, состоящую из водорастворимых поликарбоновых кислот и водорастворимых силикатов и/или карбонатов щелочных металлов. Утверждается, что композиция для удаления обледенения не воздействует ни на сооружения из бетона, битума или камня, ни на металлические материалы, такие как железо, медь, алюминий или цинк. В патенте США 4803007 описана композиция для удаления обледенения на основе хлорида натрия, и где смесь соли двухвалентного металла и полифосфата щелочного металла используют в качестве ингибитора коррозии. Указанные двухвалентные металлы включают кальций, магний и барий с боратами, метасиликатами и сульфатами в качестве противоионов. Эта комбинация ингибиторов противодействует, прежде всего, коррозии металлов на основе железа, но в меньшей степени коррозии легких металлов, таких как магний. В патенте США 6059989 описана композиция для удаления обледенения, состоящая в основном из 87-99,45 мас.% ацетата и/или формиата щелочного металла, 0,5-10 мас.% силиката щелочного металла и 0,05-3 мас.% фосфата щелочного металла в качестве ингибитора коррозии. Заявлено, что композиция гарантирует короткий период оттаивания и защиту от коррозии,

особенно в отношении магния. В DE 4034217 предлагается композиция для удаления обледенения, содержащая формиат или ацетат щелочного металла или аммония, гидроксилзамещенную поликарбоновую кислоту, силикат или карбонат щелочного металла или аммония и триазол или тиазол в качестве ингибитора коррозии. В WO 03/006571 раскрыт ингибитор коррозии для использования в композициях для удаления обледенения, при этом указанный ингибитор коррозии содержит двух- или многоатомные соединения, C_5-C_{16}-алифатическую моно- или двухосновную кислоту и необязательно гидрокарбонилтриазол в соотношении многоатомного соединения к алифатической кислоте приблизительно от 10:1 до 1:1.

Кроме того, известно об использовании метасиликатов щелочных металлов, например метасиликата натрия (Na_2SiO_3), включая их безводные формы и гидраты, для повышения pH на участках, где тестируемый металл корродирует, только медленно, и для получения защитного силикатного слоя. Метасиликаты натрия являются хорошо известными ингибиторами, часто описываемыми в литературе. Однако метасиликаты щелочных металлов не дают достаточной защиты магния от коррозии в формиатных растворах, в силу чего должен быть добавлен дополнительный ингибитор(ы), такой как часто используемые фосфаты и карбоксилаты щелочных металлов.

Неожиданно было обнаружено, что очень небольшое количество янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла приводит к значительно улучшенному ингибированию коррозии, ингибированию электрической проводимости и/или ингибированию водородного охрупчивания в водных композициях для удаления и/или предотвращения обледенения, содержащих в качестве активного компонента, удаляющего и/или предотвращающего обледенение, по меньшей мере один карбоксилат щелочного металла. Таким образом, настоящее изобретение относится к новой водной композиции для удаления и/или предотвращения обледенения, содержащей 40-60 мас.%, такого как 45-55 мас.% по меньшей мере одного карбоксилата щелочного металла, 0,1-0,5 мас.%, такого как 0,2-0,4 мас.% бензойной кислоты и/или по меньшей мере одного бензоата щелочного металла в пересчете на бензойную кислоту, 0,05-0,5%, такого как 0,1-0,3 мас.% по меньшей мере одного фосфата щелочного металла, 0,005-0,05 мас.%, такого как 0,01-0,03 мас.% по меньшей мере одного метасиликата щелочного металла, включая его безводные формы и гидраты, и 0,01-0,15 мас.%, такого как 0,05-0,1 мас.% янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла в пересчете на янтарную кислоту. Баланс до 100 мас.% представляет вода, и указанная композиция имеет значение pH, доведенное до pH 9-12, такое как 10-11, путем добавления по меньшей мере одного гидроксида и/или карбоната щелочного металла.

В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения указанный щелочной металл представляет собой калий и/или натрий, и указанный карбоксилат представляет собой формиат и/или ацетат.

Композиция согласно настоящему изобретению содержит в особенно предпочтительных вариантах осуществления 45-55 мас.% формиата и/или ацетата калия и/или натрия, 0,2-0,4 мас.% бензойной кислоты и/или бензоата калия и/или натрия в пересчете на бензойную кислоту, 0,1-0,2 мас.% фосфата калия и/или натрия, 0,01-0,03 мас.% метасиликата калия и/или натрия, включая его безводные формы и гидраты, и 0,05-0,1 мас.% янтарной кислоты и/или сукцината калия и/или натрия в пересчете на янтарную кислоту. Баланс до 100 мас.% представляет вода, и указанная предпочтительная композиция имеет значение pH, доведенное до pH 10-11 путем добавления гидроксида и/или карбоната калия и/или натрия.

Композиция в соответствии с настоящим изобретением может в его различных вариантах осуществления дополнительно содержать по меньшей мере один модификатор вязкости, выбранный, но без ограничения, из гидроксиалкилцеллюлозы, такой как гидроксиэтилцеллюлоза, и/или микрофибриллированной целлюлозы, в количестве 0,1-1,0 мас.%, и/или по меньшей мере один поглотитель кислорода, такой как дикалийфосфит и/или динатрийфосфит, в количестве 0,01-0,5 мас.%.

В следующем аспекте настоящее изобретение относится к применению композиции, описанной выше, для удаления и/или предотвращения обледенения проезжих частей, таких как взлетно-посадочные полосы и рулежные дорожки, улицы, дороги, велосипедные дорожки, пешеходные дорожки, мосты, дворы, парковки и/или спортивные площадки и/или другие участки, нуждающиеся в удалении и/или предотвращении обледенения.

Настоящее изобретение в еще одном дополнительном аспекте относится к способу достижения ингибирования коррозии, ингибирования электрической проводимости и/или ингибирования водородного охрупчивания в водной композиции для удаления и/или предотвращения обледенения, содержащей в качестве активного удаляющего и/или предотвращающего обледенение компонента по меньшей мере один карбоксилат щелочного металла, такой как формиат и/или ацетат калия и/или натрия, при этом указанный способ включает добавление янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла, такого как калий и/или натрий, в количестве 0,01-0,15 мас.%, таком как 0,05-0,10 мас.% в пересчете на янтарную кислоту в расчете на общую массу композиции для удаления и/или предотвращения обледенения. Способ дополнительно и необязательно включает добавление соединений, раскрытых и описанных выше в отношении композиции для удаления и/или предотвращения обледенения в соответствии с настоящим изобретением, например добавление бензойной кислоты и/или по меньшей мере одного бензоата щелочного металла, по меньшей мере одного фосфата щелочного металла и/или по

меньшей мере одного метасиликата щелочного металла. Способ, конечно, может также включать добавление модификаторов вязкости, поглотителей кислорода.

Композиция и способ, раскрытые и описанные выше, могут, конечно, также включать добавление любой другой вспомогательной или случайной добавки, известной или используемой в данной области и/или требуемой или запрашиваемой в конкретных целях, такой как красители, ингибиторы, буферы и маркерные элементы. Кроме того, указанная композиция также может быть использована в качестве неводной композиции для удаления и/или предотвращения обледенения в форме, например, порошка или гранул, где исключена вода, в виде растворимой в органических растворителях композиции для удаления и/или предотвращения обледенения, где вода, по меньшей мере частично, заменена одним или несколькими органическими растворителями, такими как алифатические простые эфиры, и/или в комбинации с другими удаляющими и/или предотвращающими обледенение соединениями и композициями на основе, например, карбоксилатов и/или галогенидов аммония, амина, щелочных и/или щелочно-земельных металлов, и/или в комбинации, например, с гликолями, такими как этилен- и/или пропиленгликоль.

Без дополнительных уточнений считается, что специалист в данной области техники может, используя предшествующее описание, применять настоящее изобретение во всей его полноте. Далее в примерах 1-3 представлены композиции согласно изобретению. Примеры 4-6 представляют собой сравнительные примеры, и примеры 7-9 относятся к тестированию и оценке.

Пример 1. Вариант осуществления.

Композиция для удаления и/или предотвращения обледенения была приготовлена путем смешивания и растворения следующих компонентов:

формиат калия	50,0 масс.%
янтарная кислота	0,075 масс.%
бензоат натрия	0,30 масс.%
фосфат калия	0,15 масс.%
пентагидрат метасиликата натрия	0,015 масс.%

Воду добавляли до баланса 100 мас.% и значение pH, в заключение, доводили до 10,5±0,2 путем добавления гидроксида калия.

Пример 2. Вариант осуществления.

Пример 1 повторяли с тем отличием, что добавляли 0,50 мас.% Exilva® Piano (микрофибриллированная целлюлоза - Borregard, Norway).

Пример 3. Вариант осуществления.

Пример 1 повторяли с тем отличием, что добавляли 0,016 мас.% безводного метасиликата натрия вместо 0,015 мас.% пентагидрата метасиликата натрия.

Пример 4. Сравнительный.

Пример 1 повторяли с той разницей, что янтарная кислота была заменена таким же количеством малеиновой кислоты.

Пример 5. Сравнительный.

Пример 1 повторяли с той разницей, что янтарная кислота была заменена таким же количеством азелаиновой кислоты.

Пример 6. Сравнительный.

Пример 1 повторяли с той разницей, что янтарная кислота была заменена таким же количеством себациновой кислоты.

Пример 7. Коррозия.

Композиции для удаления и/или предотвращения обледенения согласно примерам 1, 3, 4, 5 и 6 оценивали на коррозию с использованием тестируемых панелей из магниевого сплава AMS 4376, дихромированных и обработанных как в AMS 2475. Панели оставляли погруженным в композиции при 38°C на 24 и 168 ч, потери веса определяли путем взвешивания. Результаты, свидетельствующие о превосходном ингибировании коррозии композиции в соответствии с настоящим изобретением, приведены ниже.

	Потеря веса через 24 ч	Потеря веса через 168 ч
	мг/см^2	мг/см^2
Пример 1	0,04	0,11
Пример 3	0,01	
Пример 4	0,07	5,93
Пример 5	0,06	1,13
Пример 6	0,05	1,23

Пример 8. Водородное охрупчивание.

Испытания на водородное охрупчивание проводили на композициях для удаления и/или предотвращения обледенения из примеров 1, 2, 3, 4 и 5, выполненные в соответствии с ASTM F 519-13 с использованием образцов типа 1c, со следующим результатом, свидетельствующим о превосходном ингибировании водородного охрупчивания композиции согласно настоящему изобретению:

Пример 1	удовлетворительный результат (> 144 ч)
Пример 2	удовлетворительный результат (> 144 ч)
Пример 3	удовлетворительный результат (> 144 ч)
Пример 4	неудовлетворительный результат (<50 ч)
Пример 5	неудовлетворительный результат (<50 ч)

Пример 9. Реология.

Определяли вязкость и скорость сдвига при 23°C и скорости сдвига в диапазоне 10-100 $с^{-1}$ композиций для удаления и/или предотвращения обледенения в соответствии с вариантом осуществления из примеров 1 и 2 со следующим результатом:

	Вязкость	Скорость сдвига
	мПа·с	1/с
Пример 1	2,8	30
Пример 2	98	30

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Ингибирующая коррозию, электрическую проводимость и/или водородное охрупчивание водная композиция для удаления и/или предотвращения обледенения, которая содержит 40-60 мас.% по меньшей мере одного ацетата и/или формиата щелочного металла, 0,1-0,5 мас.% бензойной кислоты и/или по меньшей мере одного бензоата щелочного металла в пересчете на бензойную кислоту, 0,05-0,5 мас.% по меньшей мере одного фосфата щелочного металла, 0,005-0,05 мас.% по меньшей мере одного метасиликата щелочного металла и 0,01-0,15 мас.% янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла в пересчете на янтарную кислоту, остальное до 100 мас.% составляет вода, и значение pH указанной композиции доведено до pH 9-12 путем добавления по меньшей мере одного гидроксида и/или карбоната щелочного металла.

2. Композиция по п.1, которая содержит 45-55 мас.% по меньшей мере одного ацетата и/или формиата щелочного металла, 0,2-0,4 мас.% бензойной кислоты и/или по меньшей мере одного бензоата щелочного металла в пересчете на бензойную кислоту, 0,1-0,2 мас.% по меньшей мере одного фосфата щелочного металла, 0,01-0,03 мас.% по меньшей мере одного метасиликата щелочного металла и 0,05-0,1 мас.% янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла в пересчете на янтарную кислоту, остальное до 100 мас.% составляет вода, и значение pH указанной композиции доведено до pH 10-11 путем добавления по меньшей мере одного гидроксида и/или карбоната щелочного металла.

3. Композиция по п.1 или 2, в которой по меньшей мере один метасиликат щелочного металла представляет собой по меньшей мере один силикат щелочного металла.

4. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанный щелочной металл представляет собой калий и/или натрий.

5. Композиция по любому из пп.1-4, которая содержит 45-55 мас.% формиата и/или ацетата калия и/или натрия, 0,2-0,4 мас.% бензойной кислоты и/или бензоата калия и/или натрия в пересчете на бензойную кислоту, 0,1-0,3 мас.% фосфата калия и/или натрия, 0,01-0,03 мас.% метасиликата калия и/или натрия и/или их безводных форм и/или гидратов и 0,05-0,1 мас.% янтарной кислоты и/или сукцината калия и/или натрия в пересчете на янтарную кислоту, остальное до 100 мас.% составляет вода, и значение pH указанной композиции доведено до pH 10-11 путем добавления гидроксида и/или карбоната калия и/или натрия.

6. Композиция по любому из пп.1-5, которая дополнительно содержит по меньшей мере один модификатор вязкости в количестве 0,1-1,0 мас.%.

7. Композиция по п.6, в которой по меньшей мере один модификатор вязкости представляет собой по меньшей мере одну гидроксиалкилцеллюлозу.

8. Композиция по п.7, в которой по меньшей мере одна гидроксиалкилцеллюлоза представляет собой гидроксиэтилцеллюлозу.

9. Композиция по п.6, в которой по меньшей мере один модификатор вязкости представляет собой по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу.

10. Композиция по любому из пп.1-9, которая дополнительно содержит по меньшей мере один поглотитель кислорода в количестве 0,01-0,5 мас.%.

11. Композиция по п.10, в которой указанный по меньшей мере один поглотитель кислорода пред-

ставляет собой дикалийфосфит и/или динатрийфосфит.

12. Применение композиции по любому из пп.1-11 для удаления и/или предотвращения обледенения участков, нуждающихся в удалении и/или предотвращении обледенения.

13. Применение по п.12, при котором указанный участок представляет собой проезжую часть, выбранную из взлетно-посадочных полос и рулевых дорожек, улиц, дорог, велосипедных дорожек, пешеходных дорожек, тротуаров, мостов, дворов, парковок и/или спортивных площадок.

14. Способ ингибирования коррозии, электрической проводимости и/или водородного охрупчивания, полученных в результате воздействия водной композиции для удаления и/или предотвращения обледенения, содержащей в качестве активного удаляющего и/или предотвращающего обледенение компонента по меньшей мере один ацетат и/или формиат щелочного металла, 0,2-0,4 мас.% бензойной кислоты и/или по меньшей мере одного бензоата щелочного металла в пересчете на бензойную кислоту, 0,1-0,2 мас.% по меньшей мере одного фосфата щелочного металла, 0,01-0,03 мас.% по меньшей мере одного метасиликата щелочного металла, остальное до 100 мас.% составляет вода, при этом указанный способ включает добавление в композицию янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла в количестве 0,01-0,15 мас.% в пересчете на янтарную кислоту.

15. Способ по п.14, который включает добавление янтарной кислоты и/или по меньшей мере одного сукцината щелочного металла в количестве 0,05-0,10 мас.% в пересчете на янтарную кислоту.

16. Способ по п.14 или 15, в котором указанный сукцинат щелочного металла представляет собой сукцинат калия и/или натрия.

17. Способ по любому из пп.14-16, который дополнительно включает доведение значения pH указанной композиции до pH 9-12 путем добавления по меньшей мере одного гидроксида и/или карбоната щелочного металла.

18. Способ по любому из пп.14-17, в котором указанный щелочной металл представляет собой калий и/или натрий.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2