



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09K 3/18 (2019.02); B64D 15/06 (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2018145216, 20.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2018

Дата регистрации:
24.04.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 20.12.2018

(45) Опубликовано: 24.04.2019 Бюл. № 12

Адрес для переписки:
603950, Нижегородская обл., г. Нижний
Новгород, ул. Минина, 24, НГТУ, ОТТиИС

(72) Автор(ы):
Федосова Марина Евгеньевна (RU),
Федосов Алексей Евгеньевич (RU),
Шишкин Алексей Игоревич (RU),
Чужайкин Илья Дмитриевич (RU),
Кораблев Илья Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Нижегородский
государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева" (НГТУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2230091 C1, 10.06.2004. RU
2221833 C1, 20.01.2004. WO 2014035225
A2,06.03.2014.

(54) Рецепт противобледенительной жидкости 4 типа

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам противобледенительных жидкостей для наземной обработки авиационной техники. Противобледенительная жидкость, включающая воду, смесь диэтиленгликоля и глицерина либо чистый глицерин; гидрофобно-модифицированный акриловый загуститель; поверхностно-активное вещество, в качестве которого используют смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов фракции

C₁₂-C₁₄; ингибитор коррозии, в качестве которого используют смесь метанола, вторичных жирных спиртов и кетонов фракции C₆-C₉, являющуюся продуктом процесса окисления фракции n-алканов C₆-C₉ водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана; натриевые мыла высших карбоновых кислот, выделяемые из суп-стоков. Изобретение обеспечивает высокую вязкостью и показатель псевдопластичности при низкой температуре начала кристаллизации. 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11) **2 686 172**⁽¹³⁾ **C1**

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

(52) CPC
C09K 3/18 (2019.02); *B64D 15/06* (2019.02)

(21) (22) Application: **2018145216, 20.12.2018**(24) Effective date for property rights:
20.12.2018

Registration date:
24.04.2019

Priority:

(22) Date of filing: **20.12.2018**(45) Date of publication: **24.04.2019** Bull. № 12

Mail address:

**603950, Nizhegorodskaya obl., g. Nizhnij
Novgorod, ul. Minina, 24, NGTU, OTTiS**

(72) Inventor(s):

**Fedosova Marina Evgenevna (RU),
Fedosov Aleksej Evgenevich (RU),
Shishkin Aleksej Igorevich (RU),
Chuzhajkin Ilya Dmitrievich (RU),
Korablev Ilya Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Nizhegorodskij gosudarstvennyj
tekhnicheskij universitet im. R.E. Alekseeva"
(NGTU) (RU)**

(54) **FORMULATION OF ANTI-ICING FLUID OF TYPE 4**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compositions of anti-icing fluids for aircraft ground processing. Anti-icing fluid comprising water, a mixture of diethylene glycol and glycerine or pure glycerine; hydrophobically modified acrylic thickener; surfactant, which is a mixture of polyoxyethylene glycol ethers of synthetic primary higher fatty alcohols of fraction C₁₂-C₁₄; corrosion inhibitor, which is a mixture of methanol, secondary fatty alcohols and ketones of fraction C₆-C₉,

which is a product of the process of oxidising a fraction of n-alkanes C₆-C₉ aqueous solution of hydrogen peroxide on encapsulated titanium silicalite; sodium soaps of higher carboxylic acids separated from sap effluents.

EFFECT: invention provides high viscosity and an index of pseudoplasticity at low temperature of crystallisation beginning.

1 cl, 2 tbl, 2 ex

RU 2 686 172 C 1

RU 2 686 172 C 1

Настоящее изобретение относится к составам противообледенительных жидкостей (ПОЖ) для наземной обработки поверхности авиационной техники с целью удаления ледяных отложений и предотвращения обледенения поверхности воздушных судов, в частности к составам противообледенительных жидкостей типа 4. Жидкости 4 типа

5 предназначены для долговременной защиты воздушного судна от обледенения. Товарные ПОЖ типа 4 должны соответствовать международному стандарту SAE AMS 1428 «Fluid, Aircraft Deicing/Anti-icing, Non-Newtonian (Pseudoplastic), SAE Types II, III, IV».

Применяемые ПОЖ 4 типа – это составы, которые содержат многоатомные спирты в качестве добавки, понижающей температуру замерзания воды (незамерзающий компонент), и другие возможные вспомогательные средства для улучшения эксплуатационных свойств, такие как поверхностно-активные вещества (ПАВ), эмульгаторы, регуляторы pH, ингибиторы коррозии и пр. Предпочтительно в качестве незамерзающего компонента используются моноэтиленгликоль (МЭГ), 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ) или 1,3-пропиленгликоль (1,3-ПГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), дипропиленгликоль (ДПГ) или глицерин, за счет чего ПОЖ имеют достаточно низкую температуру замерзания (до -60 °С по ГОСТ 18995.5-73, до -40 °С по ASTM 1177-94).

В патентной литературе широко встречаются композиции ПОЖ 4 типа на глицериновой основе.

В патенте [Compositions for the prevention of the formation or accretion of ice on exposed surfaces: пат. 2373727 US. № 19420435552; заявл. 20.03.1942; опубл. 17.04.1945, МПК C09K 3/18] описывается средство против обледенения, в котором в качестве незамерзающего компонента используется глицерин, гликоли, полигликоли или их смеси (83 – 93 масс. %). Также указанная ПОЖ содержит желатин или натуральный каучук (7 – 17 масс. %) для регулирования вязкости, ПАВ в качестве диспергирующего агента (низкомолекулярные алифатические спирты, соли сульфокислот) и нерастворимые в воде соединения (минеральные, животные, растительные, синтетические масла, нерастворимые в воде спирты) в количестве до 5 масс. %.

В патенте [Anti-icing fluid for use in freezing rain: пат. 2948625 US. № 19590829157; заявл. 23.07.1959; опубл. 09.08.1960, МПК C11D 1/30, C11D 1/14, C11D 1/72, C11D 1/22, C11D 1/38, C11D 1/83, C11D 1/835, C11D 1/02, C11D 1/62] описана ПОЖ, содержащая тонко-сбалансированную эмульсию вода в масле. Дисперсионная среда представляет собой сложный эфир жирной кислоты, растворенный в минеральном масле, а дисперсная фаза – водный раствор хлорида лития в качестве незамерзающего компонента (75 масс. %) с небольшими количествами карбоксиметилцеллюлозы (0.2 масс. %) в качестве загустителя и четвертичную аммониевую соль в качестве ингибитора коррозии (1 масс. %). Недостатком данной композиции является непродолжительное эффективное время ее защитного действия.

В патенте [Aircraft de-icing and anti-icing composition: пат. 0257720 EP. № 19870201618; заявл. 27.08.1987; опубл. 04.12.1991, МПК C09K 3/18, C09K, B64F 5/00, B64D 15/00] описана композиция ПОЖ, которая состоит из микроэмульсии масла в водно-гликолевом растворе, содержащем загуститель, водонерастворимые эмульгаторы и регуляторы pH (алканоламины). В качестве гликолей заявлено использование МЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ПГ, ДПГ и глицерина. Предлагаемыми в данном патенте загустителями являются ксантановая камедь, карбоксиметилцеллюлоза и гидроксипропилцеллюлоза в количестве 0.05 – 10 масс. %.

В патенте [Aircraft anti-icing fluid containing carrageenan: пат. 4698172 US. № 06/892,980; заявл. 04.08.1986; опубл. 06.10.1987, МПК C09K 3/18, B64D 15/00, B64F 5/00] в качестве

загустителя используется каррагинан (экстракт морских водорослей). Описанный состав проявляет приемлемые противообледенительные свойства, но его применение затруднено из-за возникающих проблем равномерного распределения экстракта и дорогостоящей процедуры его очистки.

5 Патент [Agent for de-icing and protecting against icing-up: пат. 4358389 US; заявл. 18.03.1981; опубл. 09.11.1982, МПК В64D 15/00, С09К 3/18] предлагает состав ПОЖ на гликолевой основе (МЭГ, ПГ, ДЭГ). Данная ПОЖ также содержит загуститель (сшитый полиалкилакрилат) в количестве 0.05 – 1.5 масс. %, нерастворимый в воде компонент (минеральное масло) в количестве 0.05 – 1 масс. %, ПАВ (алкиларилсульфонат) в
10 количестве 0.05 – 1 масс. % и ингибитор коррозии. Значение рН системы поддерживается в диапазоне 7.5-10 единиц рН за счет добавления карбонатов, бикарбонатов или гидроксидов щелочных металлов, а также аминов. Приготовленная ПОЖ с содержанием загустителя 0.5 масс. % имеет вязкость 1000 – 50000 мПа·с при 20 °С. В данном патенте было обнаружено, что добавка полисахаридов в качестве дополнительных загустителей
15 оказывает положительное влияние на реологические свойства водно-гликолевых растворов сшитых полиакрилатов, особенно имеющих достаточно низкие исходные значения вязкости (1000 – 5000 мПа·с). Отмечается, что наиболее предпочтительным полисахаридом является высокомолекулярная ксантановая камедь. Вязкость предложенной ПОЖ, измеренная с помощью вискозиметра Брукфильда, составляет
20 50000 - 60000 мПа·с при температуре -25 °С и 0.3 об/мин.

В патенте [De-icing and anti-icing agent for aircraft: пат. 4744913 US. № 07/011,266; заявл. 04.02.1987; опубл. 17.05.1988, МПК С09К 3/18] сообщается, что использование смеси загустителей позволяет достичь желаемых значений вязкости и необходимого реологического профиля ПОЖ даже при очень низких температурах и скоростях сдвига.
25 Так, в качестве загустителя (0.1 – 1 масс. %) применяется смесь сшитых гомополимеров акриловой кислоты и сополимеров акриловой кислоты с акриламидом. Кроме того, в данном патенте предлагается использовать смесь трех нейтрализующих агентов: аммиак, моноэтаноламин/диэтаноламин/триэтаноламин (0.03 - 1 масс. %), гидроксид калия (0.1 – 0.7 масс. %) и другой гидроксид щелочного металла (0.02 – 0.5 масс. %).

30 В патенте [Polymer-thickened deicing composition and anti-icing composition for aircraft: пат. 5718834 US. № 08/730,968; заявл. 16.10.1996; опубл. 17.02.1998, МПК С09К 3/18, С09К 5/20, С09К 5/00] фирмы «CLARIANT» предложена ПОЖ, в которой в качестве ингибитора коррозии используются водорастворимые соли щелочных металлов неорганических кислот (борной, фосфорной, серной, азотной или уксусной), а также
35 имидазолы или триазолы (бензотриазол, толилтриазол) в количестве 0.01 – 1 масс. %; в качестве неионогенного ПАВ применяется оксиэтилированный высший жирный спирт (0.02 – 1.5 масс. %). Загустителем данной ПОЖ является водорастворимая сшитая полиакриловая или полиметакриловая кислота со средней молекулярной массой 750000 – 1250000 или их смесь (0.05 – 1.5 масс. %). Вязкость 0.5 %-го водного раствора
40 загустителя, измеренная с помощью вискозиметра Брукфильда при температуре 20 °С, $\text{pH} = 7$ и скорости сдвига 5.6 с^{-1} , составляет 1000 – 13000 мПа·с.

Указанные ПОЖ не удовлетворяют требованиям по разбрызгиванию их на поверхность через форсунку, т.к. при использовании в качестве загустителя полимера с молекулярной массой более 700000 при температуре 20 °С и ниже проявляется свойство
45 «выпрядания». При перекачке ПОЖ через форсунку оборудования облива самолетов происходит образование полимерных нитей, что недопустимо, поскольку ПОЖ теряет свойство текучести.

В патенте [Non-flammable, pseudo-plastic deicing composition: пат. 5268116 US. № 08/

052,872; заявл. 26.04.1993; опубл. 07.12.1993, МПК С09К 3/18] в качестве загустителя предлагается использовать сшитый сополимер малеинового ангидрида с алкилвиниловым эфиром С1-С2 (0.05 – 2 масс. %). Время защиты описанной ПОЖ до повторного обледенения составляет 26-28 минут.

5 Патент [Средство для устранения обледенения для самолетов: пат. 2137797 RU. № 95105884/04; заявл. 12.04.1995; опубл. 20.09.1999, МПК С09К 3/18] фирмы «CLARIANT» предлагает использовать ПОЖ на водно-гликолевой основе, содержащей в качестве загустителя водорастворимый сшитый сополимер (мет)акриловой кислоты (85 – 99 масс. %) с (мет)акрилатом или (мет)акриламидом с алкильным остатком С6-С22.

10 Описываемая ПОЖ также содержит ПАВ (оксиэтилированные жирные спирты, арилалкилсульфонаты), ингибитор коррозии и регулятор рН (карбонаты, гидроксиды щелочных металлов или амины). При использовании таких загустителей получают ПОЖ II типа, имеющие продолжительное время защитного действия, и, одновременно, обладающие отличной стекаемостью (легко удаляются с поверхности фюзеляжа) из-за

15 выраженного эффекта псевдопластичности.

Согласно патенту [Противообледенительная псевдопластичная жидкость: пат. 2230091 RU. № 20030101703; заявл. 21.01.2003; опубл. 10.06.2004, МПК С09К 3/18] разработанная ПОЖ содержит незамерзающий компонент (индивидуальные вещества – МЭГ, ПГ, ДЭГ, глицерин или их смеси), ингибитор коррозии, неионогенное ПАВ,

20 водонерастворимую добавку, загуститель, гидроокись щелочного металла или аммония и воду. В качестве водонерастворимой добавки, предлагаемая ПОЖ содержит олеиновую кислоту. В качестве загустителя – сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (70 – 80 масс. %) со средней молекулярной массой 500000 – 700000. Полученная ПОЖ сохраняет реологические свойства и после продолжительного

25 нагрева (70 – 95 °С в течение 30 суток), однако она не удовлетворяет требованиям по противокоррозионным свойствам.

В патенте [Anti-icing agents for aeroplanes: пат. 0950700 EP. № 19990106979; заявл. 09.04.1999; опубл. 20.10.1999, МПК С09К 3/18] фирмы «CLARIANT» в качестве загустителя для ПОЖ на основе гликолей (ПГ, МЭГ) используется сшитая

30 полиакриловая кислота или ксантановая камедь в количестве 0.05 – 3 масс. %. Кроме того ПОЖ содержит оптический отбеливатель для улучшения обнаружения жидкости, нанесенной на поверхность самолета, в условиях плохой видимости, например, в ночное время.

В патенте [Aircraft anti-icing fluids: пат. 5461100 US. № 07/887,643; заявл. 29.05.1992; опубл. 24.10.1995, МПК С08L 71/02, С09К 3/18, С08F 20/28, С08F 16/14, С08L 101/12, С08L 29/10, С08F 20/26, С08F 220/28, С08F 290/06, С08L 101/00, В64D 15/06] в качестве незамерзающего компонента предлагается использовать индивидуальные гликоли – МЭГ, ДЭГ, ПГ или их смеси. Также сообщается, что некоторые полимерные загустители, содержащие макромономерные звенья, обладают специфическими свойствами и могут

40 использоваться в качестве загустителей для ПОЖ на водно-гликолевой основе. Они функционируют иначе, чем сшитые полимеры акриловых кислот, описанные выше. Такой тип полимеров представляет собой класс несшитых блок-сополимеров, которые содержат гидрофильную и гидрофобную части. Механизм их загущающее обусловлен ассоциацией гидрофобных фрагментов в водных и водно-органических растворах. За

45 счет использования таких загустителей, описанные в данном патенте ПОЖ имеют время защитного действия около 70 минут.

В ряде патентов отмечается, что использование ПАВ в сочетании с гидрофобно-модифицированными загустителями оказывает значительное влияние на вязкостные

характеристики ПОЖ.

В патенте [Anti-icing compositions having alkylphenol ethoxylate nonionic surfactant and alkylaryl sulfonate hydrotrope: пат. 5273673 US. № 07/937,011; заявл. 31.08.1992; опубл. 28.12.1993, МПК С09К 3/18, С09К 3/00] представлена композиция ПОЖ на основе водного раствора гликолей (МЭГ, ПГ, ДЭГ, ДПГ или их смеси). В качестве загустителя используется смесь сшитой полиакриловой кислоты и сополимера акриловой кислоты с гидрофобным мономером (0.2 – 0.8 масс. %). Предложенная жидкость обладает большим временем удержания раствора на поверхности за счет добавок в композицию низкомолекулярных неионногенных ПАВ (алкилфенолэтоксилатов) в количестве 0.1 – 1 масс. % и алкиларилсульфоната в качестве гидротропа.

В патенте [Deicing or antiicing fluids for aircraft: пат. 5334323 US. № 07/687,209; заявл. 18.04.1991; опубл. 02.08.1994, МПК С09К 3/18] в качестве незамерзающего компонента используются индивидуальные вещества: ПГ, 1,3-пропиленгликоль, ДЭГ или их смесь в количестве 40 – 70 масс. %. Согласно представленным патентным данным, в состав ПОЖ входит сшитый гомополимер акриловой кислоты (0.1 – 1 масс. %) выполняющий роль модификатора реологии в комбинации с неионногенным ПАВ из группы алкоксилированных высших спиртов (0.02 – 1.5 масс. %). Вязкость 0.5 %-ого водного раствора загустителя, измеренная с помощью вискозиметра Брукфильда при 20 °С и 20 об/мин, при значении рН = 7 составляет 5000 – 60000 мПа·с. Также в патенте сообщается, что нейтрализацию полиакриловой кислоты желательнее проводить смесью NaOH и КОН, взятых в соотношении 2.5:1 – 1:2.5, в результате чего улучшается «стекаемость» полученной ПОЖ с поверхности воздушного судна.

В патенте [Aircraft deicing/anti-icing fluids thickened by associative polymers: пат. 5708068 US. № 08/586,970; заявл. 16.01.1995; опубл. 13.01.1998, МПК С07С 31/20, С07С 31/22, С08F 8/44, С09D 5/00, С09К 3/18] предлагается способ получения «универсальных» ПОЖ для самолетов, в которых в качестве незамерзающих компонентов входят как индивидуальные вещества – МЭГ, ДЭГ, ПГ, глицерин, так и их смеси. В описанных жидкостях используется полимерный латексный загуститель на основе сополимера акриловой кислоты (содержание загустителя в смеси – не менее 0.5 масс. %) формирующий в растворе комплекс смешанного типа с ПАВ. Кислотные группы полимера нейтрализуют щелочью – гидроокисью щелочного металла в сочетании со слабым основанием (амином), причем использование гидроксида натрия обеспечивает большую термическую стабильность жидкости полученных жидкостей. Отмечается, что в качестве ПАВ могут быть использованы как ионогенные анионного типа (сульфаты высших жирных спиртов), так и неионногенные (октил- и нонилфенолэтоксилаты).

ПОЖ на основе водного раствора гликолей (МЭГ, ПГ, ДЭГ), описанная в патенте [Anti-icing fluids: пат. 5750047 US. № 08/815,650; заявл. 13.03.1997; опубл. 12.05.1998, МПК С09К 3/18], содержит 0.01 – 5.0 масс. % сшитого гидрофобно-модифицированного сополимера акриловой кислоты, 0.5 %-ный водный раствор которого имеет вязкость 25000 мПа·с. Указано, что время удержания данной ПОЖ на поверхности составляет не менее 60 минут.

Предложенная в патенте [Aircraft deicing or antiicing compositions: пат. 5759436 US. № 08/591,564; заявл. 28.07.1994; опубл. 02.06.1998, МПК В64F 5/00, С09К 3/18] ПОЖ состоит из 80 – 92 масс. % ПГ или ДЭГ, 0.05 – 1.0 масс. % неионногенных ПАВ, 0.1 – 0.8 масс. % загустителя на основе полиакриловой кислоты с молекулярной массой 1000 – 10000, а также содержит до 1.5 масс. % аммиака или алканоламина для регулирования рН и ингибитор коррозии.

В патенте [Deicing and anti-icing composition for aircraft: пат. 5817252 US. № 08/837,999; заявл. 16.04.1997; опубл. 06.10.1998, МПК С09К 3/18] предлагается использовать сочетание двух неионогенных ПАВ с разным показателем гидрофильно-липофильного баланса. Указывается, что описанная ПОЖ содержит 35 – 80 масс. % ПГ, МЭГ или их смеси в качестве незамерзающего компонента, смесь ПАВ (этоксилированных октил- и нонилфенолов), до 0.5 масс. % загустителя и регулятор рН (гидроксиды щелочных металлов). В качестве загустителя используется поликарбоксилатная эмульсия с молекулярной массой 500000 – 3000000. Данный состав обеспечивает достаточно длительную защиту поверхностей от обледенения, однако его реологические характеристики не соответствуют требованиям, предъявляемым к ПОЖ этого класса. Кроме того, используемый в качестве загустителя структурированный поликарбоксилат получают посредством многостадийного синтеза, что усложняет и делает более дорогостоящей технологию его получения.

В патенте [Environmentally compatible defrosting and antifreeze agents for aeroplanes: пат. 6921495 US. № 10/479,778; заявл. 22.05.2002; опубл. 26.07.2005, МПК С09К 5/20, С09К 3/18] фирмы «CLARIANT» описана ПОЖ на основе МЭГ, ПГ, ДЭГ, ДПГ, 1,3-пропиленгликоля или их смеси, в которой в качестве загустителя (0.03 – 1.8 масс. %) используется сшитый гомополимер (мет)акриловой кислоты или ее сополимер с акрилатом или акриламидом, а также эфиры целлюлозы и ксантановая камедь. Данная ПОЖ также содержит антипирены (полиглутаматы с молекулярной массой 5000 – 50000) в количестве 0.01 – 0.5 масс. %.

В патенте [Deicing agent and/or anti-icing agent: пат. 7875203 US. № 12/310,318; заявл. 06.07.2007; опубл. 25.01.2011, МПК С09К 3/18] предложена ПОЖ на основе МЭГ, ПГ, ДЭГ или дипропиленгликоля в количестве 35 – 95 масс. %. Основным загустителем является дендример (0.001 – 5 масс. %) в сочетании с со-загустителем (0.01 – 5 масс. %). В качестве со-загустителя используются водорастворимые сополимеры акриловой кислоты, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоли, ксантановая камедь. Описанная в патенте ПОЖ имеет длительный срок годности и низкую токсичность, а также обладает достаточно высокой устойчивостью к сдвиговой механической нагрузке.

В патенте [Aircraft anti-icing fluids formulated with nanocrystalline cellulose: пат. 8460572 US. № 13/380,085; заявл. 25.06.2010; опубл. 11.06.2013, МПК С09К 3/18] в качестве загустителя предлагается использовать нанокристаллическую целлюлозу (0.25 – 5 масс. %). Согласно данным, представленным в патенте, дополнительно возможно использовать со-загуститель – водорастворимый полимер (сшитая полиакриловая кислота или полисахариды) в количестве 0.1 – 2 масс. %. В качестве незамерзающего компонента применяются разные гликоли: МЭГ, ПГ, ДЭГ.

На основании описанных выше данных можно сделать вывод, что в большинстве случаев при получении ПОЖ 4 типа применяются синтетические высокомолекулярные загустители. Чаще всего для этих целей используют структурированные гомо- или сополимеры (мет)акриловой кислоты и их производные, а также простые эфиры целлюлозы, полиэтиленгликоли, поливинилпирролидоны, поливиниловые спирты и полиэтиленоксиды. Все перечисленные загустители при механической нагрузке испытывают в большей или меньшей степени сильную невосполнимую деструкцию. Кроме того остатки этих загустителей при определенных внешних условиях могут образовывать гели на поверхности фюзеляжа самолета, что снижает его маневренность. Для исключения указанных проблем в патенте [Deicing composition and antiicing composition, thickened with sheet silicates: пат. 7037442 US. № 11/030,780; заявл. 07.01.2005;

опубл. 02.05.2006, МПК В64D 15/06, С09К 3/18, В64D 15/00] фирмы «CLARIANT GMBH» в качестве загустителей было предложено использовать слоистые силикаты в количестве 0.05 – 10 масс. %. Полученные ПОЖ не теряют вязкость при механических напряжениях и после высыхания образуют остатки, которые способны полностью растворяться при повторном растворении.

В патенте [Противообледенительный состав: пат. 2221001 RU. № 20010120267; заявл. 23.07.2001; опубл. 10.01.2004, МПК С09К 3/18] описанная ПОЖ содержит ПГ в качестве незамерзающего компонента (50 – 55 масс. %), ПАВ (этоксифирированный октилфенол) в количестве 1.5 масс. % и регулятор рН (гидроксид калия, фосфорнокислый аммоний).

Кроме того, ПОЖ содержит в качестве загустителя гелеобразный полиэтиленоксид (0.2 – 3.0 масс. %), полученный путем радиационной обработки водного раствора полиэтиленоксида. Предлагаемая ПОЖ обладает ярко выраженными свойствами неньютоновских жидкостей: при малых скоростях сдвига имеет высокую вязкость (10000 – 20000 мПа·с), а при больших скоростях сдвига (в процессе распыления и при наборе самолетом скорости до взлета) – низкую вязкость.

В последние годы отмечен рост числа публикаций, связанных с разработкой экологически безопасных (экологически чистых) ПОЖ, поскольку традиционно применяемые незамерзающие компоненты, особенно МЭГ, являются вредными для окружающей среды из-за их высокой токсичности.

Так патент [Environmentally friendly de-icer and anti-icer compositions: пат. 7270767 US. № US 10/221,414; заявл. 18.10.2000; опубл. 18.09.2007, МПК С09К3/18] предлагает экологически безопасную ПОЖ, основу которой составляют два нетоксичных биоразлагаемых незамерзающих компонента с разными скоростями разложения в массовом соотношении 3/1 – 1/3. В качестве первого компонента используется триэтиленгликоль или тетраэтиленгликоль, а в качестве второго – глицерин, ПГ или 1,3-бутандиол. Кроме того, данная ПОЖ содержит неионогенное нетоксичное биоразлагаемое ПАВ (0.1 – 1 масс. %) и натуральный полисахаридный загуститель (ксантановая камедь) массовая доля которого составляет 0.1 – 1 %.

В патенте [Environmentally friendly anti-icing: пат. 5772912 US. № 08/605,295; заявл. 24.01.1996; опубл. 30.06.1998, МПК С09К 5/20, С09К 3/18] описана экологически чистая ПОЖ, где в качестве незамерзающего компонента используются одноатомные спирты – пропанол и бутанол, а также многоатомные спирты – ПГ и глицерин. Как и в предыдущем патенте для загущения в данной ПОЖ используется ксантановая камедь в количестве 0.01 – 10 масс. %. Максимальное время защитного действия для описанных жидкостей составляет 113 минут.

В патенте [Environmentally-friendly deicing/anti-icing solution: пат. 101967367 CN. № 201010264719; заявл. 27.08.2010; опубл. 09.02.2011, МПК С09К 3/18] предлагается использовать в составе ПОЖ только натуральные компоненты, которые применяются в качестве пищевых и кормовых добавок, безвредных для человека, животных и растений. В качестве незамерзающего компонента (40 – 95 масс. %) применяется глицерин, ксилитол, сорбитол, ПГ; в качестве загустителя (0.05 – 5 масс. %) – целлюлоза, крахмал, ксантановая камедь, желатин; в качестве ПАВ (0.1 – 10 масс. %) – лецитин, ланолин, протеины, эфиры сахарозы. Описанные композиции разлагаются микроорганизмами и являются экологически чистыми.

Патент [Противообледенительная жидкость: пат. 2520436 RU. № 20130123671; заявл. 23.05.2013; опубл. 27.06.2014, МПК С09К 3/18] фирмы ООО "АВИАФЛЮИД Интернешнл" описывает высокоэффективную ПОЖ, имеющую хорошие показатели в тесте на сохранение защитного действия при высокой влажности воздуха (не менее

8 часов), а также в условиях замерзающего дождя (не менее 80 минут). Отмечается также, что предложенная жидкость не содержит нитритов и является экологически чистой. Данная ПОЖ содержит смесь водного раствора ПГ с функциональными присадками – красителями, ингибиторами коррозии, комплексообразователем, неионогенным ПАВ, регулятором pH, загустителем и неионогенным биоразлагаемым пеногасителем – гидроксипропилдиметиламмонийным натрием.

В некоторых патентах также описаны ПОЖ, предназначенные для обработки самолетов, содержащие в качестве незамерзающего компонента глицерин. Так в патенте [Environmentally friendly de-icer and anti-icer compositions: пат. 2387923 СА. № 2387923; заявл. 18.10.2000; опубл. 26.04.2001, МПК С09К 3/18, С12N 11/04, С12N 9/00] представлена ПОЖ, содержащая глицерин, неионогенное ПАВ, полисахаридный загуститель и воду.

Патент [Environmentally friendly compositions having anti-icing, deicing or graffiti prevention properties: пат. 2336111 СА. № 2336111; заявл. 29.06.1999; опубл. 06.01.2000, МПК С09К 3/18] предлагает использовать смесь незамерзающих компонентов (глицерин и изопропиловый спирт), а также нетоксичный ксантановый загуститель в количестве 0,01 – 10 масс. %.

В патенте [Compositions for deicing/anti-icing: пат. 8562854 US. № 13/578,924; заявл. 17.02.2011; опубл. 22.10.2013, МПК С09К 3/18] также исключается использование токсичных ПАВ (алкилфенолэтоксилатов) и токсичных ингибиторов коррозии (триазолов). Основой ПОЖ является смесь глицерина с ПГ, 1,3-пропиленгликолем, ДЭГ, ксилитолом или эритритолом, с массовой долей в смеси 45 – 65 %. В качестве ПАВ используются этоксилированные спирты (до 0,4 масс. %), которые ассоциируются с гидрофобно-модифицированными загустителями ($\leq 0,4$ масс. %), представляющими собой сополимеры акриловой кислоты с гидрофобными мономерами. Описанная в данном патенте ПОЖ IV, типа имеет время НОТ более 80 минут. Отмечено также, что она может использоваться в качестве ПОЖ II типа.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является рецептура противообледенительной жидкости, описанная в патенте [Противообледенительная псевдопластичная жидкость: пат. 2230091 RU. № 20030101703; заявл. 21.01.2003; опубл. 10.06.2004, МПК С09К 3/18], содержащая алкиленполиоль (25 – 95 масс. %), воду (5 – 75 масс. %), ингибитор коррозии (0,5 – 2,01 масс. %), водонерастворимую добавку (0,02–1,0 масс. %), загуститель (0,5–5,0 масс. %), гидроокись щелочного металла или аммония (0,15–2,0 масс. %) и ПАВ (0,05 – 1,0 масс. %). Недостатком этой противообледенительной жидкости являются относительно низкая вязкость, низкий показатель псевдопластичности, относительно высокая температура начала кристаллизации.

Технической задачей изобретения является создание противообледенительной жидкости типа 4, обладающей относительно более высокой вязкостью, высоким показателем псевдопластичности, относительно низкой температурой начала кристаллизации.

Предлагаемая противообледенительная жидкость включает воду (до 100 % масс.); смесь диэтиленгликоля и глицерина в соотношении 4 к 1 по массе в количестве 55 % масс. либо чистый глицерин в количестве 60 % масс.; гидрофобно-модифицированный акриловый загуститель (0,2–0,25 % масс.); поверхностно-активное вещество, в качестве которого используют смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов фракции C₁₂–C₁₄ (0,2–0,5 % масс.); ингибитор коррозии, в качестве которого используют смесь метанола, вторичных жирных спиртов и кетонов фракции C₆–C₉, являющуюся продуктом процесса окисления фракции n-

алканов C₆-C₉ водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана (0,2-0,5 % масс.); в качестве добавок в состав ингибитора вводятся натриевые мыла высших карбоновых кислот, выделяемые из соуп-стоков (0,05-0,1 % масс. от общей массы смеси).

5 Заявляемая противообледенительная жидкость типа 4 отличается от прототипа введением новых компонентов и новым соотношением компонентов. Применение в предлагаемом составе ПОЖ новых компонентов и найденное соотношение всех ингредиентов обеспечивает такие свойства, которые проявляются только в указанном техническом решении, а именно относительно более высокой вязкостью, высоким 10 показателем псевдопластичности, относительно низкой температурой начала кристаллизации.

При разработке ПОЖ 4 типа необходимо учитывать влияние на реологические свойства системы не только добавок ПАВ, но и ингибитора коррозии и корректировать это влияние оптимизацией его содержания в смеси, наряду с подбором оптимального 15 загустителя и ПАВ. Полученные данные показали, что применение предлагаемых вещества в качестве ингибитора коррозии можно считать наиболее выгодным вследствие приобретения указанными растворами уникальных реологических особенностей.

Проведенный комплекс исследований по разработке оптимального загустителя, изучению влияния типа и количества применяемого незамерзающего компонента 20 (диэтиленгликоли, глицерин или их смеси), добавок ПАВ, регулятора pH а также ингибитора коррозии показали, что среди рассмотренных растворов на разной основе можно выделить несколько систем, отвечающих требованиям, предъявляемым к ПОЖ 4 типа. Сравнительные данные, отражающие основные характеристики разработанных нами ПОЖ, собраны в таблице 1.

25 Технология приготовления предлагаемой ПОЖ заключается в растворении в воде при температуре 20-50°C ингибитора коррозии, поверхностно-активного вещества, загустителя и ПАВ с последующим смешением раствора присадок с диэтиленгликолем и глицерином или чистым глицерином. Полученную водно-глицериново- 30 диэтиленгликолевую или водно-глицериновую смесь фильтруют и получают готовый продукт. Компоненты, входящие в рецептуру предлагаемой ПОЖ, не дефицитны и производятся промышленным способом.

В таблицах 1 и 2 приведены составы образцов заявляемой противообледенительной жидкости типа 4 и их свойства по сравнению с прототипом. Из данных таблицы 2 видно, что предлагаемая ПОЖ типа 4 имеет более высокую вязкость и более низкие 35 температуры начала кристаллизации, чем прототип.

Предлагаемая ПОЖ имеет показатель псевдопластичности не ниже, чем у прототипа.

Таблица 1 – Основные характеристики разработанных моделей ПОЖ 4 типа

	Рецептура 1 ПОЖ 4	Рецептура 2 ПОЖ 4
40 Внешний вид	Вязкая жидкость зеленого цвета	Вязкая жидкость зеленого цвета
Основа	Глицерин	диэтиленгликоль/глицерин (4/1 по массе)
Массовая доля основы, %	60	55
Массовая доля загустителя, %	0,25	0,2
Массовая доля ПАВ	0,2 %	0,5 %
45 Массовая доля ингибитора коррозии, %	0,5 %	0,2 %
Массовая доля добавок к ингибитору коррозии, %	0,05	0,1
pH	7,9	7,7
Вязкость при 20 °С, мПа с	6200	7200
Вязкость при -20 °С, мПа с	60300	55800

Степень псевдопластичности при 0 °С	3,4	3,6
Температура кристаллизации, °С	-67	-65
Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м	35	33
Показатель преломления при 20 °С	1,482	1,396

5 Таблица 2 – Характеристики разработанной ПОЖ 4 типа с глицерином (рецептура 1) и прототипа (температура измерений 20 °С)

Характеристика	ПОЖ I типа	
	Рецептура 1	Прототип (П5)
10 Температура начала кристаллизации, °С	-67	-65
Кинематрическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	313	293
Вязкость при 20 °С, мПа с	6200	5550

15 (57) Формула изобретения

Противообледенительная жидкость, включающая воду до 100 мас.%, смесь диэтиленгликоля и глицерина в соотношении 4:1 по массе в количестве 55 мас.% либо чистый глицерин в количестве 60 мас.%, гидрофобно-модифицированный акриловый загуститель (0,2-0,25 мас.%), поверхностно-активное вещество, в качестве которого
 20 используют смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов фракции C₁₂-C₁₄ (0,2-0,5 мас.%), ингибитор коррозии, в качестве которого используют смесь метанола, вторичных жирных спиртов и кетонов фракции C₆-C₉, являющуюся продуктом процесса окисления фракции n-алканов C₆-C₉ водным
 25 раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана (0,2-0,5 мас.%), в качестве добавок в состав ингибитора вводятся натриевые мыла высших карбоновых кислот, выделяемые из соуп-стоков в количестве 0,05-0,1 мас.% от общей массы смеси.

30

35

40

45