



(19) **UA** (11) **52 921** (13) **A**
(51)МПК ⁷ **C 10M 101/00, 151/00**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ДЕКЛАРАЦИОННОМУ ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2001117782, 14.11.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.01.2003

(46) Дата публикации: 15.01.2003

(72) Изобретатель:

Кравчук Галина Григорьевна, UA,
Поп Григорий Степанович, UA,
Главати Олдржих Людвикович, UA,
Главати Людвиг Олдржихович, UA

(73) Патентовладелец:

ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И
НЕФТЕХИМИИ НАН УКРАИНЫ, UA

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТИВОИЗНОСНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Способ получения противоизносной присадки для смазочных материалов путем взаимодействия метилового эфира олеиновой кислоты и серы в присутствии активирующих добавок состоит в том, что вводят до 28% серы, в качестве сырья применяют эфиры растительных масел, например репейного или подсолнечного, а процесс проводят при температуре 140-150°C в присутствии 0,5-1,0% масс. активаторов, например

2-меркаптобензтиазола, полиэтиленполиамина или их смесей.

Официальный бюлетьень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 1, 15.01.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 5 2 9 2 1 A

U A 5 2 9 2 1 A



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **52 921** ⁽¹³⁾ **A**
(51) Int. Cl.⁷ **C 10M 101/00, 151/00**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) DESCRIPTION OF DECLARATIVE PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION

(21), (22) Application: 2001117782, 14.11.2001
(24) Effective date for property rights: 15.01.2003
(46) Publication date: 15.01.2003

(72) Inventor:
Kravchuk Galyna Grygorivna, UA,
Pop Grygorii Stepanovych, UA,
Glavati Oldrzhych Liudvicovych, UA,
Glavati Liudvic Oldrzhychovych, UA

(73) Proprietor:
INSTITUTE OF BIOORGANIC CHEMISTRY AND
OIL CHEMISTRY OF THE NAS OF UKRAINE, UA

(54) METHOD FOR PRODUCING ANTI-WEAR ADDITIVE FOR LUBRICANTS

(57) Abstract:

Method for obtaining anti-wear additive for lubricants through interaction of methyl ester of oleic acid and sulfur in presence of activation additives is in adding 28% of sulfur, raw material esters of vegetable oils are used, for instance, of bur oil or sunflower oil, and the process is carried out at temperature 140-150°C in presence of 0.5-1.0% mass of activators, for

instance, 2-mercaptobenzothiazole, polyethylenpoliamine or mixes of those.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 1, 15.01.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 5 2 9 2 1 A

U A 5 2 9 2 1 A



(19) **UA** (11) **52 921** (13) **A**
(51)МПК ⁷ **C 10M 101/00, 151/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2001117782, 14.11.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.01.2003

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.01.2003

(72) Винахідник(и):

Кравчук Галина Григорівна, UA,
Поп Григорій Степанович, UA,
Главаті Олдржих Людвікович, UA,
Главаті Людвіг Олдржихович, UA

(73) Власник(и):

ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА
НАФТОХІМІЇ НАН УКРАЇНИ, UA

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПРОТИЗНОШУВАЛЬНОЇ ПРИСАДКИ ДЛЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання протизношувальної присадки для мастильних матеріалів шляхом взаємодії метилового ефіру олеїнової кислоти і сірки в присутності активуючих добавок полягає в тому, що вводять до 28% сірки, як сировину

застосовують ефіри рослинних олій, наприклад ріпакової чи соняшникової, а процес проводять при температурі 140-150°C в присутності 0,5-1,0% мас. активаторів, наприклад 2-меркаптобензтіазолу, поліетиленполіаміну або їх сумішей.

U A 5 2 9 2 1 A

U A 5 2 9 2 1 A

Опис винаходу

Винахід відноситься до мастильних матеріалів, а саме до способу одержання протизношувальної присадки, яка може використовуватися в оливах для трансмісійних і гіпоїдних передач, мастильно-холодильних рідинах, пластичних мастилах для зменшення тертя та зношування поверхні тертя в зоні контакту. Найчастіше такими присадками є сірковмісні сполуки. Однак, технологія одержання їх не досконала і потребує значних енергетичних і матеріальних витрат. Крім того, в Україні до цього часу не створено виробництва протизношувальних присадок.

Відомий спосіб одержання сірковмісної присадки взаємодією олеїнової кислоти з елементарною сіркою при 150-160°C в атмосфері азоту на протязі 15-25 год. При цьому утворюється продукт із вмістом сірки 3-10% мас., який після змішування з 7-15% органічного фосфату, наприклад 3-крезилфосфату в якості інгібітора корозії, використовується як протизношувальна присадка до оливо [1].

Недоліком цього способу є тривалість та складність технологічного процесу, необхідність додаткового введення антикорозійної добавки, а також низький вміст сірки. Через останнє, для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей оливо концентрацію присадки використовують у значних кількостях.

Відомий спосіб одержання сірковмісної присадки КНХ-2 взаємодією ізобутилену з монохлористою сіркою з наступною обробкою напівпродукту водно-спиртовим розчином сульфиду натрію [2].

Недоліком даного способу є багатостадійність і складність апаратурного оформлення через корозійну активність кислот, що виділяються в процесі реакції, необхідність використання токсичних реагентів - монохлориста сірка, і, як наслідок, утворення токсичних відходів сірководню і стічних вод. Вихідний ізобутилен - дефіцитний і закуповується по імпорту.

Найбільш близьким за технічною суттю і за складом є спосіб одержання протизношувальної присадки для мастильно-холодильних рідин взаємодією метилового ефіру олеїнової кислоти з елементарною сіркою при температурі 180°C в присутності 0,5% мас. гексаметилендіаміну в якості активатора-прискорювача процесу [3]. Одержана присадка містить 7-14% мас. сірки.

2 Недоліком цього способу є значні енергетичні витрати внаслідок проведення процесу при високій температурі, недостатні експлуатаційні властивості через низький вміст сірки в присадці, малодоступність синтетичної сировини та забруднення доквілля сірководнем, який виділяється при температурі понад 160°C.

Задачею винаходу є розробка енерго- та ресурсозаощадливого способу одержання присадки для мастильних матеріалів на основі доступної екологічно сприятливої сільськогосподарської сировини, покращення її експлуатаційних властивостей шляхом збільшення вмісту сірки, попередження забруднення доквілля та розширення галузей застосування.

Поставлена задача досягається тим, що для виробництва присадки використовуються рослинні олії, наприклад ріпакову чи соняшникову. Переетерифікацією їх перетворюють в метилові ефіри в присутності гідроксиду калію і оксиду кальцію та метанолу при 50-60°C. Після відстоювання суміші та декантації, виділений ефір сульфідують елементарною сіркою в присутності 0,5-1% мас. активатора, наприклад, 2-меркаптобезтіазолу (каптакс) чи поліетиленполіамінів (ПЕПА) і їх сумішей протягом 5-8 годин при температурі 140-150°C. Продукт вакуумують 15 хв. при 100°C і 0,5-0,6 ата за допомогою водоструминного насосу для видалення летких сполук і висушують до постійної маси.

Виділену присадку аналізують шляхом визначення складу, характеристик та властивостей з використанням загальноприйнятих стандартних методик: кислотного числа за ГОСТ 11362, вмісту сірки - ГОСТ1437, корозії на міді - ГОСТ 2917, в'язкості кінематичної -ГОСТ 33 та розчинності (до 10% мас.) в оливі І-20А.

Заявлений спосіб ілюструється прикладами.

Приклад 1

Одержання метилового ефіру ріпакової олії.

Реакцію переетерифікації рослинних олій метанолом проводять в колбі з механічним перемішуванням при температурі 50°C. До 830мл ріпакової олії додають 5г оксиду кальцію і перемішують 2-3 хвилини. Туди ж вносять 100 мл абсолютного метанолу з розчиненими у ньому 5г КОН, перемішують 15 хвилин і відстоюють. Відшаровану гліцеринову фазу відділяють, а метилові ефіри переганяють під вакуумом (1 мм рт.ст.) при 150-160°C і використовують в подальших синтезах сірковмісної присадки. Вихід 96% мас. В реактор завантажують 66 г метилового ефіру ріпакової олії, додають 34г сірки, 1,6г каптаксу і нагрівають до 135-140°C. Реакційну суміш витримують при цій температурі протягом 8 год. Цільову присадку відділяють фільтрацією і вакуумують 0,5 год за допомогою водоструминного насосу. Вихід присадки - 30г, що складає 30% в розрахунку на вихідну сировину. Розчинність присадки в оливі І-20А - повна. Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 2

Проводять аналогічно прикладу 1.

В реактор завантажують 78 г метилового ефіру ріпакової олії, 22 г сірки, 0,7г каптаксу і нагрівають до 130-135°C. Витримують при цій температурі 5 год. і відфільтровують. Вихід 50г, або 50% в розрахунку на вихідну сировину. Розчинність присадки в оливі І-20А - повна. Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 3

Проводять аналогічно прикладу 1.

В реактор завантажують 140г метилового ефіру ріпакової олії, 60г сірки, 0,5г каптаксу, нагрівають до 140-150°C. Час реакції 6 год. Вихід 190г (95% в розрахунку на вихідну сировину). Вміст сірки, характеристика

та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 4

Проводять аналогічно прикладу 1.

В реактор завантажують 35г ефіру ріпакової олії, 15г сірки, 1г ПЕПА, час реакції 6 год. Вихід 49г (98% в розрахунку на вихідну сировину). Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 5.

Одержання метилового ефіру соняшникової олії.

Реакцію переетерифікації соняшникової олії метанолом проводять в колбі з механічним перемішуванням при температурі 50°C. До 830мл соняшникової олії додають 5г оксиду кальцію, перемішують 2-3 хвилини. Туди ж вносять 100мл абсолютного метанолу з розчиненими у ньому 5г КОН, перемішують 15 хвилин і відстоюють. Відшаровану гліцеринову фазу відділяють, а метилові ефіри переганяють у вакуумі (1мм.рт.ст.) при 165-170°C і використовують для подальшого синтезу присадки. Вихід метилового ефіру 96% в розрахунку на вихідну сировину.

Сульфидування метилового ефіру проводять аналогічно прикладу 1.

В реактор завантажують 80г метилового ефіру соняшникової олії, 20г сірки, 0,5г каптаксу, 0,1г поліетиленполіаміну і нагрівають до 140-150°C протягом 5 год. Вихід кількісний. Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 6

Проводять аналогічно прикладу 5.

В реактор завантажують 38г метилового ефіру соняшникової олії, 12г сірки, 1,0г каптаксу. Сірку додають в попередньо нагріту реакційну суміш до 110°C протягом 30 хв. Потім температуру піднімають до 140-150°C і витримують 5 год. Вихід - кількісний. Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 7.

Проводять аналогічно прикладу 1.

В реактор завантажують 66г метилового ефіру ріпакової олії, 34г сірки, 1,2г каптаксу і реакційну суміш нагрівають до 140-145°C. Час реакції 4 год. Вихід 80% в розрахунку на вихідну сировину. Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 8

Проводять аналогічно прикладу 5.

В реактор завантажують 76г метилового ефіру соняшникової олії, 24г сірки, 0,3г каптаксу, 0,1г ПЕПА. Час реакції 7 год., температура 140-150°C, вихід 80% в розрахунку на вихідну сировину. Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

Приклад 9

Проводять аналогічно прикладу 5.

В реактор завантажують 70г метилового ефіру, 30г сірки, 1,2г каптаксу. Час реакції - 6год., температура 140-150°C. Вихід - кількісний. Вміст сірки, характеристика та властивості одержаної присадки приведені в таблиці 1.

З таблиці видно, що у порівнянні з відомим способом (прототип), одержані присадки (прикладі 3-6, 9) містять у своєму складі в 1,5-2 рази більше сірки при забезпеченні протикорозійного захисту кольорових металів в межах норми (1а-2а), що дає можливість застосувати їх в оливі в значно меншій концентрації при рівній ефективності щодо протизадирних і протизношувальних властивостей. Запропонований спосіб дозволяє одержати сірковмісні присадки з кількісним виходом при скороченні енергозатрат, оскільки процес проводять при температурі 140-150°C замість 180°C та покращити екологію виробництва й довкілля за рахунок застосування доступної відновлюваної сировини - рослинних олій, замість ефіру індивідуальної олеїнової кислоти та попередження виділення сірководню.

№ прикладу	Назва метилового ефіру олії	Умови реакції		Масова доля реагента, г/100г реакц. суміші		Вихід присадки, % мас.	Масова доля сірки, %	Корозія на міді, бал	Кислотне число, мгКОН/г	В'язкість при 100°C, мм ² /с
		Т-ра, °C	Час, год	Сірки	Активатора					
Прототип	Метилолеат	180	3	14	Гесаметилен-діамін 0,5	80	13,2	4б	8,0	6,0
1	Ріпакової	135-140	8	34	каптакс 1,6	80	19,9	1б	15,0	5,9
2	-	130-135	5	22	каптакс 0,7	50	10,7	2б	10,0	5,8
3	-	140-150	6	30	каптакс 0,5 + ПЕПА 0,1	95	28	1б	2,8	10,9
4	-	140-150	6	30	ПЕПА 1,0	98	28	1а	6,5	9,0
5	Соняшникової	140-150	5	20	каптакс 0,5 + ПЕПА 0,1	100	19,8	1а	3,0	6,0
6	-	140-150	5	24	каптакс 1,0	100	23,8	1а	2,7	5,9
7	-	140-145	4	34	ПЕПА 1,2	80	24,4	1б	12	7,9

8	-	140-150	7	24	каптакс 0,3 + ПЕПА 0,1	80	18,9	2b	2,9	8,5
9	-	140-150	6	30	каптакс 1,2	100	29	1b	3,1	8,2

5 **ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА**

1. Пат. США 4137187 МКІ⁴ С 10 М 1/48 (НКІ252 - 46). Противоизносная присадка к смазочному маслу. Заявл. 10.08.77. Опубл. 30.01.79.

2. Освоение технологии опытного производства присадки КИНХ-2/ И.Ю. Мельник, В.Г. Пахолков, В.Г. Кравчук и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ЦНИИТЭнефтехим.-1979.-№8.-С.15-17.

10 3. Каталитическая активность отдельных соединений в реакции сульфидирования метилолеата/ В.А. Уткин, В.А. Серов, В.А. Кузнецов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. Новые смазочные материалы. М.: 1976.- Вып.11.- С.96-68.

15 **Формула винаходу**

Спосіб одержання протизношувальної присадки для мастильних матеріалів шляхом взаємодії метилового ефіру олеїнової кислоти і сірки в присутності активуючих добавок, який відрізняється тим, що вводять до 28% сірки, як сировину застосовують ефіри рослинних олій, наприклад ріпакової чи соняшnikової, а процес проводять при температурі 140-150°C в присутності 0,5-1,0% мас.активаторів, наприклад 2-меркаптобензтіазолу, поліетиленполіаміну або їх сумішей.

25 Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 1, 15.01.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

30

35

40

45

50

55

60

65

U
A
5
2
9
2
1
A

A
5
2
9
2
1
A