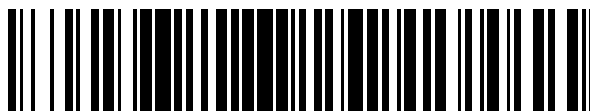


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 013**

51 Int. Cl.:  
**C09K 3/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07712912 .0**  
96 Fecha de presentación: **15.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1994113**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **Des-/anti-congelante para aviones**

30 Prioridad:  
**15.03.2006 GB 0605235**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.03.2012**

73 Titular/es:  
**KILFROST LIMITED  
ALBION WORKS  
HALTWHISTLE, NORTHUMBERLAND NE, GB**

72 Inventor/es:  
**ROSS, Foster**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 377 013 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Des-/anti-congelante para aviones.

La presente invención se refiere a un des-/anti-congelante para aviones y particularmente a un des-/anti-congelante para aviones para uso a bajas temperaturas.

- 5 Por des-/anti-congelante pretende significar una formulación que elimina el agua congelada y/o evita la formación de agua congelada. Los procedimientos para la eliminación de agua congelada (hielo, nieve, escarcha y similares) de las superficies, y para la prevención de su formación sobre las mismas, son bien conocidos en la técnica. En general, las composiciones químicas, llamadas des-/anti-congelantes, consiguen esto bajando el punto de congelación del agua. Des-/anti-congelantes simples incluyen sales cloruro, tales como de sodio, calcio o potasio.
- 10 Un uso muy importante de los des-/anti-congelantes se encuentra en la industria de la aviación, ya que la formación de hielo o nieve en aviones pueden ser catastrófica. Como resultado, las exigencias sobre los des-/anti-congelantes para aviación son particularmente severas. El des-/anti-congelante debe eliminar el hielo de las superficies de los aviones de forma eficaz y debe evitar que se vuelva a formar durante el mayor tiempo posible, y también debe fluir de forma eficaz desde el avión durante el despegue para no alterar las propiedades aerodinámicas del avión.
- 15 El uso de sales inorgánicas y orgánicas tales como cloruros y acetatos de metales alcalinos respectivamente para este propósito es inaceptable, ya que estos causan corrosión en las superficies metálicas. Por consiguiente, se han utilizado extensivamente soluciones acuosas de glicoles, particularmente etilenglicol y 1,2-propilenglicol.

20 Los des-/anti-congelantes se definen en términos del "tipo" de fluido. Los des-/anti-congelantes de tipo I típicamente comprenden etilenglicol o 1,2-propilenglicol, agua, inhibidores de corrosión, tensioactivos y reguladores del pH y habitualmente evitan los agentes espesantes. La pulverización de des-/anti-congelantes de tipo I sobre las superficies del avión a temperaturas de aproximadamente 65-80°C antes del despegue elimina el hielo de forma eficaz (Chemical and Engineering News, 1 de enero, 2001, Volumen 79, Número 1, pág. 30). Sin embargo, el periodo de tiempo en que se evita que se vuelva a forma hielo por estos des-/anti-congelantes (el tiempo remanente) es corto - los ensayos de la AEA (Association of European Airlines) recomendaron tiempos remanentes de solamente 3 minutos para des-/anti-congelantes de tipo I en condiciones de lluvia en congelación, y 20 minutos en condiciones de formación de escarcha (documento EP 0 646 634).

30 Si se requiere un tiempo remanente más largo, a menudo se utiliza un procedimiento de descongelación de dos etapas, que implica la aplicación inicial de un des-/anti-congelante de tipo I como anteriormente, y la posterior aplicación de un des-/anti-congelante de tipo II (o III o IV). Un des-/anti-congelante de tipo II (o III o IV) contiene, además de glicol, agua, tensioactivo, regulador del pH e inhibidor de corrosión, un agente espesante. Este agente espesante mejora el tiempo remanente del des-/anti-congelante - los ensayos de la AEA (Association of European Airlines) recomendaron tiempos remanentes de 30 minutos para des-/anti-congelantes de tipo II en condiciones de lluvia en congelación, y 240 minutos en condiciones de formación de escarcha (documento EP 0 646 634).

35 Un des-/anti-congelante que contenga etilenglicol puede usarse a temperaturas tan bajas como de -40°C, ya que aún fluye de forma eficaz desde el avión a estas temperaturas. Sin embargo, como es dañino para los mamíferos (Sigma-Aldrich, Handbook of Chemicals and Laboratory Equipment), se desalentó el uso de etilenglicol.

40 En consecuencia, se favorece el 1,2-propilenglicol esencialmente inofensivo como des-/anti-congelante para aviones. Sin embargo, el 1,2-propilenglicol puede usarse solamente como des-/anti-congelante para aviones hasta temperaturas de -32°C, ya que su viscosidad a esta temperatura llega a ser tan grande que ya no fluye de forma eficaz desde el avión durante el despegue. Por lo tanto, el 1,2-propilenglicol no puede usarse como des-/anti-congelante para aviones en áreas que experimentan temperaturas extremadamente frías, es decir aquellas por debajo de -32°C. Como resultado, en regiones que experimentan temperaturas por debajo de -32°C, no ha habido alternativa práctica al uso de des-/anti-congelantes que contienen etilenglicol tóxico.

45 El documento US 2004/0211937 A1 describe un agente descarchador o de anticongelación que está basado en agua o glicol, que contiene al menos el 0,01-1% en peso de al menos una sal alquil metálica de ácidos poliaspárticos o poliglutámicos o una mezcla de los mismos, que tiene un peso molecular total de 5.000 a 50.000 g/mol.

Como resultado, sigue existiendo la necesidad de fluidos des-congelantes no tóxicos que puedan usarse a temperaturas muy bajas.

50 Por consiguiente, la presente invención proporciona el uso de una composición que comprende 1,3-propilenglicol, uno o más tensioactivos, uno o más inhibidores de corrosión, uno o más reguladores del pH y agua para eliminar el agua congelada de las superficies de los aviones y/o evitar la formación de agua congelada sobre las mismas a una temperatura por debajo de -32°C, donde la composición es un des-/anti-congelante de tipo I.

Sorprendentemente, se ha descubierto que aunque el 1,3-propilenglicol (también mencionado como 1,3-propanodiol o PDO) tienen propiedades toxicológicas benignas similares a las del 1,2-propilenglicol (también mencionado como

1,2-propanodiol, monopropilenglicol o MPG), el 1,3-propilenglicol puede usarse como des-/anti-congelante para aviones a baja temperaturas en el modo del etilenglicol.

5 La presente invención se describirá ahora con referencia a los dibujos adjuntos, en los que la Figura 1, 2 y 3 muestran lecturas de ensayos de desplazamiento relativo del grosor de la capa limitante para fluidos des-/anti-congelantes de tipo I (Figuras 1 y 2) y de tipo II (Figura 3) basados en 1,3-propilenglicol y 1,2-propilenglicol, respectivamente.

10 El 1,3-propilenglicol se produce por procedimientos microbianos o petroquímicos y está disponible en el mercado, por ejemplo, bio-PDO de DuPont y Tate & Lyle, y Chargill, y petro-PDO de Shell. El 1,3-propilenglicol puede ser el único glicol presente o puede combinarse con otros glicoles, típicamente 1,2-propilenglicol. El 1,3-propilenglicol también puede combinarse con etilenglicol y/o dietilenglicol pero esto se evita preferiblemente debido a la toxicidad del etilenglicol y el dietilenglicol. Preferiblemente, el 1,3-propilenglicol está presente a al menos el 20%, más preferiblemente a al menos el 40% más preferiblemente a al menos el 60%, más preferiblemente a al menos el 80% y mucho más preferiblemente al 100% en base a la cantidad total de glicol presente.

15 Al menos uno del uno o más tensioactivos puede ser un tensioactivo aniónico, por ejemplo, un alquil aril sulfonato de metal alcalino, preferiblemente un alquil C<sub>1-30</sub> lauril sulfonato con uno o más grupos sulfonato, particularmente de forma preferible un alquilo C<sub>15-25</sub> lauril sulfonato con uno o más grupos sulfonato.

Como alternativa, al menos uno del uno o más tensioactivos puede ser un tensioactivo no iónico, preferiblemente el polímero formado por la reacción de un alcohol graso C<sub>8-18</sub> con 1-15 equivalentes de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

20 Al menos uno del uno o más inhibidores de corrosión puede ser un fosfato de metal alcalino, un fosfato de alquilo inferior, un triazol, un silicato de metal alcalino, un silicato de alquilo o una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático o de alquilo de bajo peso molecular.

25 Al menos uno del uno o más reguladores del pH puede ser un hidróxido de metal alcalino, tal como NaOH y KOH; una alquilamina, tal como etilamina, propilamina, butilamina; una alcanolamina, tal como mono-, di- y trietanolamina; o una mezcla de bases inorgánicas y orgánicas. Preferiblemente, el regulador del pH es un hidróxido de metal alcalino.

También hay agua presente. Preferiblemente el agua es agua desalinizada.

El des-/anti-congelante usado en la presente invención puede prepararse mezclando juntos los componentes individuales en cualquier orden. La mezcla se realiza preferiblemente en un recipiente equipado con un agitador.

30 Como se ha explicado anteriormente en este documento un des-/anti-congelante puede ser un fluido de tipo I o tipo II (o tipo III o IV) dependiendo de los requisitos para la aplicación. Los fluidos de tipo I se usan para la descongelación inicial del avión y se aplican típicamente a las superficies del avión a temperaturas de aproximadamente 65-80°C antes del despegue. Sin embargo, el tiempo remanente de los fluidos de tipo I es corto. Por consiguiente, se usan los de tipo II (o tipo III o IV) cuando se requieren tiempos remanentes más largos. La desventaja de dichos fluidos es que son difíciles de retirar y afectan a las propiedades aerodinámicas del avión. Los fluidos de tipo I, por lo tanto, tienden a no contener agentes espesantes, aunque algunos fluidos de tipo I pueden contener agentes espesantes con la condición de que no se vean afectadas de forma adversa las propiedades de descongelación y las propiedades de eliminación. Los fluidos de tipo II, III y IV contendrán agentes espesantes.

40 La composición de la presente invención es un des-/anti-congelante de tipo I. El término fluido de "tipo I" es conocido en la técnica, véase, por ejemplo, la Especificación SAE sobre Material Aeroespacial (SAE Aerospace Material Specification) 1424G (AMS 1424G).

45 Típicamente, un fluido de tipo I tendrá un tiempo remanente de no menos de tres minutos (180 s) de acuerdo con el procedimiento de ensayo de resistencia a pulverización de agua (WSET del inglés water spray endurance test) expuesto en las Normas SAE documento número AS5901 titulado "Water Spray and High Humidity Endurance Test Methods for SAE AMS 1424 and SAE AMS 1428 Aircraft Deicing/Anti-Icing Fluids" (Procedimientos de ensayo de resistencia a pulverización de agua y alta humedad para los fluidos de descongelación/anticongelación de aviones SAE AMS 1424 y SAE AMS 1428).

50 El límite superior para el tiempo remanente es simplemente los límites del fluido particular usado. El tiempo remanente es idealmente lo más largo posible pero típicamente el tiempo remanente para un fluido de tipo I medido en las condiciones anteriores será de no más de 15 minutos, más típicamente de no más de 10 minutos y habitualmente de no más de 5 minutos (300 segundos).

Preferiblemente, la composición de la presente invención está sustancialmente libre de un agente espesante. Por sustancialmente libre de un agente espesante se entiende que cualquier agente espesante está presente en la composición solamente en cantidades traza.

Un fluido de tipo I típicamente tendrá viscosidad sustancialmente Newtoniana. Un fluido con viscosidad sustancialmente Newtoniana tiene una viscosidad que es dependiente de la temperatura y la presión, pero no es sustancialmente dependiente de las fuerzas que actúan sobre el fluido.

5 Un des-/anti-congelante de tipo I usado en la presente invención preferiblemente comprende 1,3-propilenglicol, uno o más tensioactivos, uno o más inhibidores de corrosión, uno o más reguladores del pH y agua. Un fluido de tipo II, III o IV contiene, además, uno o más espesantes.

10 En una realización de la invención referida a un fluido de tipo I, la composición comprende, en base al peso total del des-/anti-congelante: el 50-97% en peso de 1,3-propilenglicol; el 0,01-1,0% en peso de uno o más tensioactivos; el 0,01-1,0% en peso de uno o más inhibidores de corrosión; uno o más reguladores del pH en cantidades tales que el pH de la composición sea de 6,5-11; y agua; más preferiblemente: el 80-95% en peso de 1,3-propilenglicol; el 0,1-0,5% en peso de uno o más tensioactivos no iónicos y/o aniónicos; el 0,1-0,5% en peso de uno o más inhibidores de corrosión; uno o más reguladores del pH en cantidades tales que el pH de la composición sea de 7,5-10; y agua. La composición preferiblemente está sustancialmente libre de agente espesante.

15 En una realización no de acuerdo con la invención, la composición es un des-/anti-congelante de tipo II, III o IV y comprende, en base al peso total del des-/anti-congelante: el 30-70% en peso de 1,3-propilenglicol; el 0,1-1,5% en peso de uno o más espesantes; el 0,01-1,0% en peso de uno o más tensioactivos no iónicos y/o aniónicos; el 0,01-1,0% en peso de uno o más inhibidores de corrosión; uno o más reguladores del pH en cantidades tales que el pH de la composición sea de 6-10; y agua; más preferiblemente: el 45-55% en peso de 1,3-propilenglicol; el 0,2-0,6% en peso de uno o más espesantes; el 0,1-0,5% en peso de uno o más tensioactivos no iónicos y/o aniónicos; el 0,1-0,5% en peso de uno o más inhibidores de corrosión; uno o más reguladores del pH en cantidades tales que el pH de la composición sea 7-8; y agua.

Al menos uno del uno o más espesantes puede ser un espesante hinchable en agua o soluble en agua, tal como carboxipolimetileno, ácido poliacrílico, polisacáridos, tales como almidones modificados, gorma xantana, y éter de celulosa; preferiblemente carboxipolimetileno o ácido poliacrílico.

25 Además, la presente invención proporciona el uso de una composición que comprende una mezcla de 1,2-propilenglicol con 1,3-propilenglicol.

Además, la presente invención proporciona el uso de una composición que comprende una mezcla de etilenglicol y/o dietilenglicol con 1,3-propilenglicol.

30 A modo de ejemplo, un des-/anti-congelante de tipo I puede prepararse mezclando los componentes de la siguiente formulación:

80% en peso de 1,3-propilenglicol

0,25% en peso de tensioactivo

0,25% en peso de inhibidor de corrosión

regulador del pH en cantidades tales que el pH de la composición sea 9, agua de compensación

35 Un des-/anti-congelante de tipo II no de acuerdo con la invención puede prepararse mezclando los componentes de la siguiente formulación:

50% en peso de 1,3-propilenglicol

0,3% en peso espesante

0,25% en peso de tensioactivo

40 0,25% en peso de inhibidor de corrosión

regulador del pH en cantidades tales que el pH de la composición sea 7, agua de compensación

45 Las propiedades físicas del 1,2- y 1,3-propilenglicol se han investigado. La Tabla 1 y la Tabla 2 muestran comparación de los datos del punto de congelación para un fluido de tipo I que contiene 1,3-propilenglicol (PDO) y un fluido de tipo I que contiene 1,2-propilenglicol (MPG) obtenidos por dos procedimientos experimentales diferentes. El punto de congelación se determina de acuerdo con la ASTM D 1177 (punto de congelación de refrigerantes acuosos para motores). Las formulaciones no diluidas contienen el 80% en peso del propilenglicol identificado en la tabla. Las mezclas de fluido diluidas se preparan por volumen con agua de Tipo IV ASTM 1193.

# ES 2 377 013 T3

Tabla 1

Fluido de tipo I Datos de punto de congelación (°C)		
% en volumen	PDO	MPG
10	-2,5	-2,6
20	-5,8	-5,9
30	-9,6	-9,75
40	-14,5	-14,75
50	-21	-21,5
60	-28	-30
70	-43	-45
80	No se congela	No se congela

Tabla 2

Fluido de tipo I Datos de punto de congelación (°C)		
% en volumen	PDO	MPG
10	-2,5	-2,6
20	-5,8	-5,9
30	-9,8	-9,75
40	-14,8	-14,75
50	-21,5	-21,5
60	-30,1	-30
70	-45,1	-45
80	No se congela	No se congela

5 La Tabla 3 muestra una comparación de los valores WSET para un fluido de tipo I que contiene PDO y un fluido de tipo I que contiene MPG. El ensayo de resistencia a pulverización de agua (WSET) se describe en AS 5901, procedimientos de ensayo de tiempo de resistencia a pulverización de agua y alta humedad para los fluidos de descongelación/anticongelación de aviones SAE AMS 1424 y SAE AMS 1428. Las formulaciones contienen un 80% en peso del propilenglicol. Las mezclas de fluidos diluidas se preparan con agua dura. El agua dura se prepara del siguiente modo: se disuelven 400 mg ± 5 de acetato cálcico dihidrato ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o 363 mg ± 5 de acetato monohidrato ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y 280 mg ± 5 de sulfato de magnesio heptahidrato ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), ambos de calidad reactivo analítico, en 1 litro de agua Tipo IV, ASTM D 1193.

10

Tabla 3

Fluido de tipo I	Valores WSET (min)	
% en volumen (d)	PDO	MPG
100	5	5
69	5 <sup>1/2</sup>	6
50	6	6

## ES 2 377 013 T3

La Tabla 4 muestra las viscosidades a temperaturas variables de des-/anti-congelantes de tipo I que contienen un 80% en peso de 1,3-propilenglicol y un 80% en peso de 1,2-propilenglicol. Las viscosidades se determinan usando un viscosímetro Brookfield LVTD, eje LV2 a 30 rpm.

Tabla 4

Temperatura (°C)	Viscosidad (mPas)	
	PDO	MPG
0	60	100
-10	100	180
-20	180	490
-30	410	1480

5 Las Tablas 1, 2 y 3 muestran que los puntos de congelación y los WSET de las composiciones que contienen diversas cantidades de 1,2- y 1,3-propilenglicol son casi idénticos para estos dos propilenglicoles. Sin embargo, la Tabla 4 muestra que tienen perfiles de viscosidad marcadamente diferentes. Incluso a -30°C, la viscosidad de la composición que contiene 1,2-propilenglicol (1480 mPas) es mucho mayor que la que contiene 1,3-propilenglicol (410 mPas).

10 Las consecuencias de esta viscosidad aumentada sobre las propiedades de flujo aerodinámico se muestran en las Figuras 1 y 2. El grosor de desplazamiento de la capa limitante (BLDT del inglés boundary layer displacement thickness) de un des-/anti-congelante es una medida de su aceptabilidad aerodinámica - cuanto mayor es el BLDT, menor es la aceptabilidad aerodinámica. Las Figuras 1 y 2 muestran los valores BLDT relativos de des-/anti-congelantes de tipo I que contienen 1,3-propilenglicol y 1,2-propilenglicol. Se ha descubierto que el valor para 1,3-propilenglicol aumenta mucho más lentamente según disminuye la temperatura que el valor para 1,3-propilenglicol y, por consiguiente, se ha descubierto que el 1,3-propilenglicol puede usarse a temperaturas mucho más bajas. El BLDT se determinó de acuerdo con AS 5900, el procedimiento de ensayo convencional para la aceptación aerodinámica de fluidos des-congelantes/anti-congelantes de aviones SAE AMS 1424 y SAE AMS 1428.

20 La presente invención proporciona el uso de una composición definida en este documento a temperaturas por debajo de -32°C, preferiblemente por debajo de -35°C y mucho más preferiblemente por debajo de -40°C. La temperatura mínima es menos crítica pero es preferiblemente de -45°C, más preferiblemente de -42°C, o por encima. La temperatura se refiere a la temperatura ambiente cuando se aplica la composición. La temperatura más baja a la que puede usarse un des-/anti-congelante se determina por una combinación de la capacidad del des-/anti-congelante de bajar el punto de congelación del agua, y la aceptabilidad aerodinámica del des-/anti-congelante (como se describe en ARP 4737 Aircraft De-icing/Anti-icing Methods with Fluids) a esta temperatura. Debido al rendimiento aerodinámico mejorado de PDO, la composición des-/anti-congelante de la presente invención puede usarse a temperaturas más bajas que los des-/anti-congelantes en los que el único glicol presente es MPG. Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden usarse hasta una temperatura mínima de -45°C, más preferiblemente de -42°C. Las temperaturas inferiores de uso se determinan cuando el diagrama de BLDT frente a la temperatura cruza la línea del criterio de aceptación, valor en el cual el BLDT es inaceptable (véase la Figura 2).

30 La Figura 3 muestra los valores relativos de BLDT para des-/anti-congelantes de tipo II no de acuerdo con la invención que contienen 1,3-propilenglicol, 1,2-propilenglicol y una mezcla 50/50 de 1,3-propilenglicol y 1,2-propilenglicol. Los valores más bajos de BLDT se hallaron para 1,3-propilenglicol, los siguientes más bajos para una mezcla 50/50 de 1,3-propilenglicol y 1,2 propilenglicol, y los valores más altos para el 1,2 propilenglicol en todo el intervalo de temperatura de 0°C a -30°C.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Uso de una composición que comprende 1,3-propilenglicol, uno o más tensioactivos, uno o más inhibidores de corrosión, uno o más reguladores del pH y agua para eliminar agua congelada de las superficies de aviones y/o para evitar la formación de agua congelada sobre las mismas a una temperatura por debajo de -32°C, en el que la composición es un anti-congelante de tipo I.
- 2.- Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura está por debajo de -35°C.
- 3.- Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la temperatura es -42°C o superior.
- 4.- Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende:
- 10 50-97% en peso de 1,3-propilenglicol;
- 0,01-1,0% en peso del uno o más tensioactivos;
- 0,01-1,0% en peso del uno o más inhibidores de corrosión;
- uno o más reguladores del pH en cantidades tales que el pH de la composición sea 6,5-11; y agua.
- 5.- Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende una mezcla de 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol.
- 15 6.- Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende una mezcla de etilenglicol y/o dietilenglicol con 1,3-propilenglicol.

Figura 1 Comparación de valores BLDT para fluido de tipo I que contiene PDO frente a fluido de tipo I que contiene MPG

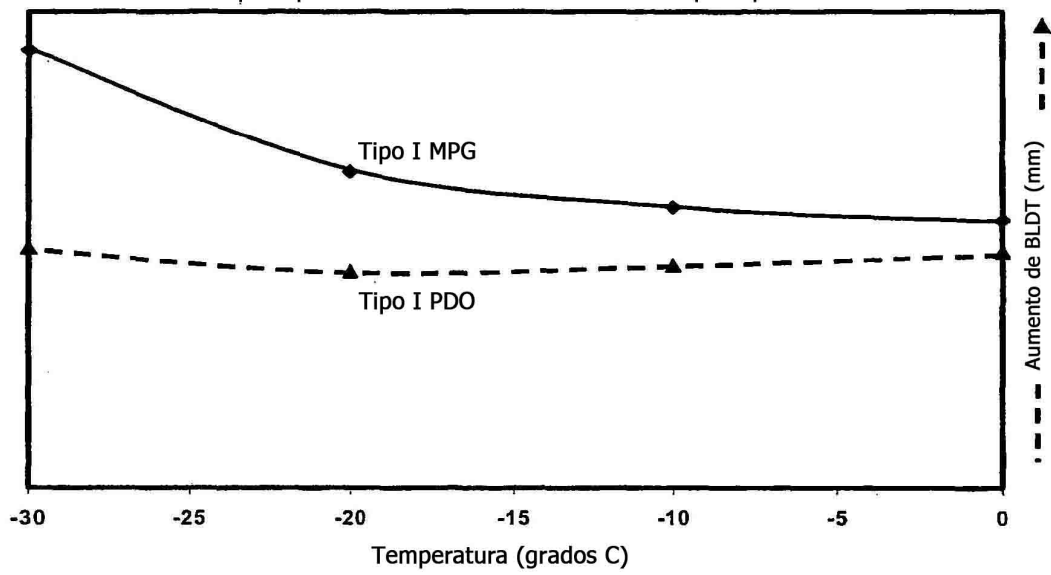




Figura 2 Comparación de valores BLDT para un fluido de tipo I que contiene PDO frente a un fluido de tipo I que contiene MPG

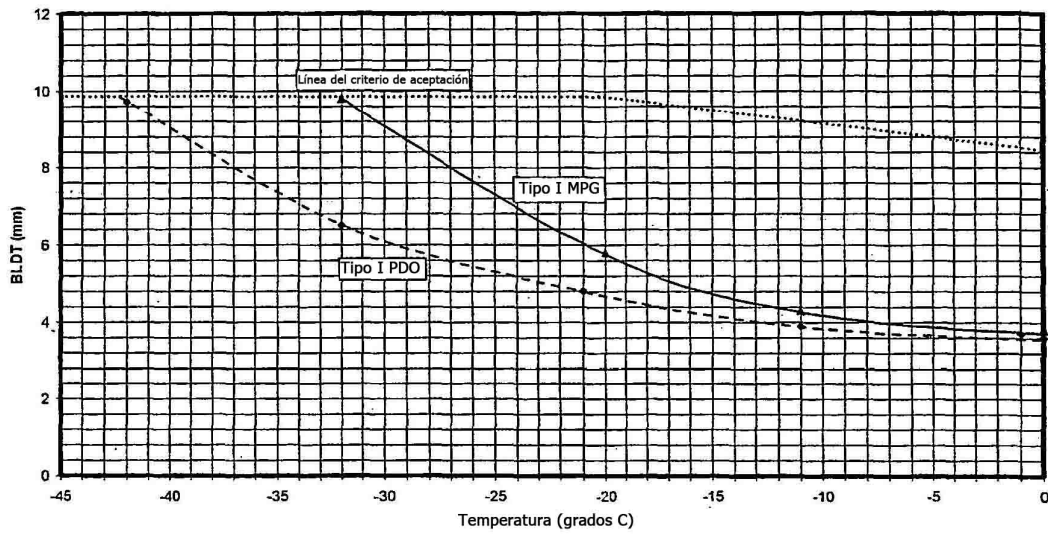


Figura 3 Comparación de valores BLDT para fluidos de tipo II que contienen PDO y MPG

