

U N I V E R Z I T E T U B E O G R A D U
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

NOVI TEHNOLOŠKI POSTUPAK SINTEZE
CINK-DIAMILDITIOKARBAMATA
(ADITIV ZA TEČNA MAZIVA)

Beograd, 2015.

Vrsta tehničkog rešenja:	Novi tehnološki postupak M82
Autori tehničkog rešenja:	Aleksandar D. Marinković, Milutin M. Milosavljević, Ivana R. Popović, Jelena Rusmirović, Milica Rančić, Slobodan D. Petrović
Naziv tehničkog rešenja:	Novi tehnološki postupak sinteze cink-diamilditiokarbamata (aditiv za tečna maziva)
Za koga je tehničko rešenje rađeno:	U okviru inovacionog projekta "Razvoj novih tehnologija proizvodnje tionkarbamatnih kolektora", ev.br. 391-00-00027/2009-02/130 koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja; Razvojno-proizvodni centar "Interhem Company" i HI "Župa" Kruševac
Ko koristi rešenje:	Postupak je razvijen na laboratorijskom i industrijskom nivou i ima praktičnu primenu koja je realizovana u industrijskoj proizvodnji ditiokarbamata u pogonima HI "Župa" Kruševac
Godina izrade tehničkog rešenja:	2015.
Ko je prihvatio/primenjuje tehničko rešenje:	Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
Verifikacija rezultata:	Od strane recenzenata: 1. Dr Sandra Konstantinović, vanr. prof. Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Nišu 2. Dr Dušan Antonović, red. prof. TMF Univerziteta u Beogradu
Primena rezultata:	Razvoj ekoloških i ekonomsko opravdanih postupaka proizvodnje u hemijskoj industriji, a dobijeni proizvodi nalaze primenu kao aditivi (antioksidansi) za tečna maziva.

SADRŽAJ

1. OBLAST NA KOJU SE TEHNIČKO REŠENJE ODNOSI	4
2. OPIS SUŠTINE TEHNIČKOG PROBLEMA	4
3. STANJE TEHNIKE	4
4. SUŠTINA TEHNIČKOG REŠENJA	6
5. DETALJAN OPIS TEHNIČKOG REŠENJA	7
6. ZAKLJUČAK	17
7. LITERATURA	18

1. OBLAST NA KOJU SE TEHNIČKO REŠENJE ODNOSI

Tehničko rešenje predstavlja nov tehnološki postupak dobijanja cink-diamilditiokarbamata, aditiva za tečna maziva i pripada oblasti hemije i hemijske tehnologije.

2. OPIS SUŠTINE TEHNIČKOG PROBLEMA

Tehnički problemi koji nastaju tokom sinteze cink-diamilditiokarbamata vezani su za regeneraciju organskog rastvarača, konverziju reaktanata u proizvod i obezbeđivanje optimalnih uslova dve faze sinteze (nastajanje natrijumove soli diamil-ditiokarbaminske kiseline i jonsku izmenu natrijumovog jona cinkovim pomoću cink-sulfata u drugoj fazi) i izdvajanje dobijenog cink-diamilditiokarbamata pomoću odgovarajućeg rastvarača super vretenskog rafinata do finalnog proizvoda.

Nov postupak sinteze novog aditiva za tečna maziva cink-diamilditiokarbamata se zasniva na reakciji smeše diamilamina (20% di-n-pentil-amin, 18% di-2-metilbutil-amin, 62% 2-metilbutilpentil-amin), ugljen disulfida, natrijum-hidroksida i cink-sulfata i ekstrakciji nastalog proizvoda pomoću toluena kao rastvarača. Komercijalni proizvod predstavlja formulisani 50%-tni rastvor cink-diamilditiokarbamata u vretenskom ulju. U procesu sinteze komercijalnog proizvoda kao ekstrakciono sredstvo se upotrebljava vretensko ulje u odnosu 1:1, kako bi se dobio 50%-tni rastvor formulisano komercijalnog proizvoda.

3. STANJE TEHNIKE

Pregledom raspoložive literature napravljen je uvid u do sada sintetisane metalne soli ditiokarbaminske kiseline polazeći od oksida metala, sekundarnih amina i ugljendisulfida u prisustvu rastvarača koji daje azeotrop sa vodom, kao i niz različitih postupaka sinteze.

Opisan je laboratorijski postupak sinteze dialkil-ditiokarbamata cinka, olova, bakra, antimona i mangana (W. Spiess i sar., 1936). Polazni reaktanti su oksidi pomenutih metala visokog stepena čistoće, koji reaguju sa sekundarnim aminom gradeći kompleks u koji se dalje dodaje kap po kap ugljendisulfid, a reakcija se odigrava u rastvaraču koji sa vodom daje azeotrop. Postupak je ekonomski nerentabilan zbog velikog utroška toplotne energije, jer se reakciona smeša greje od 50 do 95 °C u trajanju do 12 časova. S druge strane, reakcija se odigrava vremenski dugo što znatno smanjuje proizvodnost reaktora.

Fungicidni preparat na bazi cink-etilenditiokarbamata amonijačnog kompleksa je sintetisan po datom postupku (M. Bergfeld i sar., 1989). Proces sinteze je ograničen na etilendiamin i alkildiamin, a polazna sirovina je cink-oksidi. Pored visokog stepena konverzije, preko 90%, ovaj postupak nije primenljiv kao analogija za sintezu cink-diamilditiokarbamata u industrijskim uslovima.

U radu autora A. G. Souza i saradnika predstavljen je postupak ispitivanja kinetike dekompozicije ditiokarbamata. Opisanim postupakom sinteze dobijaju se ditiokarbamati niskih koncentracija za analitička ispitivanja, tako da je postupak sa aspekta proizvodnosti reaktora, neprimenljiv za sintezu u industrijskim uslovima (A. G. Souza i sar., 2002).

R. Schubart i H. W. Engels (R. Schubart i H.W. Engels, 2003), opisuju postupak dobijanja cink-dialkilditiokarbamata u reakciji soli cinka i amina u struji inertnog gasa azota. Na dobijeni kompleks se, zatim deluje ugljendisulfidom u pogodnom rastvaraču koji sa vodom daje azeotrop (izopropilalkohol/voda), a nakon reakcije se rastvarač uklanja vakuum destilacijom. U slučaju sinteze sa višim alkilaminima koristi se emulgator pomoću koga se ostvaruje efikasniji kontakt reaktanata. Kao i predhodni, i ovaj postupak je nerentabilan za industrijsku sintezu.

A. V. Ivanov i saradnici daju rezultate spektroskopskih ispitivanja strukture nikal(II), cink(II) i bakar(II) kompleksa sa dibutil i di-izobutilditiokarbamatom. Opisani postupak sinteze navedenih jedinjenja predstavlja reakciju hlorida metala sa natrijumovim solima ditiokarbaminske kiseline, filtraciju dobijenih suspenzija i prekrystalizaciju proizvoda. U sintezi cink-diamilditiokarbamata se ne može primeniti operacija filtracije i prekrystalizacije zbog konzistencije jedinjenja (A. V. Ivanov i saradnici, 2005).

Autori H. S. Rathore i saradnici (H. S. Rathore i sar., 2007), opisuju postupak sinteze cink-dietilditiokarbamata, karakterizaciju i određivanje fungicidne aktivnosti. Postupak je praktično neprimenljiv za industrijsku sintezu iz razloga male proizvodnosti reaktora usled niskih koncentracija koje su definisane u fazi taloženja proizvoda.

U radu H. S. Rathore i saradnika (H. S. Rathore i sar., 2008.), prikazuje se postupak sinteze, karakterizacije i ispitivanja fungicidne aktivnosti bakar-ditiokarbamata, cink-ditiokarbamata, olovo-ditiokarbamata i kadmijum-ditiokarbamata. Postupak sinteze navedenih ditiokarbamata daje proizvode visokog stepena čistoće. Opisani postupak sinteze se ne može primeniti za sintezu cink-diamilditiokarbamata u industrijskim uslovima zbog velikog broja operacija prečišćavanja proizvoda, dugog vremena reagovanja i fizičko-hemijskih osobina primenjenog dietilamina, koji je rastvorljiv u vodi.

Urađena je optimizacija postupka sinteze dialkilditiokarbamata cinka i određena antioksidaciona aktivnost (A. D. Marinković i sar., 2008). U radu je dat pregled sintetisanih cink-dialkilditiokarbamata taloženjem pomoću rastvora cink-sulfata i natrijumovih soli dialkilditiokarbaminske kiseline. Sinteza se odvija u dve faze. U prvoj fazi reaguju amin, ugljendisulfid i natrijum-hidroksid, pri čemu nastaje natrijum-dialkilditiokarbamat. U drugoj fazi reakcije na rastvor cink-sulfata deluje se natrijum-dialkilditiokarbamatom, sintetisanim u prvoj fazi, u vodi kao rastvaraču, pri čemu nastaje cink-dialkilditiokarbamat. Nastali cink-dialkilditiokarbamat se izdvaja iz reakcione smeše ekstrakcijom u pogodnom rastvaraču u zavisnosti od toga da li se sintetiše koncentrat ili formulisani proizvod za komercijalnu upotrebu. Dobijeni rezultati su reproduktivni i postupak se može upotrebiti za industrijsku sintezu.

Autori S. Al-Mukhtar i M. Aghwan (Al-Mukhtar i M. Aghwan, 2013), u svom radu prikazuju rezultate spektroskopskih ispitivanja strukture natrijum-3-metoksipropilditiokarbamata. Opisan je i postupak sinteze navedenog jedinjenja iz 3-metoksipropilamina, natrijum hidroksida i karbondisulfida.

Pronalazak W. Dezhou i saradnika (W. Dezhou i sar.i, 2014), pripada oblasti pripreme organskih đubriva, a konkretno se odnosi na postupak za smanjenje aktivnosti jona teških primenom natrijum-dietilditiokarbamata tri hidrata. Korišćeni postupak može se primeniti i kad se radi o zagađenju zemljišta prisustvom više različitih teških metala.

U svom radu L. Changlong i saradnici (L. Changlong i sar., 2014), predstavljaju postupake sinteze i prečišćavanja telur-dietildithiokarbamata iz dietil-amina, telur-oksida i ugljen disulfida, pod kontrolisanim uslovima reakcije. Navedeni postupak znatno skraćuje proizvodni ciklus, smanjuje troškove proizvodnje, a zagađenje životne sredine je minimalno

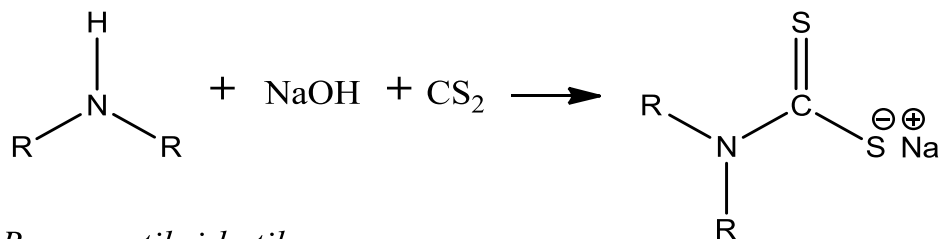
Urađena su istraživanja za nelinearne optički aktivne kristale cink-dietilditiokarbamat aluminijum-heksaborata, prikazujući metode njihove pripreme i primene (G. Yang i sar., 2011).

Cink-ditiokarbamat nalazi primenu u kompozicijama ulja za upotrebu u dizel i benzinskim motorima. Upravo za primenu u te svrhe, A. Gaston i saradnici opisuju postupke za sintezu cink-ditiokarbamata, koji sadrže nizove od 9 i više ugljenikovih atoma vezanih direktno za atom azota (A. Gaston i sar., 2012).

Ni u jednom od navedenih radova nije opisan postupak sinteze cink-diamilditiokarbamata reakcijom natrijumove soli diamilditiokarbaminske kiseline, sintetisane polazeći od smeše tri diamilamina (20% di-n-pentil-amin, 18% di-2-metilbutil-amin, 62% 2-metilbutilpentil-amin), ugljen-disulfida, natrijum-hidroksida i cink-sulfata, i ekstrakcijom nastalog proizvoda pomoću toluena kao rastvarača ili izdvajanje finalnog, komercijalnog proizvoda ekstrakcijom pomoću vretenskog ulja.

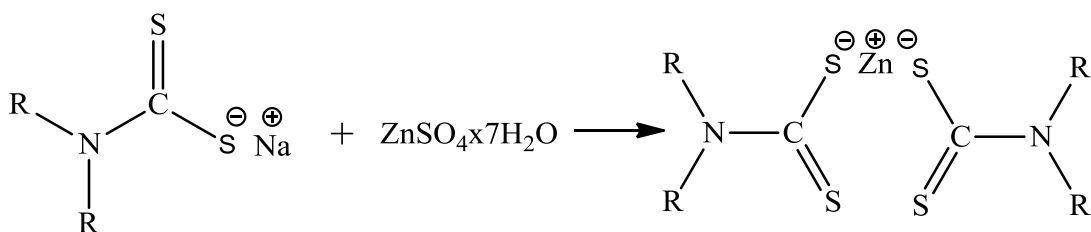
4. SUŠTINA TEHNIČKOG REŠENJA

Tehničko rešenje definiše dobijanje cink-diamilditiokarbamata kontinualnim postupkom koji je razvijen na laboratorijskom, a primenjen na industrijskom nivou proizvodnje i podrazumeva dobijanje proizvoda u dva stupnja. U prvom stupnju sintetiše se natrijumova so diamilditiokarbaminske kiseline iz smeše diamil-amina (20% di-n-pentil-amin, 18% di-2-metilbutil-amin, 62% 2-metilbutilpentil-amin), natrijum-hidroksida i ugljen disulfida prema opštenoj šemi reakcije prikazanoj na Slici 1.



Slika 1- Opšta šema reakcije dobijanja natrijumove soli diamilditiokarbaminske kiseline

Nakon toga, dobija se cink-diamilditiokarbamat u reakciji nastale soli i cink-sulfata heptahidrata prema reakcionoj šemi sa Slike 2.

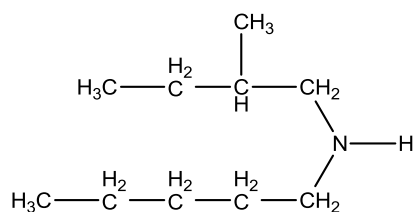


Slika 2-Opšta šema reakcije dobijanja cink-diamilditiokarbamata

Nakon završene reakcije, proizvod se izdvaja iz reakcione smeše pomoću toluena kao ekstrakcionog sredstva kada nastaje koncentrat, ili pomoću vretenskog ulja kada se dobija komercijalni proizvod kao 50%-tni rastvor cink-diamilditiokarbamata u vretenskom ulju. Prethodno pomenute supstance poznate su u literaturi ili se mogu industrijski vrlo jednostavno sintetisati, dok je formulisani proizvod originalan pronalazak i predstavlja konkurentan komercijalni proizvod.

5. DETALJAN OPIS TEHNIČKOG REŠENJA

Novim postupkom se natrijum-diamilditiokarbamat sintetise iz diamilaminske soli diamilditiokarbamatske kiseline reakcijom sa natrijum-hidroksidom (Slika 1). Amin reaguje sa ugljen disulfidom dajući aminsku so koja dalje reaguje sa natrijumhidroksidom stvarajući Na-diamilditiokarbamat. Neophodno je da se koristi dva puta veća količina amina gde pola količine amina reaguje stvarajući so, a druga polovina od prisutne količine ugljen-disulfida ostaje neprореagovana, a koja reaguje kada se doda natrijum-hidroksid. Na taj način, nastajanjem natrijumove soli diamilditiokarbamatske kiseline oslobađa se diamil-amin, koji dalje reaguje sa slobodnim ugljen-disulfidom i ponovo gradi aminsku so, čime se odvija kontinualan proces do



Molekulska formula: $C_{10}H_{23}N$

Gustina: $0,775 \text{ g/cm}^3$

Tačka ključanja: $193,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Molarna masa: $157,30 \text{ g/mol}$

Ugljen disulfid

Molekulska formula: CS_2

Izgled: Bezbojna tečnost, zagušljivog mirisa

Gustina: $1,261 \text{ g/cm}^3$

Tačka topljenja: $110,8 \text{ }^\circ\text{C}$

Tačka ključanja: $46,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Molarna masa: $76,14 \text{ g/mol}$

Rastvorljivost u vodi: $2,9 \text{ g/L}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)

CAS registarski broj: 75-15-0

Natrijum-hidroksid

Molekulska formula: $NaOH$

Izgled: Bela čvrsta supstanca

Gustina: $2,1 \text{ g/cm}^3$

Tačka topljenja: 318°C

Tačka ključanja: 1390°C

Molarna masa: $40,00 \text{ g/mol}$

Rastvorljivost u vodi: 111 g/100ml (20°C)

CAS registarski broj: 1310-73-2

Cink-sulfat heptahidrat

Molekulska formula: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Izgled: Bela praškasta supstanca bez mirisa

Gustina: $2,07 \text{ g/cm}^3$

Tačka topljenja: 100°C

Tačka ključanja: 280°C (razlaže se)

Molarna masa: $287,53 \text{ g/mol}$

Rastvorljivost u vodi: $96,5 \text{ g/100ml}$ (20°C)

CAS registarski broj: 7446-20-0

U eksperimentalnom delu ovog tehničkog rešenja predstavljene su sinteze koje su izvedene u cilju optimizacije postupka dobijanja cink-diamilditiokarbamata. Prva faza eksperimenta predstavlja sintezu natrijumove soli diamilditiokarbamatske kiseline. Druga faza eksperimenta predstavlja sintezu cink-diamilditiokarbamata. Opisani su postupci optimizacije sinteze cink-diamilditiokarbamata u odnosu na parametre procesa: vreme reakcije, temperatura i koncentracije reaktanata.

Metode karakterizacije proizvoda reakcije

Elementarni sastav sintetizovanih jedinjenja određen je na osnovu elementarne (C, H, N, S) analize korišćenjem aparata Vario III elemental analyzer. Njihova struktura je potvrđena na osnovu rezultata generisanih primene infracrvene spektroskopije (FTIR), ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije. FTIR spektri su snimani na FTIR BOMEM Hartmann & Braun aparatu. Podaci iz ^1H i ^{13}C NMR spektara, kao i IR spektara su u skladu sa podacima iz literature. ^1H i ^{13}C NMR spektri su snimani na Bruker AC 250 spektrometru na 250 MHz. Spektri su snimani na sobnoj temperaturi u deuterisanom dimetil sulfoksidu ($\text{DMSO}-d_6$). Hemijska pomeranja su izražena u *ppm* vrednostima izraženim u odnosu na tetrametilsilan kao interni standard u ^1H NMR spektrima i rezidualni signal rastvarača na 39,5 ppm ^{13}C NMR spektrima. Hemijska pomeranja su dodeljena na osnovu komplementarne analize rezultata upotrebom metoda DEPT-, dvodimenzionalne ^1H - ^{13}C korelacije HETCOR- i selektivnih INEPT eksperimenati dugog dometa. Određivanje koncentracije aktivnog metala je izvršeno primenom metode standardne titracije sa EDTA, nakon kontrolisane termičke destrukcije uzorka, ili primenom atomske apsorpcione spektroskopije na Perkin-Elmer 1100B aparatu. Sadržaj sumpora je određen primenom literaturne metode (V. Rekalić i O. Vitorović, 1987).

Laboratorijski postupak sinteze natrijum-diamilditiokarbamata

U trogri balon od 500 cm^3 , snabdeven magnetnom mešalicom i grejačem, povratnim kondenzatorom, termometrom i levkom za ukapavanje dodato je 50 cm^3 vode, a zatim $87,8\text{ cm}^3$ (0,41 mol) diamil-amina. Dok je reakciona smeša mešana, lagano je ukapavano $25,3\text{ cm}^3$ (0,41 mol) ugljen disulfida, pri čemu je uočen porast temperature. Ugljen disulfid je dodat u toku 30 min, pri čemu je temperatura održavana na $28\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$. Zatim je dodato $38,0\text{ cm}^3$ (0,41 mol) 40%-nog rastvora natrijum-hidroksida uz mešanje i održavanje temperature do $35\text{ }^\circ\text{C}$. Dodavanje natrijum-hidroksida je trajalo 30 min, a reakcija je završena kada potpuno nestane gornji organski sloj u reacionom balonu i nastane bledo žuti vodeni rastvor natrijum-diamilditiokarbamata. Reakciona smeša je prebačena na vakuum-uparivač i uparena do pojave žućkastih kristala. Sirovi proizvod je prekrystalisan iz benzena, određena je njegova temperatura topljenja, i okarakterisan je IR, NMR i MS spektrima. Procenat sintetskog natrijum-diamilditiokarbamata iznosi 98,5% a temperatura topljenja $196\text{ }^\circ\text{C}$.

U Tabeli 1 prikazani su rezultati dobijeni na osnovu eksperimenata sinteze natrijum-diamilditiokarbamata dobijenog pri različitim reakcionim vremenima.

Tabela 1 Zavisnost prinosa natrijum-diamilditiokarbamata od vremena reagovanja

Br. eksp.	Vreme, (h)	Prinos NaS_2CNR_2			Čistoća, (%)
		(g)	(mol)	(%)	
1	0.25	75.00	0.294	71.40	98.70
2	0.33	89.20	0.349	84.95	99.80
3	0.50	103.50	0.405	98.57	99.81
4	0.75	103.0	0.406	98.66	99.80

Temperatura reakcije 30 °C, Ekvimolarni odnos reaktiva 0,41 mol

Iz Tabele 1 se uočava da se najveći prinos, 98.66%, dobija tokom trajanja reakcije od 45 minuta (eksperiment 4). Na osnovu prikazanih rezultata u Tabeli 1, konstatovano je da je optimalno vreme tj. optimalan prinos i čistoća proizvoda dobijenog za vreme trajanja reakcije od 30 min (eksperiment 3) zbog neznatne razlike u prinosu proizvoda od 98.57% u odnosu na 98.66%, ali znatno kraće vreme (u odnosu na 45 minuta) bitno utiče na tehno-ekonomske pokazatelje procesa sinteze na poluindustrijskom i industrijskom nivou proizvodnje.

U Tabeli 2 predstavljeni su rezultati sinteza natrijum-diamilditiokarbamata koji oslikavaju uticaj temperature na prinos sintetisanog proizvoda.

Tabela 2 Zavisnost prinosa natrijum-diamilditiokarbamata od temperature

Br. eksp.	T, (°C)	Prinos NaS_2CNR_2			Čistoća, (%)
		(g)	(mol)	(%)	
1	20	64.03	0.215	52.40	86.02
2	25	100.20	0.368	89.51	93.80
3	30	103.82	0.406	98.69	99.82
4	35	103.80	0.406	98.69	99.81
5	40	102.60	0.401	97.53	99.82

Vreme reakcije 0,5 h; Ekvimolarni odnos reaktiva 0,41 mol

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 2, uočava se da je maksimalni prinos od 98,69% dobijen pri izvođenju reakcije na 30 do 35 °C. Pri nižim temperaturama prinos je znatno niži a i proizvod je manje čistoće. Nastajanje sporednih proizvoda, tritioarbonata, usled reakcije ugljen disulfida sa natrijum-hidroksidom je favorizovano na nižoj temperaturi. Povećanje temperature preko 35°C nije razmatrano zbog tretiranja lako isparljivih i zapaljivih reaktiva, s obzirom da tretman reakcione smeše na povišenoj temperaturi nakon 2 sata odigravanja reakcije nije doprineo povećanju prinosa.

U Tabeli 3 prikazani su rezultati ispitivanja zavisnosti prinosa sintetisanog natrijum-diamilditiokarbamata od koncentracije reaktiva.

Tabela 3. Zavisnost prinosa natrijum-diamilditiokarbamata od koncentracije reaktiva

Br. eksp.	AMIN		CS ₂		NaOH		Prinos (%)	Čistoća a.m (%)
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)		
1	68.00	0.41	31.93	0,41	51.47	0.41	98.50	99.82
2	72.97	0.44	34.26	0,44	51.47	0.41	90.02	93.20
3	72.97	0.44	31.93	0.41	51.47	0.41	98.52	99.80

Vreme reakcije 0,5 h; Temperatura 30 °C

Iz Tabele 3 može se uočiti da se optimalan prinos od 98,50% postiže pri ekvimolarnom odnosu reaktiva. Povećanje koncentracije amina ili disulfida ne vodi povećanju prinosa, već su, u tom slučaju, favorizovane reakcije nastajanja sporednih proizvoda, što utiče na dobijanje proizvoda manje čistoće, a zahteva komplikovanje i ekonomski neisplativije postupke prečišćavanja.

Struktura natrijum-diamilditiokarbamata je određena UV, MS i FTIR metodom. Ultravioletni spektar 1×10^{-5} M rastvora natrijum-diamilditiokarbamata u metanolu ima apsolutni maksimum na 287 nm. IR spektar daje sledeće karakteristicne trake: 3414 cm^{-1} (vibracije istezanja sekundarnog amida), 2965 cm^{-1} (simetrične i asimetrične vibracije istezanja CH_3 grupe), 2926 cm^{-1} (asimetrične i simetricne vibracije savijanja metilenske grupe), 1436 cm^{-1} i 1367 cm^{-1} (asimetrična vibracija savijanja metil grupe), 1640 cm^{-1} i 1620 cm^{-1} (amidna traka I i amidna traka II), 1152 cm^{-1} (C=S vibracije istezanja), 1040 cm^{-1} (C-N vibracije istezanja), 978 cm^{-1} i 902 cm^{-1} (C-S vibracije istezanja), 667 cm^{-1} (C(S)S-vibracije istezanja). Maseni spektar natrijum-diamilditiokarbamata daje sledeće fragmente (m/e): 255; 232; 76; 156 i 71.

Laboratorijski postupak sinteze cink-diamilditikarbamata

Cink-diamilditiokarbamat je sintetisan dejstvom cink-sulfata na prethodno sintetisani natrijum-diamilditiokarbamat prema sledećem optimalnom postupku:

U balon od 500 cm^3 dodato je 100 cm^3 vode i $29,5 \text{ cm}^3$ (0.07 mol) 50% rastvora cink-sulfata. Reakciona smeša se zagreva na $50 \text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega se dodaje $96,8 \text{ cm}^3$ (0,14 mol) 36,5% vodeni rastvor natrijum-diamildithiokarbamata pomoću levka za ukapavanje toku 30 min. Po završenom dodavanju natrijum-diamildithiokarbamata, reakciona smeša se zagreva na $65 \text{ }^\circ\text{C}$ i nakon dodatka 100 cm^3 toluena, nastavlja sa mešanjem dobijene emulzije narednih 15 minuta. Gornji toluenski sloj se odvaja pomoću levka za odvajanje, ispira dva puta destilovanom vodom i suši pomoću anhidrovanog natrijum-sulfata. Posle uklanjanja toluena na vakuum-uparivaču, dobijeno je 98% čistog proizvoda (99,2%) cink-diamildithiokarbamata temperature topljenja $80\text{--}85 \text{ }^\circ\text{C}$.

Vršene su probe sinteze cink-diamilditiokarbamata kao 5%, 8%, 15%, 25%-ne vodene suspenzije, a temperatura je varirana od $20 \text{ }^\circ\text{C}$ do $70 \text{ }^\circ\text{C}$. U Tabeli 4 predstavljeni su rezultati

dobijeni ispitivanjem zavisnosti prinosa sintetisanog proizvoda od koncentracije reaktanata (procenata suspenzije) i temperature reakcije.

Tabela 4. Zavisnost prinosa cink-diamilditiokarbamata od koncentracije i temperature

Br eksp..	Suspe nzija (%)	Prinos (%)			
		t=20 °C	t=40 °C	t=50 °C	t=70 °C
1	5	40.20	46.00	83.00	83.30
2	8	42.00	79.32	89.50	80.20
3	15	89.00	90.50	98.00	98.08
4	25	63.00	70.21	86.00	79.06

Vreme reakcije 0.5 h

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4, može se zaključiti da se najveći prinos od 98% postiže ako se vrši sinteza u kojoj nastaje cink-diamilditiokarbamat kao 15%-na suspenzija na 50 °C.

Analiza sadržaja čistog cink-diamilditiokarbamata urađena je na atomskom-apsorpcionom spektrofotometru određivanjem sadržaja cinka i sumpora. Struktura sintetisanog cink-diamilditiokarbamata potvrđena je UV, MS i IR spektroskopskim metodama.

Procenat sumpora u sintetisanim proizvodima se kreće od 12.0% do 12.9% a cinka od 6.15% do 6.40%, što odgovara čistoći ispitivanog jedinjenja dobijene na osnovu elementarne analize i snimljenih NMR spektara. Ultravioletni spektar rastvora cink-diamilditiokarbamata u metanolu koncentracije 1×10^{-5} M pokazuje apsorpcioni maksimum na 396.2 nm. IR spektar ima sledeće karakteristične trake: 3412 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , 902 cm^{-1} , 6 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 665 cm^{-1} . Maseni spektar cink-diamilditiokarbamata daje sledeće fragmente (m/e): 529; 232; 76; 156 i 71.

Inhibicija oksidacije motornog ulja

Aparatura za autooksidaciju i opšte eksperimentalne tehnike su adekvatno opisane u prethodnim radovima koji se bave inhibicijom fenolima (J. A. Howard i sar., 1965) i aminima (I. T. Brownlie i sar., 1967) i određivanjem konstanti brzine reakcije autooksidacije ugljovodonika (C. E. Boozer i sar., 1955). Proces autooksidacije je iniciran termičkom dekompozicijom α, α' -azo-bis-izobutironitrila (AIBN) na 50 °C. Brzine lanca inicijacije su određene metodom indukcionog perioda (C. E. Boozer i sar., 1955) uz upotrebu 2,6-di-terc-butil-4-metoksifenola kao inhibitora. Ugljovodonični supstrat i rastvarači su pažljivo prečišćeni stardandnim procedurama. Najveće poteškoće kao nečistoće pričinjavaju sporedni hidroperoksidi i uklonjeni su destilacijom i/ili filtriranjem kroz bazni aluminijum-oksidi.

Kinetika eksperimenata elektronske paramagnetne rezonance

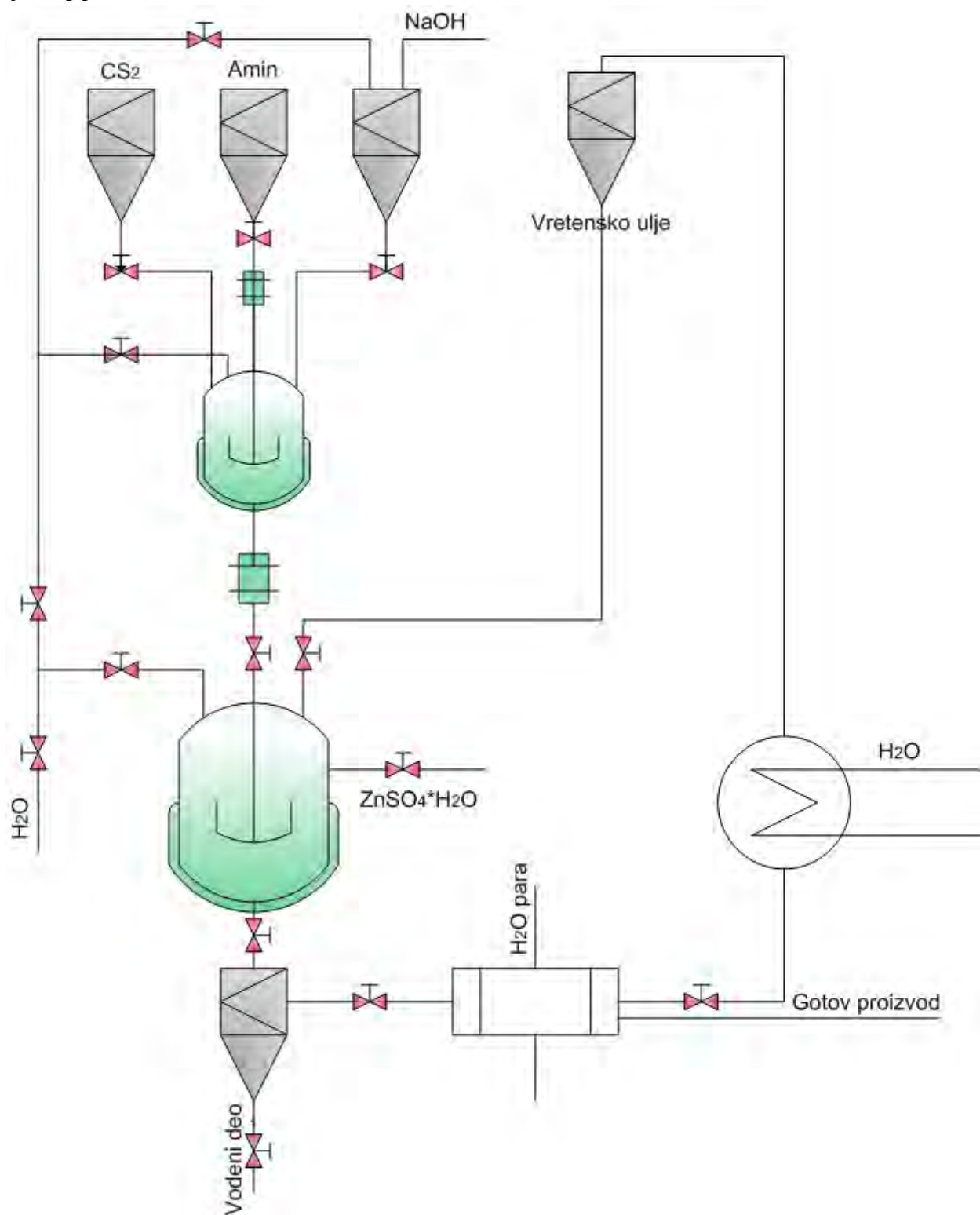
Terc-butilperoksi radikali su generisani direktno u šupljini Varian E-3 e.p.r. spektrometra na temperaturama u opsegu od 0 do $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Radikali se formiraju fotolizom di-terc-butilperoksida u struji zasićenog izo-butana. Raspadanje radikala usled prekida iradijacije je praćeno već opisanom metodom (K. Adamic i sar., 1971). U odsustvu hvatača za peroksi radikale, 1-butilperoksi radikal podleže bimolekulskom raspadu, ali u prisustvu dovoljne koncentracije hvatača raspad je prvog reda. Konstante brzina reakcije peroksi radikala sa inhibitorom su izračunate iz izmerenih brzina raspada radikala i koncentracija inhibitora.

Sinteza cink-diamilditiokarbamata na industrijskom nivou

Šema tehnološkog postupka dobijanja cink-diamilditiokarbamata na industrijskom postrojenju prikazana je na Slici 2. Reakcija sinteze cink-diamilditiokarbamata se izvodi u reaktoru od $1,5\text{ m}^3$ (B) uz prethodnu sintezu natrijumove soli diamilditiokarbaminske kiseline u reaktoru od $0,75\text{ m}^3$ (A) sa pratećom opremom: dozirni sudovi, sistem za transport fluida, reaktanata i proizvoda, sistem za hlađenje i grejanje procesnih fluida i smeša i merno-regulaciona oprema.

Sinteza cink-diamilditiokarbamata, prema optimalnom postupku sinteze, započeta je u reaktoru A dodatkom 150 dm^3 vode i $263,4\text{ dm}^3$ ($1,32\text{ kmol}$) smeše diamil-amina (20% di-n-pentil-amin, 18% di-2-metilbutil-amin, 62% 2-metil-butilpentil-amin). Uključeno je mešanje i započeto je sa laganim dodavanjem $75,9\text{ dm}^3$ ($1,23\text{ kmol}$) ugljen disulfida, pri čemu temperatura raste. Dodavanje ugljendisulfida trajalo je 0,5 asova uz održavanje temperature od $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zatim je dodato 114 dm^3 ($1,23\text{ kmol}$) rastvor natrijum-hidroksida uz mešanje i održavanje temperature do $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dodavanje natrijum-hidroksida je trajalo 0,5 asova, a reakcija je završena kada potpuno nestane gornji organski sloj u reakcionom balonu i pojavi se bleđi vodenii rastvor natrijum-diamilditiokarbamata. Opisanom procedurom dobija se 900 kg ($1,23\text{ kmol}$) 35%-tnog vodenog rastvora natrijum-diamilditiokarbamata. Reakcija je nastavljena u reaktoru B gde je dozirano 300 dm^3 vode uz zagrevanje na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uz prisutno mešanje, dodato je $88,5\text{ dm}^3$ ($0,21\text{ kmol}$) 50%-nog rastvora cink-sulfata heptahidrata i započeto je lagano sa dodavanjem prethodno sintetisanog natrijum-diamilditiokarbamata. Dodato je $290,4\text{ cm}^3$ ($0,42\text{ kmol}$) 36,5%-tnog rastvora natrijum-diamilditiokarbamata uz održavanje temperature od $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku 0,5 časova. Kada je završeno dodavanje natrijum-diamilditiokarbamata, reakciona smeša se zagreva na $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodaje 120 kg vretenskog ulja uz mešanje u toku 15 minuta, a zatim prebacu u sud za odvajanje (separator). Odvojen je gornji organski sloj rastvora cink-diamilditiokarbamata u vretenskom ulju. Prinos sintetskog cink-diamilditiokarbamata komercijalnog proizvoda iznosi 98%, procenat sumpora 12,4%, a cinka 6,3%. Procenat sumpora u sintetisanom

proizvodu se kreće od 12,0% do 12,9%, a cinka od 6,15% do 6,40%, što odgovara sadržaju komercijalnog proizvoda.



Slika 3- Šema tehnološkog postupka dobijanja cink-diamilditiokarbamata na

Rezultati određivanja inhibitorске aktivnosti cink-dialkilditiokarbamata i poredenje sa komercijalnim proizvodima

Brzina reakcije inhibicije cink-dialkilditiokarbamatom, autooksidacije cikloheksena i stirena inicirane pomoću AIBN, je praćena pomoću standardnog metoda (J. A. Howard i sar., 1965., I. T. Brownlie i sar., 1967., C. E. Boozer i sar., 1955., K. Adamic i sar., 1971). Početna brzina oksidacije je data sledećom jednačinom:

$$\left[\frac{-d[O_2]}{dt} \right]_0 = \frac{k_p [RH]_0 R_i}{nk_{inh} [A]_0}$$

gde je: RH_0 - koncentracija monomera, A_0 - koncentracija inhibitora, R_i - koncentracija AIBN, k_p - literaturna vrednost (98 za stiren (J. A. Howard i sar., 1965) i 12 za cikloheksen (J. A. Howard i sar., 1966), i n je broj peroksi radikala koje svaki molekul A uhvati, dok se 0 odnosi na početne koncentracije. Korišćenjem uobičajenog metoda induktionog perioda (C. E. Boozer i sar., 1955), dobijeno je $n \approx 1$ za AIBN iniciranu oksidaciju. Izraz za početnu brzinu oksidacije može biti transformisan u sledeći:

$$\frac{[RH]_0 R_i}{[A]_0 (-d[O_2]/dt)_0} = \frac{nk_{inh}}{k_p}$$

koji je korišćen za grafičko izračunavanje brzina konstanti inhibicije, koje su predstavljeni u Tabeli 5.

Tabela 5. Konstante brzina inhibicije ($10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) za cink-dialkilditiokarbamat

Jedinjenje/substrat	metil	etil	propil	butil	amil
stiren	9.1	9.6	8.4	4.5	5.5
cikloheksen	8.2	7.8	6.6	5.6	6.2

Ne postoji eksperimentalni dokaz koji upućuje na to da peroksidni radikali na atomu sumpora reaguju sa organosumpornim jedinjenjima (J. A. Howard i sar., 1971). Osim toga, disulfid, [(i-PrO),PS], (A. J. Burn i sar., 1966), ili estri strukture (RO)P(S)SR, npr. O,O'-diizopropil-S-metiltionofosfat ne inhibiraju autooksidaciju ili reaguju sa terc-butilperoksi radikalima na niskim temperaturama (A. J. Burn i sar., 1966). Stoga, najverovatnije je da se reakcija cink-dialkilditiokarbamata sa peroksi radikalima dešava pre na metalnom centru nego na sumporu. Osim toga, na osnovu opadanja konstanti brzina za više sterno zaštićeni centralni atom, može se zaključiti da, ne samo da je prenos elektrona ograničavajući stupanj, već i da neki drugi faktori određuju stepen prenosa elektrona, ali više informacija se može dobiti iz mehanističkog i

kinetičkog proučavanja date reakcije. Nasuprot tome, za inhibiciju inicirane oksidacije pomoću AIBN za skvalen na 60 °C, redosled inhibitorске aktivnosti je sledeći: ditiofosfat > ksantat > ditiokarbamat (M. Kametami i sar., 1979), a za inhibiciju tetralina na 50°, ditiokarbamat > ditiofosfat (J. D. Holdsworth i sar., 1964). Teškoće koje se sreću prilikom dobijanja reproduktivnih podataka primenjenim ekperimentalnim metodama su jedan od razloga za ovaj nedosledan redosled reaktivnosti. Međutim, može biti prihvatljivo da peroksi radikali reaguju sa kompleksima cinka na metalnom centru, pa ekperimentalni rezultati prikazani u ovom tehničkom rešenju ne omogućavaju pravljenje razlike između različito kontrolisanih brzina reakcija. Efikasniji hvatači peroksi radikala su jedinjenja koja mogu lakše dati elektron elektrofilnoj vrsti (radikalu), koja mogu stvarati stabilne vrste i sprečiti dalji prenos elektrona (radikalски propagirana reakcija). Proučavana jedinjenja pokazuju ne samo da elektron-donorski efekat alkilnog niza može povećati predaju elektrona, već da i sterne smetnje utiču na aktivnost, pri čemu su aktivnija sterne manje zaštićena jedinjenja.

6. ZAKLJUČAK

Industrijski kontinualni tehnološki postupak za dobijanje cink-diamilditiokarbamata, aditiva za tečna maziva, razvijen je na osnovu objavljenih rezultata i sopstvenih ispitivanja optimizacije sinteze cink-diamilditiokarbamata i ispitivanja uticaja koncentracije reaktanata, temperature i vremena reakcije na laboratorijskom nivou.

Prednosti dobijanja cink-diamilditiokarbamata primenom ovako opisanog industrijskog postupka ogledaju se u:

- upotrebi vode kao rastvarača;
- upotrebi vretenskog ulja, koje je ujedno i rastvarač tj. ekstrakciono sredstvo, čime je izbegnuta operacija ekstrakcije aktivne materije i naknadno rastvaranje prilikom formulacije gotovog preparata;
- kratkom trajanju reakcije sinteze natrijum-diamilditiokarbamata, koje se odigrava u rasponu od 0,25 časova do 0,75 časova, najpovoljnije 0,5 časova, a trajanje reakcije dobijanja finalnog proizvoda cink-diamilditiokarbamata i ekstrakcije je 0,5 časova.

7. LITERATURA

A. D. Marinković, M. Milosavljević, D. Milenković, G. Ivanović, *The optimization of zinc dialkyldithiocarbamates synthesis and determination of their antioxidant activity*, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly (CI&CEQ), Vol. 14 (2008) 4, str. 251-255, ISSN 1451-9372.

A. G. Souza, M. M. Olivera, I. M. Santos, M. M. Conceicao, L. M. Nunes i J. C. Machado, *Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Dialkyldithiocarbamates Chelates of Indium(III)*, Journal of Thermal Analysis and Colorimetry, Vol. 67 (2002) 2, str. 359-363, ISSN: 1388-6150.

A. V. Ivanov, E. V. Korneeva, A. V. Gerasimenko i W. Forsling, *Structural Organization of Nickel(II), Zinc(II), and Copper(II) Complexes with Diisobutyldithiocarbamate: EPR, ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR, and X-Ray Diffraction Studies*, Russian Journal of Coordination Chemistry, Vol. 31 (2005) 10, str. 695-707, ISSN: 1070-3284.

H. S. Rathore, G. Varshney, S. C. Majumdar and M. T. Saleh, *Synthesis, characterization and fungicidal activity of zinc diethyldithiocarbamate and phosphate*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 90 (2007) 3, str. 681–686, ISSN: 1388-6150.

H. S. Rathore, K. Ishratullah, C. Varshney, G. Varshney, S. C. Majumdar, *Fungicidal and bactericidal activity of metal diethyldithiocarbamate fungicides*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 94 (2008) 1, str. 75–81, ISSN: 1388-6150.

M. Bergfeld, L. Eisenhuth, *Process for synthesizing an ammonia complex of zinc bisdithiocarbamate*, US 4831171 (1989), Akzo N.V., Arnhem, Netherlands.

R. Schubart, H.-W. Engels, *Reacting a zinc compound, secondary amine and carbon disulfide*, US 6534675 (2003), Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen.

W. Spiess, R. Himmelreich, *Diarylnitrones*, US 4859789 (1989), General Electric Company, Schenectady, NY.

S. Al-Mukhtar, M. Aghwan, *Synthesis and Characterization of 3-Methoxypropyldithiocarbamate Complexes with Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) and Their Adducts with Nitrogen Base Ligands*, Rafidain Journal of Science, Vol. 24 (2013) 4, str. 50-59, ISSN: 16089391.

- W. Dezhou, L. W. Gang, Y. Peiyue, G. Huiliang, M. Jinyue, *Method for reducing activity of heavy metal ions in excrements of livestock by adding sodium diethyldithiocarbamate trihydrate*, CN 104016730 (2014), Northeastern University.
- L. Changlong, L. Tiezheng, T. Peiyun, G. Yuan, *Tellurium diethyldithiocarbamate preparation method*, CN 103910665 (2014), Vital materials co., limited.
- G. Yang, J. Zhou, *Non-linear optical crystals, zinc diethyldithiocarbamate aluminum hexaborate and preparation method and application thereof*, CN 102191559 (2011), Fujian Institute Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences.
- A. Gaston, C. Francis, C. Kevin, *Zinc dithiocarbamate lubricating oil additives*, US 2012258896 (2012), R.T. Vanderbilt Company, Inc.
- V. Rekalić, O. Vitorović, *Analitička ispitivanja u tehnološkoj proizvodnji*, TMF Beograd (1987) pp. 67-69.
- J. A. Howard, K. U. Ingold, *The kinetics of the inhibited autoxidation of tetralin. II* Canadian Journal of Chemistry, Vol 43 (1965), str. 2724-2725, ISSN: 0008-4042.
- I. T. Brownlie, K. U. Ingold, *The inhibited autoxidation of styrene. Part VII. Inhibition by nitroxides and hydroxylamines*, Canadian Journal of Chemistry, Vol 45 (1967), str. 2427-2429, ISSN: 0008-4042.
- C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *Air Oxidation of Hydrocarbons.¹ II. The Stoichiometry and Fate of Inhibitors in Benzene and Chlorobenzene*, Journal of American Chemical Society, Vol 77 (1955), str. 3233-3237, ISSN: 0002-7863.
- K. Adamic, D. F. Bowman, T. Gillan, K. U. Ingold, *Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. I. Self-reactions of diethyl nitroxide radicals*, Journal of American Chemical Society, Vol 93 (1971), str. 902-908, ISSN: 0002-7863.
- J.A. Howard, K.U. Ingold, *Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation: I. Styrene* Canadian Journal of Chemistry, Vol 43 (1965), str. 2729-, ISSN: 0008-4042
- J.A. Howard, K.U. Ingold, *Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation: IV. Tetralin, cyclohexene, diphenylmethane, ethylbenzene, and allylbenzene*, Canadian Journal of Chemistry, Vol 44 (1966), str. 1119-1130, ISSN: 0008-4042.
- J. A. Howard, S. Korcek, *Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. Part XX. Oxidation of Some Organic Sulfides*, Canadian Journal of Chemistry, Vol 49 (1971), str. 2178-2182, ISSN: 0008-4042.

A. J. Burn, *The mechanism of the antioxidant action of zinc dialkyl dithiophosphates*, Tetrahedron, Vol 22 (1966), str. 2153-2161, ISSN: 0040-4020.

J. D. Holdsworth, G. Scott, D. Williams, Mechanisms of antioxidant action: sulphur-containing antioxidant, *Journal of Chemical Society* (1964), str. 4692-4699, ISSN: 0368-1769.

Реализовани патенти / патентне пријаве						
Ред. број	Назив патената/ патентна пријава	Аутори	Број патента/ патентне пријаве	Назив производа/ технологије/ метода	Производ на тржиш датум	Фирма реализатор / носилац патената
1	Индикатор за семиквантитативно одређивање воде у органским растварачима и бензину, смеша за индикаторе и поступак примене	С.Д. Петровић	П-300/94 24.5.1994.год.	Бензин-тестер 101 октан	1994 год.	Кроник- Београд
2	Пластични привредни експлозивни на бази течних полиуретанских везива	М. Благојевић, В. Стеванчевић, С.Д. Петровић	П-144/95 3.3.1995	Пластични полиуретанс експлозив	1995 год.	Полиекс-Беране
3	Поступак добијања пластичног привредног експлозива и производ добијен тим поступком	С.Д. Петровић, М. Благојевић В. Стеванчевић	П-156/95 8.3.1995	Пластични привредни експлозив	1996 год	Трајал-Крушевац
4	Вајарска маса за обликовање	М. Благојевић, С.Д. Петровић	П-444/95 20.06.1995	Беолин	1995 год.	Биосфера- Београд
5	Нови поступак добијања високомолекуларне карбоксиметилцелулозе	Љ. Спасојевић, Љ. Мајданац, В. Нешовић, З.Галовић, С.Петровић	П-113/96 26.02.1996	Луцел-МВ	1996 год	Милан-Благојевић- Лучани
6	Ефервесцентна фармацевтска дозирана форма естара и соли естара 6-α метилпреднизолон сукцината, поступак за њено добијање и примену	Б. Палуровић, Б. Ступар, Љ. Соломон, С.Д.Петровић,	П-235/02 29.03.2002.	Лемод-сол	2002 год	Хемофарм- Вршац
7	Поступак за добијање препарата на бази ензима мукополисахаридазе за редукцију целулита	С. Голић, Р. Павков, С.Д.Петровић	П 50184 24.02.2009	Thiomucase- антицелулит гел	2002 год	Хемофарм- Вршац
8	Поступак за добијање обогаћене ноћне креме за третман зреле коже	С. Голић, Р. Павков, С.Д.Петровић	П- 724/02 25.9.2002	обогачена ноћна крема	2002 год	Хемофарм- Вршац
9	Поступак за добијање препарата дневне креме на бази биоактивних компоненти које се користе у третману зреле коже	С. Голић, Р. Павков, С.Д.Петровић	П-725/02 25.9.2002.	дневна крема	2002 год	Хемофарм- Вршац

Реализовани патенти /патентне пријаве						
Ред број	Назив патената/ патентна пријава	Аутори	Број патента/ патентне пријаве	Назив производа/ технологије/ метода	Производ на тржиш датум	Фирма реализатор / носилац патената
10	Производ на бази липозома са инкапсулираним клиндамицином за третман младалачких акни и поступак за његово добијање	С. Голић, Н.Николић, З.Болтић Б.Бугарски, Р. Павков, С.Д.Петровић	П- 723/02 25.9.2002	Clindasome крема	2003 год	Хемофарм- Вршац
11	Поступак за добијање препарата хранљива ноћна крема на бази екстра комбинације ензима, витамина и провитамина	С. Голић, Р. Павков, С.Д.Петровић	П- 253/03 03.04.2003.	Хранљива ноћна крема	2003 год	Хемофарм- Вршац
12	Поступак за добијање препарата суперхидрантна дневна крема на бази комбинације ензима, витамина и провитамина	С. Голић, Р. Павков, С.Д.Петровић	П- 254/03 03.04.2003.	Суперхидрантна дневна крема	2003 год	Хемофарм- Вршац
13	Фармацеутски комплет не-фиксних комбинација таблета АСЕ инхибитора и не-тиазидног диуретика у лечењу хипертензије	Б.Палуровић, В.Пејановић, Б.Ступар, С.Петровић, С.Соломун, Љ.Соломун, С.Вираг	П-2005/0091 1.2.2005.	Enzix	2004 год	Хемофарм- Вршац
14	Поступак добијања фунгицидног препарата за заштиту биља на бази бакар (II)- хидроксида	Б.Петровић, М.Петровић, Р.Граховац, К.Срнка, О.Коларов, С.Д.Петровић	П-2006/0561 10.10.2006	Фунгохем SC	2007 год	Хеомет- Бачки Петровац
15	Нови поступак за синтезу N-алкил и N,N-диалкил-О-алкилтионкарбаматних колектора	М. Милосављевић, А.Д.Маринковић, М.Маринковић, А.Ћирић, С.Д.Петровић	П-2007/0004 4. 1.2007	Selkol-1981	2007 год	ХИ "Жупа" а.д., Крушевац
16	Нови поступак синтезе цинк-дамилдитиокарбамата	М.Милосављевић, А.Д.Маринковић, Д.М.Миленковић, М.Маринковић, С.Д.Петровић	П-2009/ 17.12.2009	Адитив-Zn	2009 год	ХИ "Жупа" а.д., Крушевац
17	Нови поступак синтезе пропил и бутил тионкарбаматних флотореагенаса	М.Милосављевић, А.Д.Маринковић, С.Д.Петровић	П-2009/0556 17.12.2009	Пропил-ксантогенат Бутил-ксантогенат	2010 год	ХИ "Жупа" а.д., Крушевац

Реализовани патенти / патентне пријаве						
Ред број	Назив патената/ патентна пријава	Аутори	Број патента/ патентне пријаве	Назив производа/ технологије/ метода	Производ на тржиш датум	Фирма реализатор / носилац патената
18	Нови поступак за синтезу фталатних пластификатора	М.Маринковић, А.Д.Маринковић, М.Милосављевић, А.Ћирић, С.Д.Петровић	П-2007/0005 4.1.2007.	Интерпласт BF	2007 год	Интерхем- Београд
19	Поступак стабилизовања индивидуалног супстрата за спектроскопско одређивање малигнитета и нова дијагностичка метода	М.Аврамов Ивић, С.Д.Петровић	П-877/01 12.12.2001 П-50113 19.11.2008	Скрининг UV/VIS спектроскопска метода за диференцијалну дијагностику малигних обољења	2001 год	Хемофарм- Вршац Институт за онкологију Сремска Каменица ВМА-Београд
20	Диклофенак стик и поступак за његово добијање	Б.Палуровић, Д.Мијин, М.Благојевић, С.Д.Петровић	П-1160/04 30.12.2004	Диклофенак стик	2005 год	Хемофарм- Вршац
21	Поступак добијања нове фунгицидне суспензије на бази бакра	Б.Петровић, М.Петровић, О.Коларов, К.Срнка, С.Д.Петровић	П-2006/0562 10.10.2006	Плаво уље	2006 год	Хеомет- Бачки Петровац
22	Развој нових на ваздуху сушених маса за обликовање и вајање побољшаних механичких карактеристика	М.Благојевић, А.Маринковић, С.Петровић	П-2008/0289 30.06.2008 и П-2010/0161 12.04.2010	Пластичне масе- китови за заптивање у грађевинарству	2010 год	PurPur Technology Београд
23	Поступак за производњу маса за обликовање и вајање побољшаних механичких карактеристика сушених на ваздуху	М.Благојевић, А.Маринковић, С.Петровић	П-2010/0160 12.04.2010.	Claydo-маса за обликовање и вајање	2009 год	PurPur Technology Београд
24	Нови поступак третмана отпадне воде у процесу производње тетраметилтиурам моносулфида	Ј. Русмировић, А. Маринковић, И. Поповић, С. Поповић, М. Милосављевић	П-2014/0291 3.06.2014.	Нови поступак третмана отпадних вода	2011 год	ХИ "Жупа" а.д., Крушевац
25	Поступак добијања вишенаменског гела за негу коже мале деце	С.С. Петровић, Н.Д.Петровић, С.Д. Петровић	П-2015/0646	Вишенаменски гел за негу коже мале деце	2015 год	БИОСС, Београд
26	Поступак за добијање комплексног венотоничног гела матрикс са антиинфламаторним, аналгетским и адстрингентним особинама	С.С. Петровић, Н.Д.Петровић, С.Д. Петровић	П-2015/0647	Комплексни венотонични гел матрикс	2015 год	БИОСС, Београд



ICEPEC ASBL

Institut Communautaire Européen pour la Promotion
des Entreprises Commerciales

Lors de la réunion de ce 16 novembre 2005, le Conseil d'administration de l'ICEPEC a nommé Prof. Dr. Slobodan PETROVIC, Président du Comité pour les questions de base de données concernant les brevets et leurs transferts internationaux pour une période de 4 ans.

Fait à Bruxelles, le 16/11/2005

Chang Leng Marie

Dudushkin Serge

Manigodic Milenko