

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036896**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.01.13

(21) Номер заявки
201900341

(22) Дата подачи заявки
2019.05.22

(51) Int. Cl. **C07F 9/141** (2006.01)
C07F 9/145 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 5/526 (2006.01)

(54) **ТРИ[МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 4(ЦИКЛОГЕКСАН- И 4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ)ОКСИФЕНИЛ]ФОСФИТЫ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМО- И ФОТОСТАБИЛИЗАТОРОВ К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ**

(31) **a20180070**

(32) **2018.05.24**

(33) **AZ**

(43) **2020.02.29**

(96) **2019/020 (AZ) 2019.05.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАДЕМИКА Ю.
МАМЕДАЛИЕВА, НАН
АЗЕРБАЙДЖАНА (AZ)**

(56) Ахмедбекова С.Ф. и др. Синтез три[пара-(циклогексил)фенил]фосфита и исследование его в качестве светостабилизатора нефтепродуктов. Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку. Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, №3, стр. 28-33, весь документ
US-A-2220845
US-B1-6444836
US-A-3644536

(72) Изобретатель:
**Аббасов Вагиф Мехеррем оглы,
Мамедов Али Панах оглы, Расулов
Чингиз Княз оглы, Салманова
Чимназ Гафар кызы, Ахмедбекова
Саида Фуад кызы, Нагиева Мехрибан
Видади кызы, Дадашова Нармин
Расим кызы (AZ)**

(57) Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно - к синтезу эфирсодержащих циклоалкилфенилфосфитов и применению их в качестве фото- и термостабилизаторов к дизельному топливу. Поставленная задача в изобретении заключается в синтезе новых стабилизаторов, отвечающих требованиям показателей качества по ТУ AZ 3536601.243-2015, и в расширении их ассортимента. Карбонильная группа в структуре предлагаемых эфирсодержащих фосфитов ускоряет их растворимость в топливе и в то же время увеличивает способность к рекомбинации пероксид радикалов. По этой причине эффективность действия предлагаемых стабилизаторов во много раз увеличивается и составляет 9.868-12.597.

B1**036896****036896****B1**

Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно - к синтезу эфирсодержащих циклоалкилфенолов, и применению их в качестве фото- и термостабилизаторов к дизельному топливу.

Из литературных источников известен синтез фенилфосфитов, полученных на основе метил-, трет-бутил-, трет-октил-, циклогексил-, метил-циклогесилфенолов, и применение их в качестве антиоксидантов к маслам и топливам.

В известном источнике [1] сообщается о проведении реакции фосфитирования паранонилфенола треххлористым фосфором в присутствии растворителя. Получение нонифенилфосфита проводилось при температуре 105°C в течении 2 ч. Полученный в результате реакции нонилфосфит плохо растворяется в топливе, не стабилен при высоких температурах.

В другом источнике [2] сообщается о получении три(параалкилфенил)фосфита в результате реакции фосфитирования параалкилфенола, полученного на основе диизобутилена, треххлористым фосфором. При добавлении этого фосфита в дизельное топливо в качестве стабилизатора топливо проявляет стабильность до 120°C.

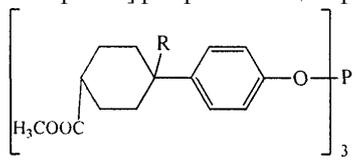
Другой патент [3] посвящен реакции фосфитирования пара-(циклогексен-3-ил-этил)фенола, полученного взаимодействием фенола с 3-винилциклогексеном, треххлористым фосфором. Полученный в результате фосфит плохо растворяется в дизельном топливе, по этой причине количество осадка, образующегося в топливе, возрастает.

В другом литературном источнике [4] сообщается о получении три(параарилалкилфенил)фосфита в результате реакции фосфитирования параарилалкилфенола, полученного реакцией алкилирования фенола жидкими продуктами пиролиза фракции 130-190°C, треххлористым фосфором. Основным недостатком фосфита является содержание в его составе других примесей, это приводит к проблемам во время использования целевого продукта, снижает его качественные показатели.

В другом, близком к предлагаемому изобретению, источнике [5] приводится синтез три[пара-(циклогексил)фенил]фосфита, применяемого в качестве стабилизатора к дизельному топливу. При добавлении этого фосфита к дизельному топливу в количестве 0.5% при температурах 167 и 216°C эффективность стабилизатора составляет 1.632.

Поставленная задача в изобретении состоит в синтезе новых стабилизаторов, отвечающих требованиям показателей качества по ТУ AZ 3536601.243-2015, и расширении их ассортимента.

Поставленная задача в изобретении решается синтезом три[4(метилового эфира циклогексан- и 4-метилциклогесанкарбоновых кислот)оксифенил]фосфитов общей формулы



где R= -H; -CH₃,

и применением в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу.

В отличие от существующих фосфитов присутствие в составе предлагаемых фосфитов -COOCH₃ группы, ускоряет их растворимость в топливе и в то же время увеличивает способность пероксид радикалов к рекомбинации. По этой причине эффективность влияния представленных стабилизаторов значительно возрастает и составляет 12.597.

Предложенные в изобретении стабилизаторы к дизельному топливу - синтезированные соединения - три[4(метилового эфира циклогексан- и 4-метилциклогесанкарбоновых кислот)оксифенил]фосфиты получают по известному описанному ниже методу [5].

Метилвые эфиры 4-гидроксициклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот впервые были получены нами [6, 7]. В качестве другого сырья был использован треххлористый фосфор - PCl₃ (ТУ 2152-38005763441-2002), а в качестве растворителя - толуол (ГОСТ 5789-78).

Синтез соединений проводился следующим образом:

В четырехгорлую колбу помещали в рассчитанном количестве метилвые эфиры 4-гидроксициклогексан- или 4-метилциклогексанкарбоновой кислоты, растворитель (толуол), затем смесь нагревали. При достижении температуры смеси 40°C в течение 45 мин по каплям в колбу добавляли треххлористый фосфор. Для вывода, полученного в результате реакции HCl, в реакционную колбу непрерывно подают азот. В это время выделенный HCl улавливали щелочным раствором NaOH.

После окончания добавления треххлористого фосфора температуру реакции поднимают до 80-100°C при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Затем увеличением температуры реакции до 120°C избавляются от взятого растворителя. Остаток переносят в колбу Кляйзена и подвергают ректификации. После выделения из смеси целевых продуктов определяют их физико-химические показатели, а структуры определяют методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопией.

Опыт 1.

Синтез три[4(метилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты)оксифенил]фосфита [I]

В колбу загружают 70.2 г метилового эфира 4-гидроксициклогексанкарбоновой кислоты, 50 г

толуола, затем смесь нагревают. При 40°C к смеси по каплям добавляют треххлористый фосфор. По окончании добавления треххлористого фосфора температуру поднимают до 80°C при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Для вывода образовавшегося в ходе реакции HCl в смесь непрерывно подают азот. Нагревая смесь до 120°C избавляются от взятого в качестве растворителя толуола. Остаток реакции помещают в ректификационную колбу и перегоняют, определяют физико-химические характеристики полученного целевого продукта.

В результате реакции получается 60.4 г сиропоподобного целевого продукта, что составляет 82.7%-ный выход по взятым исходным компонентам.

Физико-химические показатели и элементный состав соединений приводятся в табл. 1.

Ниже приведены результаты анализа ИК- и ¹H ЯМР-спектров соединения.

Результаты ИК-спектроскопии:

Синглетные колебания С=С связи бензольного кольца - 1603 см⁻¹; СН₂-циклогексана - 1480-1460 см⁻¹; деформационные колебания п-замещенного ароматического ядра - 825 см⁻¹; валентные колебания Р-О-С связи в области поглощения 1174 и 1234 см⁻¹; С=О связь - 1703 см⁻¹; С-Н связи СН₂-группы циклогексанового кольца - 962, 1037 см⁻¹; 1512 см⁻¹ соответствует бензольному кольцу.

Результаты ¹H ЯМР-спектроскопии:

Протоны метильной группы соответствующие δ = 1.3 м.д. синглет; относящийся к протону бензольного ядра δ = 1.35-1.7 м.д. синглет, с характером мультиплета; соответствующий протону ароматического ядра в полосе δ = 6.95 м.д. спиновая система.

Опыт 2.

Синтез три[4(метилового эфира 4-метилциклогексанкарбоновой кислоты)оксифенил]фосфита [II]

Опыт проводился в соответствии с вышеуказанной методике, при температуре реакции 100°C и количестве взятого эфира 74.4 г.

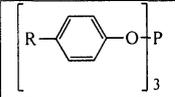
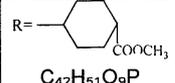
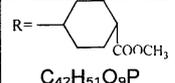
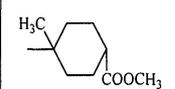
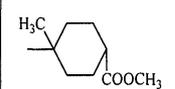
В результате было получено 66.1 г целевого продукта, что составляет 85.0% выхода.

ИК и интегральные кривые ¹H ЯМР-спектров вещества [II] соответствуют кривым вещества [I].

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

Синтезированные фосфиты [I] и [II] были испытаны в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу (ДТ) по ТУ AZ 3536601.243-2015. Термо- и фототермоокислительную стабильности ДТ, к которому были добавлены стабилизаторы, определены более чувствительным экспрессным и методом хемилюминесценцией (ХЛ).

Таблица 1

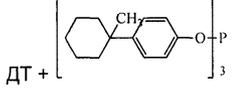
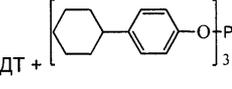
	Т _{кип.} °С/5мм. рт.ст.	η _D ²⁰	ρ ₄ ⁴⁰	М.м.	Вычислено, %		
					Найдено, %		
					С	Н	Р
 R =  C ₄₂ H ₅₁ O ₉ P	321-327	1.5817	0.0913	730	<u>69.0</u> 68.4	<u>7.0</u> 6.6	<u>4.2</u> 3.8
 H ₃ C  C ₄₅ H ₅₇ O ₉ P	328-332	1.5906	0.1750	772	<u>70.0</u> 69.5	<u>7.4</u> 6.9	<u>4.0</u> 3.7

Исследования термохемилюминесценции ТХЛ и фототермохемилюминесценции (ФТХЛ) проводили с использованием приставки диффузного отражения к спектрофотометру с эллиптическим зеркалом. В одном фокусе аппарата находился образец, в другом - катод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-39А). Образцы (толщиной 0.1-1 мм, диаметром 20 мм) находились в специальном невакуумированном криостате, позволяющем проводить измерения в интервале -196-250°C. Свечение образцов регистрировали с помощью ФЭУ-39А, усилителя постоянного тока и электронного потенциометра (КСП-4).

Фотооблучение образцов проводили неразложенным светом ртутной лампы (ПРК-2). В этом случае использовался светофильтр БС-4, со светом, близким по спектральному составу к солнечному излучению.

В табл. 2 приведены показатели ДТ после добавления стабилизатора (СТ).

Таблица 2

Стабилизаторы	Эффективность влияния СТ	
	ТХЛ	ФТХЛ
ДТ (без добавления СТ)	-	-
ДТ +  (известн.)	2.064	1.037
ДТ +  (прототип)	2.632	1.354
ДТ + фосфит- I	12.597	3.406
ДТ + фосфит- II	9.868	2.737

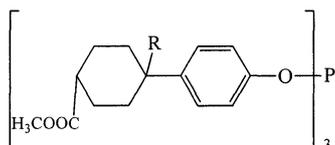
Как видно из табл. 2, при применении известного и предлагаемого к качеству прототипа фосфитов в качестве стабилизаторов в дизельное топливо при термо- и фототермохемилюминесценции эффективность влияния составляет соответственно 2.0664-2.6320 и 1.0370-1.3540. Из таблицы видно, что эффективность влияния предложенных стабилизаторов по ТХЛ ~ в 3 раза больше чем эффективность известных фосфитов. Таким образом, синтезированные эфирсодержащие фосфиты могут быть использованы в качестве термо-, фото- и фототермостабилизаторов к дизельному топливу.

Литература

1. Химические добавки к полимерам, М: Химия, 1981, с. 74
2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с. 263
3. Мирзоев В.Г. Синтез п-(циклогексен-3-ил-этил)фенола и некоторые особенности реакции фосфитирования его с треххлористым фосфором // Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, №7, с. 24-28
4. Меджидов Э.А., Азимова Р.К., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. Некоторые особенности реакции взаимодействия пара-(арилалкил)фенола с треххлористым фосфором // Химическая промышленность, 2014, т.91, №6, с. 281-284
5. Заявка на изобретение а 20160040, "Решение" о публикации 12.12.2017
6. Авт.св. № 738301 (СССР), 1980
7. Нагиева М.В., Назаров И.Г., Расулов Ч.К. Синтез метиловых эфиров 4-гидроксифенил циклогексан карбоновых кислот /III Межд. научн. конф., г. Баку, 2015, с. 253-254

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Три[метиловые эфиры 4(циклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот)оксифенил]фосфиты общей формулы



где R= -H; -CH₃

в качестве термо- и фотостабилизаторов к дизельному топливу.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2