

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(43) Дата международной публикации
01 августа 2013 (01.08.2013)

WIPO | РСТ

(10) Номер международной публикации
WO 2013/112069 A1

(51) Международная патентная классификация:
C10L 1/10 (2006.01) *C10L 1/223* (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01) *C10L 10/10* (2006.01)

(74) Агент: ЗУЙКОВ, Сергей Анатольевич (ZUYKOV,
Sergey Anatolievich); а/я 165, Москва, 129110, Moscow
(RU).

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU2012/000118

(22) Дата международной подачи:
21 февраля 2012 (21.02.2012)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2012102471 25 января 2012 (25.01.2012) RU

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US):
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ИФОХИМ" (ZAKRITOYE AKTSIONERNOE OB-
SHESTVO "IFOHIM") [RU/RU]; ул. Профсоюзная,
65/1-2-2, Москва, 117997, Moscow (RU).

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для US): ФРОЛОВ,
Александр Юрьевич (FROLOV, Alexander Yur-
ievich) [RU/RU]; ул. Кошкина, 12/3-580, Москва,
115409, Moscow (RU). ИВАНОВ, Юрий
Александрович (IVANOV, Yuriy Alexandrovich)
[RU/RU]; ул. Большая Черкизовская, 6-1-50, Москва,
107061, Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

(54) Title: N-MONOMETHYL-SUBSTITUTED ANILINES AS COMPONENTS INCREASING THE OXIDATION RESIST-
ANCE OF PETROL

(54) Название изобретения : N-МОНОМЕТИЛЗАМЕЩЁННЫЕ АНИЛИНЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ,
ПОВЫШАЮЩИХ СТОЙКОСТЬ БЕНЗИНОВ К ОКИСЛЕНИЮ

(57) Abstract: The invention relates to the use of N-monomethyl-4-methoxyaniline, N-monomethyl-4-ethoxyaniline and
N-monomethylaniline or mixtures thereof as antioxidant additives for motor fuels and can be used for improving the op-
erational characteristics thereof. The invention also relates to fuel compositions containing the compounds mentioned.

(57) Реферат: Изобретение относится к применению N-монометил-4- метоксианилина, N-монометил-4-
этоксанилина и N- монометиланилина или их смесей в качестве антиокислительных добавок для моторных
топлив и может использоваться для улучшения их эксплуатационных характеристик. Изобретение так же
относится к топливным композициям, содержащие указанные соединения.



WO 2013/112069 A1

**N-монометилзамещённые анилины в качестве компонентов,
повышающих стойкость бензинов к окислению.**

Изобретение принадлежит к области химии и химической технологии, связанной с использованием соединений в качестве добавок, предотвращающих стабилизируемые ими объекты от окисления и может применяться для стабилизации моторных топлив.

Изобретение относится к разделу химии, а именно к антиокислительным присадкам для бензинов и может использоваться для улучшения их эксплуатационных характеристик.

Углеводородные горючие получаемые, в основном, из нефти, газа подвержены окислению по известному, классическому механизму окисления присущему большинству углеводородных соединений, входящих в состав моторных топлив с определённой кинетикой протекания окислительного процесса [п. 1-7 Списка литературы]. Начальными продуктами окисления углеводородов являются гидропероксиды, которые малостабильны и подвержены дальнейшим превращениям по различным направлениям, что зависит от окисляемого углеводорода и условий окислительного процесса. При этом скорость окисления углеводородов зависит от их

молекулярной массы и строения. Причём, чем больше молекулярная масса углеводорода, тем больше скорость его окисления.

При окислении бензинов, которые являются смесью углеводородов различных классов с разной молекулярной массой, первичные продукты окисления которых могут вступать в реакции между собой. Это приводит к большому образованию различных кислородосодержащих соединений, которые могут оказывать существенное влияние на скорость и направление окисления друг друга. Причём, в присутствии непредельных углеводородов могут окисляться углеводороды, которые в чистом виде не окисляются, а наличие в углеводородной смеси диеновых и алкилароматических углеводородов с двойной связью в боковой цепи, делает практически любую смесь углеводородов способной к окислению кислородом воздуха и при обычных температурах.

При окислении бензинов в них образуются высокомолекулярные смолистые соединения в результате окислительной полимеризации и окислительной конденсации первичных продуктов окисления при участии безуглеродных примесей как кислородосодержащих, так и серосодержащих

соединений. Поэтому химическая стабильность бензинов зависит так же и от присутствия в бензинах таких соединений.

Кислородосодержащие соединения, попадающие в бензин из нефти или образовавшиеся в процессе её переработки, способствуют его окислению, снижая тем самым его химическую стабильность, аналогично действуют и серосодержащие (сернистые) соединения, поэтому эти соединения предварительно удаляют из перерабатываемого сырья. Исходя из этого, химическая стабильность современных бензинов зависит, в основном, от их углеводородного состава и вводимых в бензины присадок различного функционального назначения.

Известно, что топлива, получаемые на базе бензина термического крекинга, могут применяться только при добавлении в них специальных противоокислительных присадок [п. 8 Списка литературы].

Известно, что гарантийный срок хранения автомобильных бензинов на нефтебазах составляет в средних климатических зонах не менее пяти лет [п. 9 Списка литературы].

Наиболее эффективными и широко применяемыми противоокислительными присадками являются алкилфенолы и

соединения аминного типа [п. 10 Списка литературы]. Известно также, что при введении в бензины противоокислительных присадок значительно снижается смолообразование в бензине. Использование противоокислительных присадок практически полностью решает проблему повышения химической стабильности бензинов, получаемых термическим и каталитическим крекингом.

Известно, что потемнение бензинов в процессе их длительного хранения в первую очередь вызвано окислением сероорганических соединений, а не образованием накапливающихся высокомолекулярных продуктов окисления углеводородов, которые, как правило, не имеют интенсивной окраски [п. 11,12 Списка литературы].

Известно, что независимо от состава бензинов скорость их окисления при хранении возрастает в 1,33 раза при увеличении температуры на 10°C [п. 13 Списка литературы]. Другим важным фактором в процессе окисления бензинов является присутствие тяжёлых металлов в основном, меди и железа, которые катализируют этот процесс. Причём, даже незначительное их присутствие ускоряет образование пероксидов, поэтому поиск новых антиоксидантов весьма актуален. Так в патенте US № 7470292 от 30.12.2008

описывается антиоксидант состоящий из N,N-ди-фтор-бутил-парафенилендиамина и основания Манниха, получаемого реакцией между пара-нонилфенолом, с 4-алкиламином и альдегидом, в соотношении 1:3. Однако применяемые в настоящее время антиоксиданты для бензинов не всегда решают поставленные задачи, поэтому создание присадок, обладающих многофункциональными (универсальными) свойствами имеет большую перспективу.

Известно, что для эффективного использования бензина в двигателях внутреннего сгорания, он должен обладать соответствующими свойствами, что обеспечивается добавлением к нему ряда присадок, каждая из которых несёт определённое функциональное назначение. Процентное содержание присадок в бензинах незначительное, однако, исходя из роста объёмов производства и потребления бензинов, потребности в присадках постоянно растут. Как правило, существующие присадки имеют одно функциональное назначение и требуют создания отдельных производств, что связано с большими трудовыми и финансовыми затратами. Поэтому создание присадок, обладающих многофункциональными свойствами, является весьма актуальным и экономически выгодным решением.

Технической задачей изобретения является разработка и создание универсальных присадок для бензинов, обладающих комплексными свойствами, что позволит использовать только одну присадку одновременно по нескольким функциональным назначениям.

Техническим результатом изобретения является использование предложенных нами октаноповышающих присадок из класса N-монометил-4-алкоксизамещённых анилинов [Пат. 2 309 944, Российская Федерация, МПК C07C217/82, C07C235/24, C10L1/223, C10L1/224. Производные пара-метоксианилинов, повышающих стойкость углеводородных топлив к детонации, и топливная композиция (варианты) /Иванов Ю.А., Фролов А.Ю. и др. - № 2006111933/04, заявл. 12.04.2006, опубл. 10.11.2007 года, Бюл.№ 31.; Пат. 2 309 943, Российская Федерация, МПК C07C217/82, C07C235/24, C10L1/223, C10L1/224. Применение производных пара-этоксанилинов, повышающих стойкость углеводородных топлив к детонации, и топливная композиция (варианты) /Иванов Ю.А., Фролов А.Ю. и др. - № 2006108236/04, заявл. 16.03.2006, опубл. 10.11.2007 года, Бюл.№31.] в качестве антиокислительной защиты бензинов.

Технический результат достигается применением октаноповышающих присадок из класса N-монометилзамещённых анилинов, а именно N-монометил-4-метоксианилина и/или N-монометил-4-этоксианилина, являющихся простыми смешанными эфирами, и/или N-монометиланилина для защиты бензина от окисления.

Известно, что ароматические амины и фенолы, с полностью экранированными имино и фенольными группами являются высокоэффективными антиоксидантами. В то же время, не экранированные или слабо экранированные как фенолы, так и имины, как правило, не проявляют антиокислительной активности. Однако, предложенные нами в качестве антиоксидантов для бензинов N-монометилзамещённые анилины слабо экранированные метильными группами, показали хорошую антиокислительную активность при стабилизации бензинов от окисления, что является новым, неизвестным и неочевидным.

Предложенные нами N-монометил-4-алкоксизамещённые анилины, являющиеся простыми смешанными эфирами, эффективно повышают стойкость бензинов к окислению, поэтому они, в данных обстоятельствах, определяются как эффективные антиоксиданты.

Причём, большинство веществ с хорошо выраженными антиокислительными свойствами, как правило, малотоксичны. Кроме того, предложенные нами соединения, могут способствовать значительному количественному снижению (уменьшению) образования полимерных, смолообразных и других продуктов окисления бензинов, откладывающихся на различных деталях двигателей внутреннего сгорания, особенно на нагреваемых. В тоже время, содержащиеся в их молекулах эфирные группы, включающие в себя кислород, способный обеспечить эффективность и полноту сгорания бензинов и тем самым сократить образование токсичных веществ, выделяющихся в окружающую среду в составе выхлопных газов. Таким образом, использование предложенных нами N-монометил-4-алкоксизамещённых анилинов в качестве компонентов бензинов, будет способствовать значительному повышению качества бензинов, а соответственно и увеличению продолжительности срока эксплуатации двигателей внутреннего сгорания и улучшению экологического состояния окружающей среды.

Изобретение подтверждается следующими результатами испытаний.

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ Р ЕН ИСО 7536-2007, ASTM D-525/IP. Определение окислительной стабильности. Метод индукционного периода.

Сущность метода испытания заключается в определении времени, в течение которого испытуемый бензин, находящийся в среде кислорода под давлением 700 кПа и при температуре 100°C, не подвергается окислению.

Результаты испытаний

Наименование компонента бензина	Наименование присадки	Индукционный период, мин.											
		Концентрация присадки, % масс.											
		0	0,005	0,01	0,0	0,025	0,04	0,1	0,2	0,3	0,3	5	3,0
Товарный бензин АИ 92	-	900											
Товарный бензин АИ 92	N-монометил-4-метоксианилин												> 3000
Товарный бензин АИ 92	N-монометил-4-этоксанилин												> 3000
Полимер бензин	-	645											
Полимер бензин	N-монометил-4-метоксианилин												> 3000
Полимер бензин	N-монометил-4-этоксанилин												> 3000
Бензин Каталитического Крекинга (БКК)	-	215											
-	N-монометил-4-метоксианилин			320									
-	N-монометил-4-этоксанилин			322									
-	N-монометил-4-метоксианилин				380								
-	N-монометил-4-этоксанилин				438								
-	N-монометил-4-метоксианилин					406							
-	N-монометил-4-метоксианилин												> 3000
-	N-монометиланилин			222									
-	N-монометиланилин				226								
-	N-монометиланилин					237							
-	N-монометиланилин							271					
-	N-монометиланилин								325				
-	N-монометиланилин									378			
-	N-монометиланилин										407		
-	Ионол		476										
-	Ионол			> 900									

Аналогичные результаты были получены на бензиновых фракциях бензина термического крекинга (БТК), бензина коксования (БК).

При сопоставлении результатов антиокислительной активности предложенных нами в качестве защиты бензинов от окисления N-монометиланилина и его 4-алкоксизамещённых производных в которых иминогруппы одинаково слабо экранированы метильным заместителем, однако в 4-алкоксизамещённых производных алкоксигруппы, находящиеся в положении 4 и являющиеся электронодонорными группами, облегчают образование аминильных радикалов и одновременно экранируют четвёртое положение, тем самым затрудняют возникновение неустойчивых резонансных структур, что придаёт N-монометил-4-алкоксизамещённым производным более устойчивое и стабильное состояние при образовании аминильного радикала, чем и объясняется их высокая антиокислительная эффективность в сравнении с N-монометиланилином. Причём у N-монометил-4-этоксанилина антиокислительная активность несколько выше по сравнению с N-монометил-4-метоксанилином, по-видимому из-за более эффективного экранирования четвертого положения и

электронодонорного взаимодействия с монометилзамещённой иминогруппой.

На основании теоретических представлений и полученных экспериментальных данных по антиокислительной эффективности N-монометиланилина, N-монометил-4-метоксианилина и N-монометил-4-этоксианилина в бензинах следует, что N-монометил-4-алкоксизамещённые анилины, являющиеся простыми смешанными эфирами, по антиокислительной эффективности значительно превосходят N-монометиланилин. В связи с этим, N-монометиланилин не представляет интереса для его применения в качестве антиоксиданта для бензинов и не включён отдельно в формулу изобретения, а только как компонент в сочетании с предложенными нами N-монометил-4-алкоксизамещёнными анилинами.

Список литературы

1. Бах А. Н. Журнал Русского физико-химического общества, 29, 373/1897/.
2. Engler G., Ber., 80, 660 /1897/.
3. Семёнов Н. Н. Цепные реакции. - М.: Госхимтеоретиздат, 1934.

4. Семёнов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. - М.: АН СССР, 1958.
5. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. - М.: Гостоптехиздат, 1949.
6. Эмануэль Н. М. и др. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. - М.: Наука, 1965.
7. Черножуков Н. И., Крейн С. Э. Окисляемость минеральных масел. - М.: Гостоптехиздат, 1955.
8. Энглин Б. А. Калантайн Е. Н. Химия и технология топлива. - 1956. - №3. - С.21-31.
9. Малышева И. В. и др. Химия и технология топлив и масел. - 1979. - №7. - С.18-10. Гуреев А. А. Применение автомобильных бензинов. - М.: Химия, 1972. - 368с.
11. Лукьяница В. Г. Сб. Итоги науки. Химия нефти и газа. - Вып. 2. - М.: АН СССР, 1958. - С. 130.
12. Караулова Е.Н. Сб. Итоги науки. Химия нефти и газа.-Вып.2.-М.: АН СССР, 1958.-С. 130.

13. Большаков Г. Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов. - Л.: Недра, 1974.-320 с.

Формула изобретения

1. Применение N-монометил-4-метоксианилина и/или N-монометил-4-этоксианилина как компонентов для защиты бензинов от окисления.
2. Топливная композиция, содержащая в качестве антиокислительной добавки вещества по п.1 в количестве 0,001-3мас. %.
3. Топливная композиция, содержащая в качестве антиокислительной присадки вещества по п.1 и/или N-монометиланилин в количестве 0,001-3мас. %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2012/000118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L 1/10 (2006.01); C10L 1/18 (2006.01); C10L 1/223 (2006.01); C10L 10/10 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10L 1/00, 1/10, 1/14, 1/16, 1/18, 1/22, 1/223, 10/00, 10/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PatSearch, Esp@cenet, RUPAT, EAPATIS, DWPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/076759 A1 (SHELL OIL COMPANY et al.) 26.06.2008, the claims, the abstract, p. 1, lines 4-6, p. 2, lines 8-30, p. 3, lines 1-27, p. 5, lines 11-30, p. 6, lines 4-14	1-3
X	EP 2014643 A1 (OBSHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOSTIU INOXIM et al.) 14.01.2009, paragraphs [0001], [0024], [0025], [0026], [0027], [0032], points 3, 4 of the claims	1-3
X	Masla i smazki. Oktanopovyshajuschaya prisadka k benzinam – monometilanilin (n-metilanilin), 07.09.2007 [on-line] [Found 2012-10-15] Found from Internet: < URL: http://oiling.ru/novosti/oktanopovyshayushaya-prisadka-k-benzinam-monometilanilin... >	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2012 (28.09.2012)

Date of mailing of the international search report

01 November 2012 (01.11.2012)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2012/000118

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ		<i>C10L 1/10 (2006.01)</i> <i>C10L 1/18 (2006.01)</i> <i>C10L 1/223 (2006.01)</i> <i>C10L 10/10 (2006.01)</i>
Согласно Международной патентной классификации МПК		
B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА		
Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)		
C10L 1/00, 1/10, 1/14, 1/16, 1/18, 1/22, 1/223, 10/00, 10/10		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)		
PatSearch, Esp@cenet, RUPAT, EAPATIS, DWPI		
C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	WO 2008/076759 A1 (SHELL OIL COMPANY et al.) 26.06.2008, формула, реферат, с. 1, строки 4-6, с. 2, строки 8-30, с. 3, строки 1-27, с. 5, строки 11-30, с. 6, строки 4-14	1-3
X	EP 2014643 A1 (OBSHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOSTIU INOXIM et al.) 14.01.2009, параграфы [0001], [0024], [0025], [0026], [0027], [0032], п.п. 3,4 формулы	1-3
X	Масла и смазки. Октаноповышающая присадка к бензинам – монометиланилин (n-метиланилин), 07.09.2007 [он-лайн] [Найдено 2012-10-15] Найдено из Интернет: < URL: http://oiling.ru/novosti/oktanopovyshayushhaya-prisadka-k-benzinam-monometilanilin... >	1-3
☐ последующие документы указаны в продолжении графы C. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* “А” “Е” “L” “О” “Р”	Особые категории ссылочных документов: документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение “Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности “У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста “&” документ, являющийся патентом-аналогом
Дата действительного завершения международного поиска		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске
28 сентября 2012 (28.09.2012)		01 ноября 2012 (01.11.2012)
Наименование и адрес ISA/RU: ФИПС, РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30-1 Факс: (499) 243-33-37		Уполномоченное лицо: Е. Ветрова Телефон № (495) 531-64-81