



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016143705, 07.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.11.2016

Дата регистрации:
09.11.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.11.2016

(45) Опубликовано: 09.11.2017 Бюл. № 31

Адрес для переписки:
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, Асякина
Л.К.

(72) Автор(ы):

Дышлок Любовь Сергеевна (RU),
Изгарышев Александр Викторович (RU),
Бабич Ольга Олеговна (RU),
Ильиных Алексей Анатольевич (RU),
Надцонов Денис Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"КемСнаб" (ООО "КемСнаб") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2550186 C1, 10.05.2015. SU
337477 A1, 05.05.1972. US 4162347 A1,
24.07.1979. RU 2567294 C1, 10.11.2015. RU
2486223 C1, 27.06.2013. SU 1700040 A1,
23.12.1991. RU 2014105302 A1, 20.08.2015.

(54) АНТИГОЛОЛЕДНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ТРАНСПОРТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химическим композициям для покрытия металлических поверхностей вагонов-думпкарров, полувагонов и другого горнотранспортного, транспортного оборудования против примерзания и прилипания к ним вскрышных пород, угля, железной руды и прочих влажных сыпучих материалов при температуре окружающего воздуха до -75°C. При реализации способа щелочной сток производства капролактама модифицируют путем обработки его циклическим полидиметилсилоксаном в

количестве 6,0 мас.%, или диметилсилоксаном в количестве 9,0 мас.%, или гексаметилдисилоксаном в количестве 8,0 мас.%, или сополимером диметилсилоксана с дифенилсилоксаном в количестве 6,0 мас.%. Технический результат заключается в получении антигололедного реагента для транспортного оборудования, характеризующегося низкими температурами замерзания (до минус 75°C) и низким содержанием модифицирующих добавок. 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016143705, 07.11.2016**(24) Effective date for property rights:
07.11.2016Registration date:
09.11.2017

Priority:

(22) Date of filing: **07.11.2016**(45) Date of publication: **09.11.2017** Bull. № 31

Mail address:

**650056, g. Kemerovo, b-r Stroitelej, 47, Asyakina
L.K.**

(72) Inventor(s):

**Dyshlyuk Lyubov Sergeevna (RU),
Izgaryshev Aleksandr Viktorovich (RU),
Babich Olga Olegovna (RU),
Ilinykh Aleksey Anatolevich (RU),
Nadtsonov Denis Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"KemSnab" (OOO "KemSnab") (RU)**(54) **ANTI-ICE REAGENT FOR TRANSPORT EQUIPMENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: in the method, the alkaline run of caprolactam production is modified by treating it with cyclic polydimethylsiloxane in an amount of 6.0 wt % or dimethylsiloxane in an amount of 9.0 wt %, or hexamethyldisiloxane in an amount of 8.0 wt %, or a

dimethylsiloxane copolymer with diphenylsiloxane in an amount of 6.0 wt %.

EFFECT: production of anti-ice reagent for transport equipment characterized by low freezing temperatures and low content of modifying additives.

5 cl, 1 tbl, 4 ex

RU 2 635 266 C1

RU 2 635 266 C1

Изобретение относится к химическим композициям для покрытия металлических поверхностей вагонов-думпкаров, полувагонов и другого горнотранспортного, транспортного оборудования против примерзания и прилипания к ним вскрышных пород, угля, железной руды и прочих влажных сыпучих материалов при температуре окружающего воздуха до -75°C и может быть использовано в горнодобывающей промышленности: добыча угля, металлических руд, руд цветных металлов, известняка, мела, глины.

Актуальной проблемой горнодобывающей промышленности является транспортировка каменного угля и железной руды, осуществляемая посредством железнодорожного транспорта. Низкие минусовые температуры в зимнее время, характерные для Российской Федерации, обуславливают необходимость использования реагентов антифризов для покрытия металлических поверхностей вагонов и другого транспортного и горнотранспортного оборудования с целью предотвращения примерзания отгружаемой продукции к металлическим поверхностям при минусовых температурах.

На данный момент в производственной практике широкое распространение получили различные реагенты-антифризы: 1) отходы или продукты нефтепереработки (северин, ниогрин, универсин и др.); 2) многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин), полиолы и их водорастворимые эфиры; 3) соли неорганических кислот (хлориды кальция и магния); 4) соли органических кислот - ацетаты, формиаты. В последней группе реагентов особое внимание уделяется использованию отходов производства капролактама, а именно щелочного стока производства капролактама (ЩСПК), представляющего собой водный раствор солей органических кислот.

Патентный поиск выявил наличие ряда технологий получения антигололедных реагентов, применяемых при обработке транспортного оборудования, выполненных на основе отходов химических производств.

Так, известен реагент антифриз, описанный в авторском свидетельстве СССР №1113568 (опубл. 15.09.1984), в состав которого входит водный раствор натриевых солей адипиновой кислоты - отход в процессе получения циклогексанона окислением циклогексана (щелочной сток производства капролактама).

Также известен состав антигололедного реагента (авторское свидетельство СССР №1373713, опубл. 15.02.1988), в который входят водный раствор натриевых солей адипиновой кислоты - отход в процессе получения циклогексанона окислением циклогексана (щелочной сток производства капролактама) и водный раствор натриевых солей соляной, серной, тиосерной кислот - побочный продукт синтеза изопропилфенилпарафенилендиамина - диафена «ФП».

Композицию, описанную в авторском свидетельстве СССР №1680750 (опубл. 30.09.1991), получают смешением водного раствора натриевых солей адипиновой кислоты - отхода в процессе получения циклогексанона окислением циклогексана (щелочной сток производства капролактама) и водно-кислого стока производства циклогексанона на основе моно- и дикарбоновых кислот. Однако описанные составы не устойчивы к расслоению - при температуре окружающего воздуха ниже минус $10-15^{\circ}\text{C}$ начинается образование осадка, кроме того, температура застывания не ниже минус 30°C , что недостаточно для обработки влажных сыпучих материалов в зимний период.

Также известен реагент антифриз (RU патент 2486223, опубл. 27.06.2013), в состав которого входит водный раствор натриевых солей карбоновых кислот - щелочной сток производства капролактама и добавка, понижающая температуру застывания и

предотвращающая расслоение, в качестве которой могут быть использованы этиловый спирт, изопропиловый спирт, головная фракция этилового спирта, метанольно-эфиро-альдегидная фракция (МАЭФ), метиловый спирт, 2-метил-пропанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, ацетат калия, ацетат натрия, формиат калия, формиат натрия, хлорид кальция, хлорид магния, хлорид натрия. Данное изобретение решает проблему расслоения состава при отрицательных температурах и позволяет получить реагент антифриз с температурой застывания ниже минус 50°C.

Однако описанный состав не позволяет создавать на металлических поверхностях вагонов равномерную и гибкую пленку, предотвращающую примерзание перевозимого груза, способную сохранять целостность структуры при воздействии на нее насыпных грузов массой до 60-66 тонн. Также описанный состав не характеризуется высокой степенью смачивания угля и других гидрофобных материалов, что приводит к низкой однородности создаваемой пленки и увеличению расхода реагента антифриза. Кроме того, для получения нерасслаивающегося состава с температурой застывания ниже минус 50°C необходимо вводить добавку, понижающую температуру застывания и предотвращающую расслоение, в количестве до 50%, что приводит к значительному росту цены готового реагента антифриза.

Из уровня техники известно профилактическое средство против смерзания и примерзания угля, вскрышных пород при транспортировании и хранении (RU патент 2564349, опубл. 27.09.2015) на основе получаемого в производстве капролактама окислением циклогексана водного раствора натриевых солей карбоновых кислот, содержащее многофункциональную присадку неионогенного ПАВ - смесь бутиловых эфиров пропиленгликолей общей формулы $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_nH$, где $n=2-4$ в количестве 0,05-1,00%. Известный состав обеспечивает снижение поверхностного натяжения, создание равномерного покрытия с меньшим расходом реагента на 1 м², уменьшение смерзания и примерзания угля, вскрышных пород, снижение прочности льда и облегчение выгрузки. В качестве недостатка данного изобретения следует признать высокую температуру замерзания (минус 28-43°C), что ограничивает области применения предлагаемого средства.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению (прототипом) является реагент антифриз (патент RU 2550186, опубл. 10.05.2015) против примерзания, прилипания, смерзания в массе и пыления сыпучих материалов, содержащий щелочной сток производства капролактама (85-99%) и добавку, в качестве добавки используется глицерин (1-15%). Также предложены варианты реагента антифриза против примерзания, прилипания, смерзания в массе и пылеобразования влажных сыпучих материалов, где в качестве добавки содержится уксусная кислота и/или кислоты низкомолекулярные лесохимические (1-5%) либо глицерин (1-15%) и уксусная кислота и/или кислоты низкомолекулярные лесохимические (1-5%). Результаты исследований показали, что введение в описываемый состав глицерина и/или глицериносодержащего продукта от 1 до 30 мас. % (по первому варианту), уксусной кислоты и/или продуктов, содержащих, например, уксусную кислоту от 1 до 20 мас. % (по второму варианту), или смеси глицерина и/или глицериносодержащего продукта от 1 до 20 мас. % и уксусной кислоты и/или продуктов, содержащих уксусную кислоту и/или кислоту из ряда органических и неорганических кислот, хорошо растворимых в воде, натриевые соли которых также хорошо растворимы в воде, от 1 до 20 мас. % (по третьему варианту), приводит к понижению температуры застывания готового продукта до минус 65°C.

Техническая задача, решаемая посредством разработанного изобретения, заключается в получении антигололедного реагента для транспортного оборудования на основе щелочного стока производства капролактама, характеризующегося низкими температурами замерзания (до минус 75°C) и низким содержанием модифицирующих добавок.

Технический результат, достигаемый при реализации разработанного технического решения, состоит в повышении эффективности реагента антифриза за счет увеличения прочности, гибкости и срока службы образующейся на металлических поверхностях пленки, повышения скорости и степени смачивания угля и прочих гидрофобных материалов при сохранении качественных показателей реагента антифриза, таких как низкая температура застывания и однородность состава.

Для достижения указанного технического результата предложено использовать разработанный способ получения антигололедного реагента для транспортного оборудования, согласно которому щелочной сток производства капролактама модифицируют путем обработки его силоксаном, а именно циклическим полидиметилсилоксаном в количестве 6,0 масс. %, или диметилсилоксаном в количестве 9,0 масс. %, или гексаметилдисилоксаном в количестве 8,0 масс. %, или сополимером диметилсилоксана с дифенилсилоксаном при соотношении мономеров 70:30 в количестве 6,0 масс. %. Степень окончания реакции модифицирования фиксируют измерением pH раствора.

Щелочной сток производства капролактама (ЩСПК) - побочный продукт производства капролактама, получаемый в процессе окисления циклогексана. ЩСПК представляет собой водный раствор натриевых солей кислот побочных продуктов воздушного окисления циклогексана, включающий, масс. %:

сухое вещество - 39,5-47,0
натриевые соли органических кислот (в пересчете на адипинат натрия) - 18,0-36,0
циклогексанол - 0,7-0,8
циклогексанон - 0,1-0,2
смола - 8,0-10,0
вода - остальное
pH раствора - 10,0-14,0.

Температура застывания ЩСПК - минус 35°C.

Введение в ЩСПК модифицирующих добавок снижает температуру замерзания до минус 75°C.

Модифицирование щелочного стока производства капролактама осуществляют следующим образом. В реактор с использованием насоса закачивают ЩСПК из емкости для хранения, производят определение необходимого количества модифицирующих компонентов (циклический полидиметилсилоксан, диметилсилоксан, гексаметилдисилоксан, сополимер диметилсилоксана с дифенилсилоксаном) согласно нормам расхода сырья. После введения в ЩСПК реагентов через заливную горловину реактора состав перемешивают любым известным способом до однородного состояния. Степень окончания реакции модифицирования фиксируют измерением pH раствора. По окончании модифицирования антигололедный реагент сливают в емкость для готового продукта.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами (сравнение полученного антигололедного реагента для обоснования достижения указанного технического результата будет проведено с антигололедным реагентом согласно патенту RU 2550186).

Пример 1

В реактор с помощью насоса закачивают ЩСПК из емкости для хранения в количестве 94,0 масс. %, производят определение необходимого количества модифицирующего компонента - 6,0 масс. % циклического полидиметилсилоксана.

После введения в ЩСПК модифицирующего реагента через заливную горловину реактора состав перемешивают до однородного состояния. Степень окончания реакции модифицирования фиксируют измерением pH раствора, оптимальным является значение pH 9,5-10,0. По окончании модифицирования антигололедный реагент сливают в емкость для готового продукта.

Пример 2

В реактор с помощью насоса закачивают ЩСПК из емкости для хранения в количестве 91,0 масс. %, производят определение необходимого количества модифицирующего компонента - 9,0 масс. % диметилсилоксана. После введения в ЩСПК модифицирующего реагента через заливную горловину реактора состав перемешивают до однородного состояния. Степень окончания реакции модифицирования фиксируют измерением pH раствора, оптимальным является значение pH 10,0-11,5. По окончании модифицирования антигололедный реагент сливают в емкость для готового продукта.

Пример 3

В реактор с помощью насоса закачивают ЩСПК из емкости для хранения в количестве 92,0 масс. %, производят определение необходимого количества модифицирующего компонента - 8,0 масс. % гексаметилдисилоксана. После введения в ЩСПК модифицирующего реагента через заливную горловину реактора состав перемешивают до однородного состояния. Степень окончания реакции модифицирования фиксируют измерением pH раствора, оптимальным является значение pH 12,0-12,5. По окончании модифицирования антигололедный реагент сливают в емкость для готового продукта.

Пример 4

В реактор с помощью насоса закачивают ЩСПК из емкости для хранения в количестве 94,0 масс. %, производят определение необходимого количества модифицирующего компонента - 6,0 масс. % сополимера диметилсилоксана с дифенилсилоксаном при соотношении мономеров 70:30. После введения в ЩСПК модифицирующего реагента через заливную горловину реактора состав перемешивают до однородного состояния. Степень окончания реакции модифицирования фиксируют измерением pH раствора, оптимальным является значение pH 8,5-9,5. По окончании модифицирования антигололедный реагент сливают в емкость для готового продукта.

Сравнение качества антигололедного реагента, полученного в приведенных примерах, с реагентом антифризом, приготовленным по прототипу (патент RU 2550186, опубл. 10.05.2015), представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества антигололедного реагента в сравнении с прототипом

Наименование показателя	Значение показателя				
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Прототип
Температура застывания, °С	минус 75	минус 75	минус 75	минус 75	минус 55 – минус 64
Диаметр пятна износа, мм	0,46	0,42	0,38	0,48	0,54 – 0,72
Нагрузка сваривания, кгс	315	325	310	318	243 – 290
Краевой угол смачивания через 1с/5с, °	15,5/12,8	15,0/12,5	14,8/12,4	15,5/12,6	15,8/12,1 – 22,7/20,4
Прочность смерзания угля влажностью 9%, обработанного 1% антигололедного состава при температуре -40°С	не смерзается	не смерзается	не смерзается	не смерзается	не смерзается

По сравнению с прототипом (реагент антифриз согласно патенту RU 2550186) температура застывания разработанного антигололедного реагента снижена на 17,2%; диаметр пятна износа уменьшен на 11,1%; нагрузка сваривания увеличена на 6,9%; краевой угол смачивания уменьшен на 6,3/2,5%.

Таким образом, использование способа получения антигололедного реагента для транспортного оборудования, включающего щелочной сток производства капролактама и циклический полидиметилсилоксан, или диметилсилоксан, или гексаметилдисилоксан, или сополимер диметилсилоксана с дифенилсилоксаном, позволяет:

- снизить температуру застывания реагента;
- снизить диаметр пятна износа реагента;
- снизить краевой угол смачивания реагента;
- увеличить нагрузку сваривания реагента;
- снизить расход модифицирующих реагентов.

(57) Формула изобретения

1. Реагент против примерзания и прилипания вскрышных пород, угля, железной руды и прочих влажных сыпучих материалов к транспортному оборудованию, содержащий щелочной сток производства капролактама (ЩСПК), являющийся побочным продуктом производства капролактама и представляющий собой водный раствор натриевых солей кислых побочных продуктов воздушного окисления циклогексана, и добавку, отличающийся тем, что в качестве добавки содержит циклический полидиметилсилоксан в количестве 6,0 мас.%, или диметилсилоксан в количестве 9,0 мас.%, или гексаметилдисилоксан в количестве 8,0 мас.%, или сополимер диметилсилоксана с дифенилсилоксаном в количестве 6,0 мас.%.

2. Реагент по п.1, отличающийся тем, что он содержит в качестве добавки циклический полидиметилсилоксан при следующем соотношении компонентов, мас.%:

ЩСПК 94,0

циклический полидиметилсилоксан 6,0.

3. Реагент по п.1, отличающийся тем, что в качестве добавки он содержит диметилсилоксан при следующем соотношении компонентов, мас.%:

ЩСПК 91,0

диметилсилоксан 9,0.

4. Реагент по п.1, отличающийся тем, что в качестве добавки он содержит гексаметилдисилоксан при следующем соотношении компонентов, мас.%:

ЩСПК 92,0

гексаметилдисилоксан 8,0.

5. Реагент по п.1, отличающийся тем, что в качестве добавки он содержит сополимер диметилсилоксана с дифенилсилоксаном при соотношении мономеров 70:30 при следующем соотношении компонентов, мас.%:

ЩСПК 94,0

сополимер диметилсилоксана с дифенилсилоксаном 6,0.