

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034738**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.16

(21) Номер заявки
201800302

(22) Дата подачи заявки
2018.01.12

(51) Int. Cl. **C10M 133/46** (2006.01)
C07D 233/06 (2006.01)
C07D 233/16 (2006.01)

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ 2-ГИДРОКСИ-3-(МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛ)-5-МЕТИЛБЕНЗИЛАМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОВ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТОВ МОТОРНОГО МАСЛА М-8**

(31) **a20170080**

(32) **2017.05.11**

(33) **AZ**

(43) **2018.12.28**

(96) **2018/002 (AZ) 2018.01.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАДЕМИКА Ю.
МАМЕДАЛИЕВА, НАН
АЗЕРБАЙДЖАНА (AZ)**

(72) Изобретатель:

**Агамалиев Заур Забил оглы,
Мехтизаде Роя Азизага кызы, Расулов
Чингиз Княз оглы, Джафарова Рена
Алекпер кызы, Юсифов Юсиф Гамид
оглы, Мамедов Фахраддин Фарман
оглы (AZ)**

(74) Представитель:

Касум-заде Э.А. (AZ)

(56) **RU-C2-2464301
EP-B1-2209762**

(57) Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно к синтезу циклоалкилфенолов, содержащих имидазолин, и их применению в качестве антиоксиданта для моторного масла М-8. Поставленная задача решается синтезом на основе промышленного продукта антиоксиданта, содержащего в составе алкилимидазолин, для обеспечения долгосрочной стабильности показателей качества моторного масла М-8 и увеличении ассортимента антиоксидантов. Наличие фрагментов циклоалкила и нонилимидазолина в составе структур рекомендуемых антиоксидантов ускоряет их растворимость в маслах и в результате улучшает его показатели качества: при добавлении рекомендуемых антиоксидантов к моторному маслу М-8, после 20-часового окисления при температуре 200°C количество осадка составляет 0.34-0.40%, а нарастание вязкости 13.11-14.57%.

B1

034738

034738

B1

Описание изобретения

Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно к синтезу циклоалкилфенолов, содержащих имидазолин, и их применению в качестве антиоксиданта для моторного масла М-8.

В литературных источниках можно часто встретить синтез оснований Манниха циклоалкилфенолов и их использование в качестве антиоксиданта в маслах.

В известных источниках дается информация о синтезе 2-гидрокси-4(5)-метил- и 2-гидрокси-5-(1-метилциклогексил)бензил тетраметилениоксиаминов [1]. Недостаточная растворимость в маслах и низкая термостойкость является недостатком этих антиоксидантов.

Другой источник литературы посвящен синтезу 2-гидрокси-5-(метилциклоалкил)бензил-2,6-диизопропилфениламинов [2], полученных в результате реакций аминотилирования п-метилциклоалкилфенолов с формальдегидом и 2,6-диизопропиламином. В результате при добавлении к моторному маслу М-8 0.5% полученных оснований Манниха при температуре 200°C количество образованного осадка через 20 ч составляет 1.40%, что с точки зрения качества не является эффективным.

Другой патент посвящен синтезу N-[2-гидрокси-3-(метилциклоалкил)-5-гексилбензил]морфолинов [3]. Проблема использования антиоксидантов, которые являются продуктом аминотилирования, заключается в том, что они нестабильны при высоких температурах, распадаются и образовавшиеся радикалы играют роль окислителей.

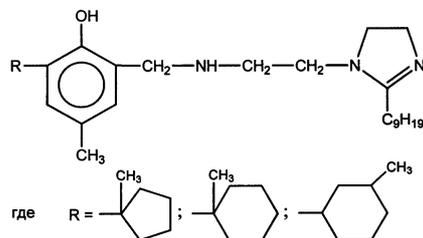
В другой работе [4] упоминается об основаниях Манниха, полученных в результате реакций аминотилирования 2-гидрокси-5-метилциклоалкилацетофенонов с формальдегидом и анилином и их испытаниях в качестве антиоксиданта в моторных маслах. Сложность структурного строения и получение в несколько этапов является недостатком антиоксиданта.

В предлагаемом [5] источнике приводится синтез 2-гидрокси-5-алкилбензиламиноэтилалкилимидазолина в качестве антиоксиданта к моторному маслу, который по химическому строению близок к предложенному изобретению, и взято нами в качестве прототипа.

При добавлении 0.5% этого антиоксиданта к моторному маслу М-8 при температуре 200°C количество образованного осадка после 20-часового окисления составляет 0.72%, а нарастание вязкости составляет 15,24%, что не является эффективным с точки зрения качества по ГОСТ 11063-77.

Поставленная задача решается синтезом на основе промышленного продукта антиоксиданта, содержащего в составе алкилимидазолин, для обеспечения долгосрочной стабильности показателей качества моторного масла М-8 и увеличении ассортимента антиоксидантов, содержащих алкилимидазолин.

Задача изобретения решается синтезом 2-гидрокси-3-(метилциклоалкил)-5-метилбензиламиноэтил-нонилимидазолинов общей формулы



в качестве антиоксидантов к моторному маслу М-8.

Наличие фрагментов циклоалкила и нонилимидазолина в составе структур рекомендуемых антиоксидантов ускоряет их растворимость в маслах и в результате улучшает его показатели качества: при добавлении рекомендуемых нами антиоксидантов к моторному маслу М-8, после 20-часового окисления при температуре 200°C количество осадка составляет 0.34-0.40%, а нарастание вязкости 13.11-14.57%.

Предложенные 2-гидрокси-3-(метилциклоалкил)-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолины, использованные в качестве антиоксиданта для моторного масла М-8, получают известным способом [5].

Для получения циклоалкилимидазолинов в качестве исходного сырья использовали 2-(метилциклоалкил)-4-метилфенолы, формалин и аминоэтилнонилимидазолин. В качестве растворителя применяли бензол, соответствующий стандартам ГОСТ 8448-78.

Используемые при проведении работы 2-(метилциклоалкил)-4-метилфенолы были получены нами и в литературе приведены их физико-химические свойства [6]. Использовали 30%-ный раствор формальдегида. Аминоэтилнонилимидазолин обладает следующими показателями: эмпирическая формула - $C_{14}H_{30}N_3$; средняя м.м. - 240; n_D^{20} 0,9860; ρ_D^{20} 0,1098.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, нагревателем, термометром и капельной воронкой, добавляют в заранее рассчитанном количестве 2 (метилциклоалкил)-4-метилфенол, аминоэтилнонилимидазолин, бензол и нагревают. При температуре 40°C к смеси каплями добавляют формалин. Затем температуру реакционной смеси поднимают до 80°C и при этой температуре перемешивают в течение 2 ч. После окончания реакции смесь переводят в ректификационную колбу, освобождают при атмосферном давлении от воды и растворителя, образованных в результате реакции; основные продукты отделяются перегонкой при низком давлении (5 мм рт. ст.).

После отделения целевых продуктов от реакционной смеси определяют их физико-химические

свойства, методом ИК- и ЯМР-спектроскопии устанавливают их химические структуры.

В нижеследующих опытах описаны способы получения циклоалкилимидазолинов.

Опыт 1. Синтез 2-гидрокси-3-(1-метилциклопентил)-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолина [1].

В колбу помещают 47.5 г 2-(1-метилциклопентил)-4-метилфенола, 60.0 г аминоэтилнонилимидазолина, 47.5 г бензола и нагревают. При температуре 40°C к смеси по каплям добавляют 25.0 г формалина. Затем температуру реакции повышают до 80°C и перемешивают в течение 2 ч при этой температуре. После реакции температуру реакции повышают до 100°C и освобождают смесь от воды и растворителя (бензола), образующегося в результате реакции. Продукт реакции переводят в ректификационную колбу при низком давлении (5 мм рт. ст.), отделяют перегонкой исходное сырье, не вступившее в реакцию, и целевой продукт.

В результате реакции получается 82.4 г целевого продукта, выход которого составляет 74.6% по отношению к взятым исходным компонентам.

Физико-химические показатели и элементный состав синтезированного вещества приведены в табл. 1.

Ниже приведены результаты спектров ИК и ¹H ЯМР 2-гидрокси-3-(1-метилциклопентил)-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолина.

Результаты ИК-спектра: полосы 1506, 1595-1610 см⁻¹ и 3100-3500 см⁻¹ соответствуют ОН-группе. Наблюдается С-Н-валентное смещение циклопентанового кольца 2820, 2845 см⁻¹, а также полосы 1106, 1346 см⁻¹, характеризующие в цикле δ_{СН₂}. Метильная группа характеризуется смещениями 1370 и 1460 см⁻¹. Наблюдается в областях: NH 3050 см⁻¹, C=N 920, 976 см⁻¹, C-N 1094, 1100, 1120, 1300 см⁻¹.

Результаты ¹H ЯМР спектра: синглет в области 1.14 м.д. соответствует группе CH₃, присоединенной к четвертичному атому углерода, мультиплет = 1.78 м.д. пик - насыщенному углеродному кольцу, синглет в области 5-6 м.д. - ОН-группе, δ = 7.8-8.0 м.д. пик соответствует -NH-протону своей области.

Таким образом, интегральные кривые ИК- и ¹H ЯМР-спектров полностью подтверждают химические структуры вещества [1].

Опыт 2. Синтез 2-гидрокси-3-(1-метилциклогексил)-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолина [2].

В колбу помещают 51.0 г 2-(1-метилциклогексил)-4-метилфенола, 60.0 г аминоэтилнонилимидазолина, 51.0 г бензола и нагревают. При температуре 40°C в смесь каплями добавляют 25.0 г формалина. Затем температуру смеси поднимают до 80°C и перемешивают при этой температуре в течение 2 ч. Далее температуру реакции повышают до 100°C и освобождают смесь от воды и растворителя, образованных в результате реакции. Продукт реакции переводят в ректификационную колбу, отделяют перегонкой при низком давлении (5 мм рт. ст.) исходное сырье, не вступившее в реакцию, и целевой продукт.

В результате перегонки продукта реакции получают 90.4 г целевого продукта, что указывает на выход 79.3% по отношению к взятым исходным компонентам.

Интегральные кривые ИК- и ¹H ЯМР-спектров 2-гидрокси-3-(1-метилциклогексил)-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолина соответствуют интегральным кривым вещества, полученного в опыте 1; но полосы поглощения в областях 2920, 2850 см⁻¹ (валентное смещение ОН-группы) и 1440 см⁻¹ (деформационный сдвиг СН-группы) соответствуют циклогексановому гем-замещенному циклу. Большой пик мультиплет в области 1.6 м.д. ¹H ЯМР-спектра соответствует протонам циклогексанового углеводорода (-СН₂-).

Опыт 3. Синтез 2-гидрокси-3-(3-метилциклогексил)-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолина [3].

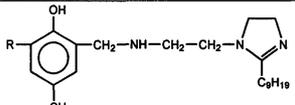
Количество исходных компонентов и условия проведения реакции приведены в опыте 2.

В результате реакции получают 81.7 г целевого продукта, выход которого составляет 71.7%, по отношению к взятым исходным компонентам.

ИК- и ¹H ЯМР-спектры 2-гидрокси-3-(3-метилциклогексил)-5-метилбензиламиноэтилнонилимидазолина соответствует с интегральными кривыми спектра вещества [2].

Физико-химические показатели синтезированных циклоалкилимидазолинов приведены в табл. 1.

Таблица 1

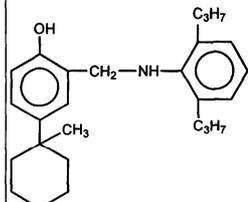
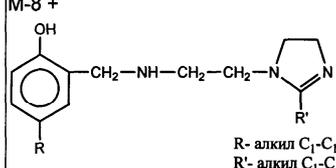
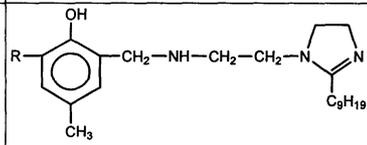
	Темп. кип. °С/5 мм рт.ст.	n_D^{20}	ρ_4^{40}	Моль. масса	Элементный состав			
					Вычислено		Найдено	
					С	Н	С	Н
R =  $C_{28}H_{48}N_3O$	207-215	1.5310	1.086	442	76.0	10.9	75.6	10.4
 $C_{29}H_{50}N_3O$	218-226	1.6534	1.130	456	76.3	11.0	75.8	10.3
 $C_{29}H_{50}N_3O$	214-223	1.5903	1.116	456	76.3	11.0	75.6	10.4

Показатели качества синтезированных 2-гидрокси-3-(метилциклоалкил)-5-метилбензиламиноэтил-нонилимидазолинов оценивали соответственно стандартам ГОСТ 11063-77 по количеству осадка, образующегося после окисления масла при температуре 200°С и нарастанию вязкости в моторном масле М-8. Количество антиоксидантов составляет 0.5%.

Испытания проводили на приборе ДК-НАМИ; была определена кинематическая вязкость образцов в течение 20 ч, до и после окисления, также оценивали эффективность антиоксидантов относительно нарастания вязкости.

Результаты испытаний циклоалкилбензилнонилимидазолинов в качестве антиоксидантов (АО) в моторном масле М-8 приведены в табл. 2.

Таблица 2

П/п	Названия	Осадок, %	Вязкость, мм ² /сек, при t 100°С		Δv, %
			испытание		
			до	после	
1.	Моторное масло М-8 (без добавления АО)	4.47	7.95	9.23	16.10
2.	М-8 + АКІ-21 (известный)	1.36	7.97	9.24	15.93
3.	М-8 + 	1.33	7.90	9.13	15.57
4.	М-8 +  R- алкил C ₁ -C ₁₂ R'- алкил C ₁ -C ₁₈ (прототип)	0.72	7.98	9.20	15.29
5.	 где R=   	0.40	7.96	9.12	14.57
		0.34	7.93	8.97	13.11
		0.38	7.95	9.06	13.96

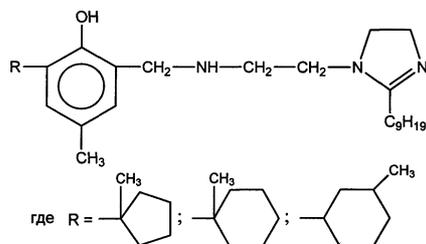
Из табл. 2 видно, что циклоалкилбензилонимидазолины по сравнению с другими промышленными антиоксидантами, такими как АКИ-21 и 2-гидрокси-5-алкилбензиламиноэтилалкилимидазолином, при температуре 200°C после 20-часового окисления дают небольшое (0.34-0.40%) осаждение, нарастающее вязкости составляет 13.11-14.57%. Отсюда ясно, что 2-гидрокси-3-(метилциклоалкил)-5-метилбензиламиноэтилониимидазолины могут быть использованы в качестве антиоксиданта для моторного масла М-8.

Список использованной литературы.

1. Patent (AZ) i20100071, 2010.
2. Patent (AZ) i20110057, 2011.
3. Patent (AZ) i20140027, 2014.
4. Расулов Ч.К., Чалышкан М.М., Багирзаде Р.З. Синтез 2-гидрокси-3-фениламинометил-5-метилциклоалкилацетофенонов - антиоксидантов для моторных масел// Журнал прикл. химии, 2015, т. 88, вып. 6, с. 855-858.
5. Мамедбейли Э.Г., Джафаров И.А., Рагимова С.К. Реакция Манниха в синтезе биологически активных веществ// Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, т. 17, № 2 (62), с. 139-165.
6. Rasulov Ch.K., Mekhtizade R.A., Aghamaliyev Z.Z., Abasov S.I. Cycloalkylation of para-cresol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorous-containing zeolite// Processes of petrochemistry and oil refining, 2017, Vol. 18, № 1, p. 80-87.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Применение 2-гидрокси-3-(метилциклоалкил)-5-метилбензиламиноэтилониимидазолина общей формулы



в качестве антиоксиданта моторного масла М-8.

